

## Spray Pyrolysis Yöntemiyle Üretilen $\text{In}_2\text{O}_3$ Filmlerinin Yapısal ve Optik Özellikleri

Evren TURAN\*<sup>1</sup>, Esra ZEYBEKOĞLU<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 26470, Eskişehir

<sup>2</sup>Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 28200, Giresun

(Alınış / Received: 08.07.2016, Kabul / Accepted: 10.11.2016,  
Online Yayınlanma / Published Online: 02.05.2017)

**Anahtar Kelimeler**  
İndiyum Oksit,  
Spray Pyrolysis,  
Envelope  
Yöntemi,  
Dielektrik Sabitler

**Özet:** Geçirgen iletken oksitlerden biri olan indiyum oksit ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) yarıiletken filmleri spray pyrolysis yöntemiyle 300, 350 ve 400 °C taban sıcaklıklarında cam tabanlar üzerine elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, numunelerin cisim merkezli kübik  $\text{In}_2\text{O}_3$  kristal yapısına sahip olduğu ve taban sıcaklığı artışının filmlerin yapısal özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden, elde edilen filmlerin yüzeye iyi tutunduğu, homojen bir dağılım sergilediği ve taneli bir yapılanmanın olduğu saptanmıştır. Geçirgenlik ölçümlerinden numunelerin direkt bant geçişine sahip olduğu ve bant aralığı değerlerinin 3,38 - 3,67 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir. Numunelerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı dalgaboyunun fonksiyonu olarak yansıma spektrumundan envelope yöntemi yardımıyla incelenmiştir.  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerinin dielektrik sabitleri ( $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_\infty$ ), plazma frekansı  $\omega_p$  ve taşıyıcı yoğunluğu  $N_{opt}$  gibi optik parametreleri de belirlenmiştir.

## Structural and Optical Properties of $\text{In}_2\text{O}_3$ Films Produced by Spray Pyrolysis Technique

**Keywords**  
Indium oxide,  
Spray pyrolysis,  
Envelope method,  
Dielectric  
constants

**Abstract:** Indium oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) semiconducting films, as one of important transparent conducting oxides, have been produced by spray pyrolysis technique on glass substrates at 300, 350 and 400 °C substrate temperatures. X-ray diffraction studies showed that the samples have body centered cubic  $\text{In}_2\text{O}_3$  structure and the increasing of substrate temperature improves the structural properties of the films. From field emission scanning electron microscopy results, the films adhered well to the substrates and show a homogeneous distribution with layers of fine grains. The samples have exhibited direct transition with the band gap values lying in the range between 3.38 - 3.67 eV using transmittance measurements. The refractive index and extinction coefficient as a function of wavelength for the samples were investigated from reflectance spectrum by applying the envelope method in the strongly absorbing regime. The optical parameters of the  $\text{In}_2\text{O}_3$

films, such as dielectric constants ( $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$  and  $\epsilon_\infty$ ), plasma frequency,  $\omega_p$ , and carrier concentration,  $N_{opt}$ , were also evaluated.

\*Sorumlu yazar: earabaci@anadolu.edu.tr

## 1. Giriş

Teknolojik uygulamalarda yarıiletkenlerin önemi oldukça büyüktür. Elektronikte ve bilgisayar bilimindeki ilerlemeler yarıiletkenlerin özelliklerinin araştırılması ile mümkün olmuştur ve böylece teknolojik gelişmeler hız kazanmıştır. Yarıiletkenlerin bir sınıfı olan geçirgen iletken oksitler (transparent conducting oxide, TCO), iletkenliklerinin yüksek ve görünür ışığa karşı geçirgenliklerinin oldukça iyi olması gibi karakteristik özellikleri nedeniyle bilimsel ve teknolojik alanlarda ilgi çeken malzemelerdir. İndiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) geçirgen iletken oksitler arasında önemli bir yere sahiptir.

III-VI grup yarıiletken bileşiklerinden olan In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yaklaşık olarak 3,7 eV direkt ve 2,6 eV indirekt bant aralığına sahip bir yarıiletkendir [1]. Geniş bant aralığına sahip olması bu yarıiletkeni görünür bölgede transparan özellik gösteren bir malzeme olarak uygun hale getirir. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmleri, n-tipi iletkenlik gösterir ve öz direnç değeri 10<sup>-3</sup> Ω cm mertebesinde [2,3]. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmleri cisim merkezli kübik (bcc) and rombohedral olmak üzere iki kararlı yapıda kristalize olur [4-6]. Bununla birlikte, literatürde yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınç altında kararlı olmayan corundum yapısına sahip hegzagonal In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristal yapı çalışmaları yer almaktadır [7-9].

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmleri ısı buharlaştırma [10], RF magnetron saçtırma [11], pulsed lazer büyütme [12], kimyasal buhar depolama [13], sol-jel döndürerek kaplama [14] ve spray pyrolysis (püskürtme) [3-5,15] olmak üzere birçok kimyasal ve fiziksel

yöntemlerle üretilmektedir. Bu teknikler arasında spray pyrolysis yöntemi teknolojik olarak rağbet gören diğer tekniklere göre daha ekonomik olması, üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olması, ince film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması, geniş yüzeylerin kaplanmasına olanak vermesi ve üretim işleminin adım adım takip edilebilmesi nedeni ile diğer metotlara göre çok daha avantajlıdır. Püskürtme yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak tabanlar üzerine taşıyıcı gaz yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesi temeline dayanmaktadır. Bu çalışmada In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmleri spray pyrolysis yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerin kullanım alanlarından bazıları; fotovoltaik aygıtlar, ince film transistörleri, ışık yayan diyotlar, gaz sensörleri, düz panel ekranlar ve yansıtmayan kaplamalar olarak sıralanabilir [16]. Bu aygıtların tasarlanması ve oluşturulması için In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin fotoelektrik davranışının anlaşılmasında optik bant aralığı ve optik sabitlerin (absorpsiyon katsayısı, kırılma indisi, dielektrik sabiti) spektral dağılımının bilinmesi oldukça önemlidir. Optik sabitlerin bilinmesi sonucunda malzemelerin elektriksel özellikleri de türetilmektedir.

Elipsometrik ve spektrofotometrik verilerden yararlanarak bir yarıiletkenin kırılma indisinin ve sönüm katsayısının belirlenmesinde farklı teknikler kullanılmaktadır. Bunlar arasında; Abelés yöntemi, yansıma ve geçirgenlik yöntemi, girişim saçakları (Swanepoel-Heavens, envelop) yöntemi, Kramers-Kronig ilişkisi, elipsometrik teknik gibi

yöntemler yer almaktadır [17]. Optik sabitlerin belirlenmesinde pratikte en kullanışlı yöntemler, girişim saçaklarının gözlemlendiği spektrumlardaki maksimum ve minimumların kullanımına dayanan fotometrik yöntemlerdir. Deneysel veriler üst ve alt envelope eğrileri ile sınırlandırılmış osilasyonlar serisinden oluşur. Envelope yöntemi, zayıf soğurma ve geçirgen spektral bölgede en az iki girişim saçakları sergileyen filmlerin kırılma indisinin hesaplanmasına olanak sağlar. Geçirgenlik spektrumlarında gözlenen bu girişim saçaklarının maksimum ve minimum bölgelerini birbirine bağlayan envelope eğrileri ( $T_{max}$  ve  $T_{min}$ ) oluşturulur. Her iki envelope eğrisi de girişim saçaklarının kaybolduğu kuvvetli soğurma bölgesinin başlangıcında birleşirler. Bu yöntem yalnızca geçirgenlik spektrumları kullanılarak Manificier ve ark. ve Swanepoel [18,19] tarafından yapılan çalışmalara dayanmaktadır. Literatürde envelope yöntemiyle ilgili çalışmaların büyük bir çoğunluğu geçirgenlik spektrumu üzerine yoğunlaşmıştır. Son zamanlarda, envelope yönteminin doğruluğu ve kolaylığını geliştirmek için bazı yaklaşımlar sunulmuştur [20-25]. Bu çalışmalar, filmlerin optik sabitlerini ve kalınlığını belirlemek için envelope yönteminin yansımaya ve geçirgenlik spektrumlarına [21-22] veya yalnızca yansımaya spektrumlarına [20, 23, 26] uygulanması üzerine odaklanmış kıymetli bilgiler sağlamaktadır. Bu çalışmalar arasında, envelope yaklaşımının yansımaya spektrumlarına genişletilmesine dayanan yeni bir yöntem Kushev ve ark. [20] tarafından saptanmıştır. Bir yansımaya maksimumu bir geçirgenlik minimumuna (veya tam tersi de olabilir) karşılık geldiğinden, kompleks dielektrik sabiti ve kompleks kırılma indisi aynı zamanda yansımaya ekstremumundan da belirlenebilir. Aslında, yarıiletken filmin kuvvetli soğurucu olduğu plazma kenarı veya temel soğurma kenarı civarındaki

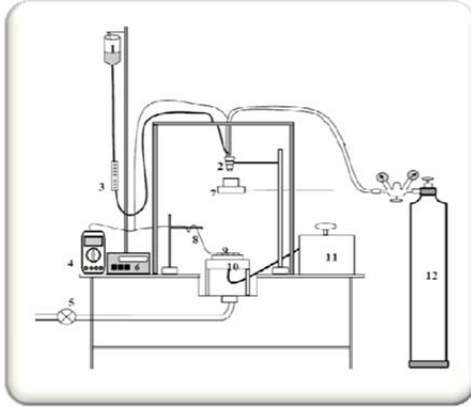
bölgede yansımaya ekstremumu geçirgenlik ekstremumundan daha doğru bir şekilde belirlenebilir [20]. Kolaylığının yanısıra bu yöntemin esas önemi kuvvetli soğurma bölgesinde kırılma indisinin doğrudan belirlenmesine olanak sağlamasıdır.

Bu çalışmadaki amacımız, pratik ve ekonomik bir yöntem olan spray pyrolysis yöntemini kullanarak In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmlerini elde etmek ve taban sıcaklığının filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkisini araştırmaktır. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin kırılma indisi ve sönüm katsayısı dalgaboyunun fonksiyonu olarak yansımaya spektrumundan envelope yöntemi yardımıyla incelenmiştir. Aynı zamanda dielektrik sabitleri ( $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$  and  $\epsilon_\infty$ ), plazma frekansı  $\omega_p$  ve taşıyıcı yoğunluğu  $N_{opt}$  gibi numunelerin optik davranışı da incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Filmlerin üretilmesi

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmleri spray pyrolysis yöntemi kullanılarak cam tabanlar üzerine 300 °C, 350 °C ve 400 °C taban sıcaklıklarında Şekil 1' de görülen deney setinde elde edilmiştir. İstenilen ebatlarda kesilen amorf cam tabanlar ilk önce saf su ile yıkanarak deterjanlı saf suda kaynatılmış ve durularak kurutulmuştur. Daha sonra yüzey üzerindeki yağı tabakanın temizlenmesi için cam tabanlar propanol ve asetondan geçirilmiştir ve her aşamada saf suda durularak hava ile kurutulmuştur. Böylece üretilecek numunenin temiz cam yüzeye birikmesi sağlanmıştır. Tabanların üzerine yerleştirildiği bakır blok yüzeyi, püskürtmeden önce aseton ile temizlenir ve temizlenen tabanlar bütün yüzeyi kaplayacak şekilde düzgün ve aralıksız olarak dizilir.



**Şekil 1.** Spray pyrolysis deney seti: (1) çözelti kabı, (2) ultrasonik püskürtme başlığı (spray head), (3) ayarlanabilir flow-metre, (4) multimetre, (5) vantilatör, (6) ultrasonik kontrol ünitesi, (7) sürgülü kap, (8) K tipi dijital thermocouple, (9) cam tabanlar, (10) ısıtıcı, (11) akım kaynağı ve (12) azot gazı tüpü

Numunelerin üretilmesinde, In kaynağı olarak %98'lik InCl<sub>3</sub> tuzu kullanılmıştır. Çözelti 0,05 M konsantrasyonda ve 250 ml deiyonize su içerisinde 2,8211 g InCl<sub>3</sub> tuzu çözülerek hazırlanmıştır. Hidroksit oluşumunu engellemek için çözeltiye 2-3 damla %37'lik HCl damlatılmıştır. Bunun sonucunda çözelti daha berrak olmuştur. Çözeltiler temizlenmiş balon jöjelere konmuştur. Hazırlanan çözelti bir gün karanlıkta bekletilmiştir. Bekletilen çözeltide herhangi bir renk değişimi ya da çökelti olmadığı gözlenmiştir. Püskürtme başlığı ve taban arasındaki mesafe yaklaşık olarak 25 cm olarak belirlenmiştir. Püskürtme süresince çözelti akış hızı flowmetre yardımıyla 2,5 ml/dakika'ya ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak basıncı 0,20 kg/cm<sup>2</sup> olan azot (N<sub>2</sub>) gazı kullanılmıştır. Taban sıcaklığı kromel-alumel K-tipi (-200 °C - +1300 °C) termokupl kullanılarak kontrol edilmiştir. Film oluşum süresi 10 dakikadır.

## 2.2. Karakterizasyon

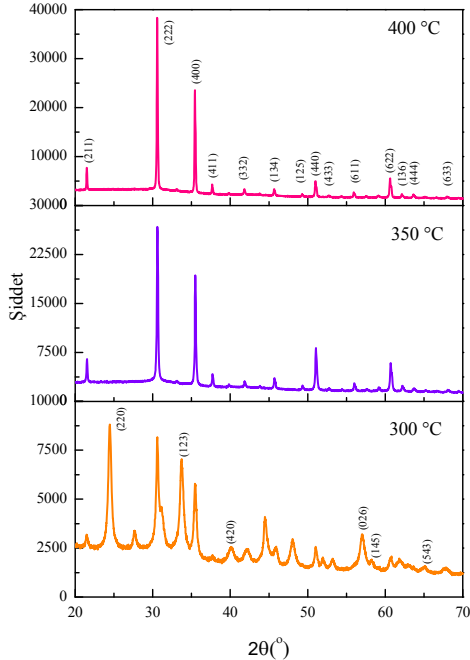
Elde edilen numunelerin kalınlıkları ölçüm aralığı 250-2300 nm olan OPT-S9000 Discrete Wavelength Elipsometre cihazıyla ölçülmüştür. Elipsometre cihazında kalınlıklar, Cauchy-Urbach Modeli kullanılarak değişken açılı elipsometrik spektrum analiziyle ( $\Psi$  ve  $\Delta$ ) belirlenmektedir. Ölçümlerimizde elipsometrik  $\Psi$  açısı, 60°'lik geliş açısı ve 1200 nm -1600 nm dalgaboyu aralığında kaydedilmiştir. Deneysel olarak ölçülen spektroskopik  $\Psi$  değerlerinin, Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen değerleri ile en iyi uyumu sağlanarak numunelerin kalınlıkları ölçülmüştür. Elde edilen filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 1'de verilmiştir.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, Bruker-D8 Advance Spektrophotometre cihazında  $\lambda=1.541 \text{ \AA}$  dalgaboylu Cu<sub>K $\alpha$</sub>  ışını kullanılarak ve 20°-70° tarama açısı ( $2\theta$ ) aralığında elde edilmiştir. Raman ölçümleri Bruker Senterra Dispersive Raman microscope spectrometer cihazı kullanılarak 4000-50 cm<sup>-1</sup> spektral bölgede ve çıkış gücü 20 mW olan 3B diode laser (532 nm) uyarması ile 3 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte gerçekleştirilmiştir. Filmlerinin yüzey görüntüleri Carl Zeiss Ultra Plus alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) ile 50 k $\times$  büyütmede ve 20 kV'luk çalışma voltajında alınmıştır. Elde edilen numunelerin soğurma, geçirgenlik ve yansıma spektrumları soğurma, geçirgenlik ve yansıma spektrumları, oda sıcaklığında 190 nm ile 3300 nm dalgaboyu aralığında tarama bölgesine sahip Shimadzu Solid Spec-3700 DUV model UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazı yardımıyla elde edilmiştir.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Yapısal özellikler

Şekil 2’de 300°C, 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında elde edilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin x-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Numunelerin kırınım desenleri incelendiğinde, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmleri için farklı açı değerlerinde birden fazla pik olduğu görülmektedir. Numunelerin polikristal yapıya sahip ve cisim merkezli kübik (JCPDS kart no : 01-071-2194) fazda kristallendiği belirlenmiştir. Gözlenen piklerin hangi düzlemlere ait olduğu grafik üstünde verilmektedir. Taban sıcaklığına göre gözlenen XRD desenleri birlikte değerlendirildiğinde, artan sıcaklıkla kristal yapının iyileştiği gözlenmiştir. 350 °C ve 400 °C’ deki numunelerin kırınım desenlerinde cisim merkezli kübik In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapıya ait oldukça keskin piklerin olduğu ve bu numunelerin iyi kristallenme gösterdikleri görülmektedir.



**Şekil 2.** Farklı taban sıcaklıklarında üretilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri

Filmlerinin örgü parametreleri, x-ışını kırınım desenlerinde gözlenen en şiddetli (222) kırınım pikinin gözlenen 2θ ve *d* (düzlemler arası mesafe) değerleri kullanılarak kübik kristal yapı için,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (1)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır [27]. Burada (*hkl*) ilgili düzlemin miller indisleri ve *a* örgü parametresidir. Farklı taban sıcaklıklarında üretilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmleri için hesaplanan örgü parametresi değerleri Çizelge 1’de verilmiştir. Her taban sıcaklığı için gözlenen parametreler kübik In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının standart değerinden (*a*= 10,1170 Å) farklıdır. Bu durum numunelerde örgü gerilmelerinin (lattice strain) olduğunun bir göstergesidir.

X-ışını kırınım spektrumunda gözlenen piklerin yarı genişliklerinden yararlanılarak, ortalama kristalcik boyutu Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır [27]. Debye Scherrer formülünde kristalcik boyutu,

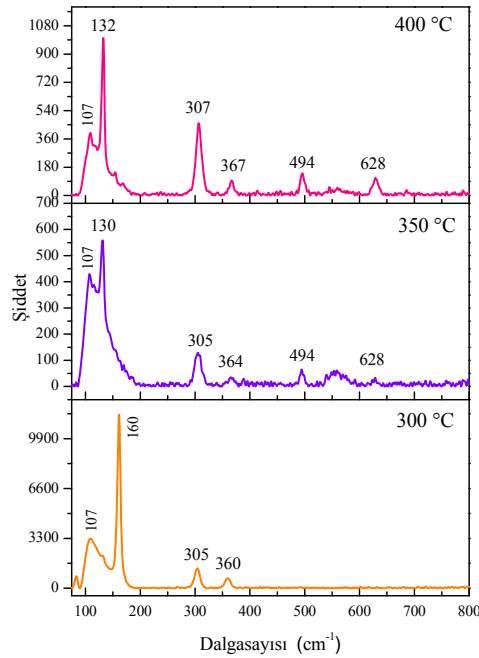
$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

olarak verilir. Bu ifadede λ kullanılan x-ışınının dalgaboyu, *B* maksimum yarı şiddet genişliği (full width at half maximum intensity, FWHM) ve θ<sub>B</sub> pikin gözlendiği açı (Bragg açısı) değeridir. Numunelerin hesaplanan ortalama kristalcik boyutları da Çizelge 1’de verilmiştir.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumunu desteklemek için Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 3’te farklı taban sıcaklıklarında cam üzerine elde edilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerin Raman spektrumları verilmiştir. 100-800 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı bölgesinde, spektrumlarda 107, 132, 307, 367, 494 ve 628 cm<sup>-1</sup> civarında cisim merkezli kübik In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısına ait karakteristik titreşim modları görülmektedir [29-35].

**Çizelge 1.** Spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerine ait yapısal parametreler ve bant aralığı değerleri

Taban sıcaklığı (°C)	Film kalınlığı (nm)	Örgü parametresi <i>a</i> (Å)	Kristalcik boyutu (nm)	Bant aralığı (eV)
300	360	9,2159	23	3,38
350	240	10,1279	49	3,61
400	220	10,1105	56	3,67

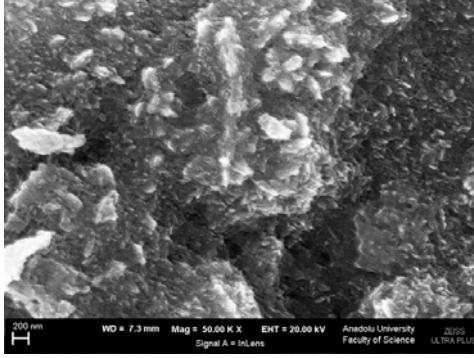
**Şekil 3.** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerine ait Raman spektrumları

300 °C taban sıcaklığında üretilen filmlerin Raman spektrumunda diğer numunelerden farklı olarak 160 cm<sup>-1</sup> de bir saçılma piki gözlenmiştir. Bu pik metastable hexagonal In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısına ait olduğu belirlenmiştir [9]. Bunun yanı sıra numunelerde gözlenen diğer pikler değerlendirildiğinde, 132 cm<sup>-1</sup> civarında bulunan pik, InO<sub>6</sub> yapısındaki In-O titreşim moduna atfedilebilir [28, 29]. 307 cm<sup>-1</sup> civarında bulunan saçılma özelliği genellikle oktahedronların  $\delta$  (InO<sub>6</sub>) bükülme titreşimi olarak

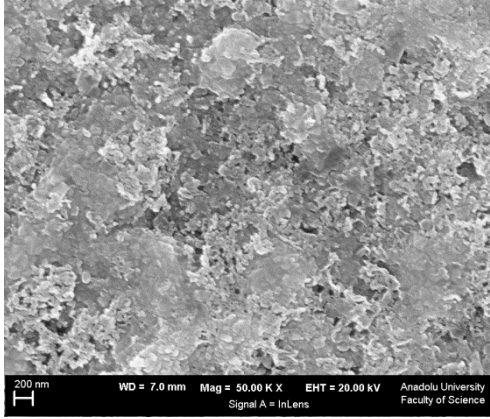
yorumlanır [28, 30]. 494 ve 628 cm<sup>-1</sup> civarında bulunan pikler aynı şekilde oktahedronların  $\nu$  (InO<sub>6</sub>) gerilme titreşimlerine atfedilir. 367 cm<sup>-1</sup> civarında bulunan saçılma piki ise In-O-In gerilme titreşimine atfedilir. Bu pik ayrıca In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısındaki oksijen boşluklarını yansıtır [28]. Standart ticari In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toz kaynağı için en şiddetli Raman çizgileri 131 [32, 34], 308, 365, 504 ve 637 cm<sup>-1</sup> [31, 33] dalga sayısı civarında gözlenmiştir. Literatürde verilen ticari In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toz kaynağı ile karşılaştırıldığında, 400 °C'deki numunenin gözlenen Raman pikleri sırasıyla 1, 1, 2, 10, 9 cm<sup>-1</sup> kadar kayma sergilemektedir. XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, Raman piklerindeki bu kaymanın sebebinin, üretilen numunelerde bulunması muhtemel yapısal kusurlar ve bunun sonucu olarak da örgü gerilmelerinin olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4 'te farklı taban sıcaklıklarında üretilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerine ait yüzey görüntüleri verilmektedir. FESEM görüntüleri 50 k $\times$  büyütme oranında verilmektedir. FESEM görüntülerinde numunelerin cam taban üzerindeki tutunmasının iyi olduğu ve yüzeylerin nano boyutlu kristalciklerle homojen olarak kaplandığı gözlenmiştir. 300 °C'deki numunenin yüzeyinde, gelişigüzel kümelenmeler halinde büyük kristalcikler ve film yüzeyinin görünen daha alt kısımlarında ise daha küçük

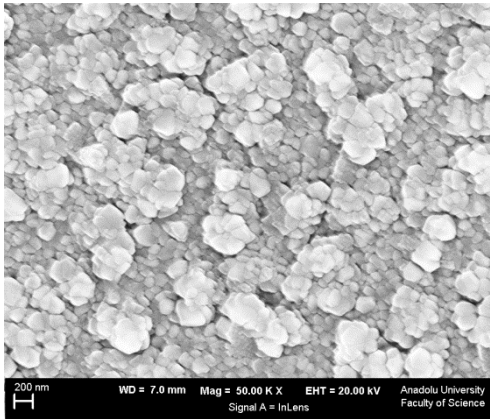
kristalcikler şeklinde büyümeler görülmektedir (Şekil 4a).



(a)



(b)



(c)

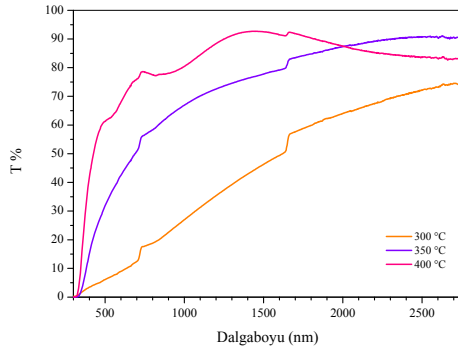
**Şekil 4.** (a) 300 °C (b) 350 °C ve (c) 400 °C taban sıcaklığında üretilen  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerinin FESEM görüntüleri

350 °C'deki filmin yüzey görüntüsünde küçük boyutlu kümelenmelerin büyük oranda azaldığı ve daha sıkı bir yapı oluşumu gerçekleştiği söylenebilir (Şekil 4b). 300 °C'de üretilen numuneler ile karşılaştırıldığında, 350 °C'de daha homojen film oluşumu söz konusudur. Bununla birlikte, 300 °C ve 350 °C taban sıcaklıklarında üretilen filmlerin gözenekli yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Şekil 4c'de 400 °C'de elde edilen  $\text{In}_2\text{O}_3$  filminin FESEM görüntüsü verilmektedir. Artan taban sıcaklığı ile beraber film oluşumunun daha yoğun olduğu, gözenekli yapıda azalma olduğu gözlenmiştir. Film yüzeyindeki düzensiz gelişigüzel kümelenmelerin kaybolduğu ve yerini homojen, daha düzenli nano boyutlu küçük kristalciklere bıraktığı görülmüştür. Ayrıca, 400 °C'deki numunelerin oldukça küçük nano boşluklar olduğu söylenebilir. Taban sıcaklığı artarken, numunenin yüzey görüntülerinde gözlenen kristalcik boyutlarının genel olarak arttığı görülmektedir. FESEM görüntüleri XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, filmlerin kristal yapısında gözlenen iyileşme yüzey görüntülerinde de belirgin bir şekilde kendini göstermektedir.

### 3.2. Optik özellikler

Spray pyrolysis yöntemi ile üretilen  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerinin geçirgenlik ve yansım spektrumları oda sıcaklığında 190 nm ile 3300 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüştür. Analiz öncesi kaplamada kullanılan cam tabandan geçen ışınım % 100 olarak normalize edilmiş ve numuneler üzerinden okunacak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri kullanılan tabanın soğurmasından bağımsız hale getirilmiştir. Şekil 5'te 300 °C, 350 °C ve 400 °C taban sıcaklıklarında üretilen filmlerin geçirgenlik spektrumları verilmektedir. Filmlerin elde edildiği taban sıcaklığının etkisi

geçirgenlik spektrumlarında da görülmektedir. 300 °C'de elde edilen film için ultraviyole ve yakın infrared bölgede ortalama geçirgenlik % 50 civarında iken 400 °C'de elde edilen filmler için % 85 civarındadır. Ayrıca, 400 °C'deki numunenin geçirgenlik spektrumunda çok belirgin olmamakla birlikte girişim saçakları (interference fringes) olarak isimlendirilen dalgalanmalar görülmektedir. Bu durumda, alttaş üzerine ince filmin homojen yani pürüzsüz olarak oluştuğu, yoğunluğunun ve yüzeyinde gerçekleşen kayıp saçılmanın düşük olduğu söylenebilir [35-39].

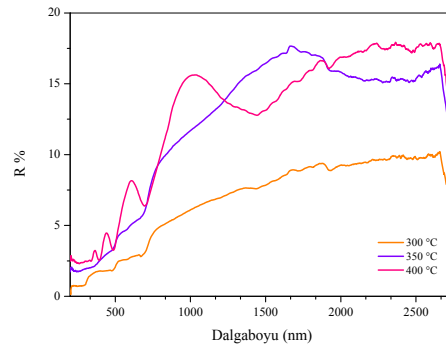


**Şekil 5.** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin geçirgenlik spektrumları

Bu çalışmada elde edilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin geçirgenlik spektrumları taban sıcaklığına göre değerlendirildiğinde, artan taban sıcaklığı ile numunelerin yüksek geçirgenliğe sahip olmalarının yanında daha homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları düşünülmektedir. Bununla birlikte 300 °C ve 350 °C elde edilen numunelerin girişim saçakları olmayan, düz (flat) geçirgenlik spektrumları ve daha düşük geçirgenlik değerleri bu numunelerin yüzey pürüzlülüğüne sahip olduklarının bir işareti olduğu düşünülmektedir.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin yansımaları Şekil 6'da görülmektedir. Numunelerin yüksek geçirgenlik ve düşük soğurma

değerlerine sahip olmaları sebebiyle, görünür ve yakın infrared bölgede yansımaları oldukça düşüktür. Aynı zamanda artan taban sıcaklığına göre numunelerin yansımaları özellikleri iyileşmektedir. 400 °C'de elde edilen filmler için yansımaları spektrumunda girişim saçaklarının gözlenmesi, numunenin daha düzgün, pürüzsüz ve sıkı bağlı parçacıklardan oluştuğunun bir göstergesidir. Bu sonuç FESEM analizi ile uyumludur.



**Şekil 6.** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin yansımaları spektrumları

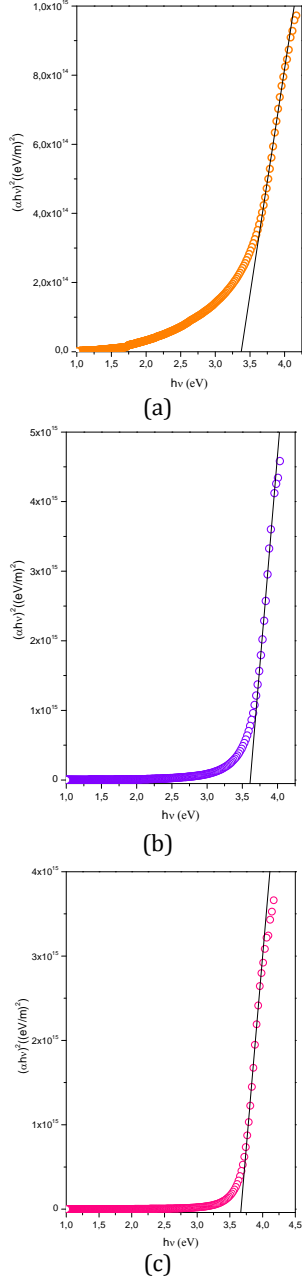
In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin optik bant aralığının belirlenmesinde absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile yarıiletkenin bant aralığını belirlemede absorpsiyon katsayısı ile bant aralığı arasında [38]

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^m \quad (3)$$

ifadesinden yararlanılır. Burada A bir sabit, E<sub>g</sub> malzemenin optik bant aralığı ve üs indis m, izinli direkt için m = 1/2, izinsiz direkt m = 3/2, izinli indirekt m = 2 ve izinsiz indirekt m = 3 değerlerini alabilen bir sabittir. Numunelere ait (αhν)<sup>1/m</sup>'nin hν'ye karşı grafikleri çizilmiştir. Çizilen dört değişim grafiklerinden, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin direkt geçişli bant yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 7'de numunelere ait (αhν)<sup>2</sup>'nin hν'ye karşı değişim grafikleri görülmektedir. Şekil 7'deki değişimin lineer kısmının foton enerjisi hν'ye



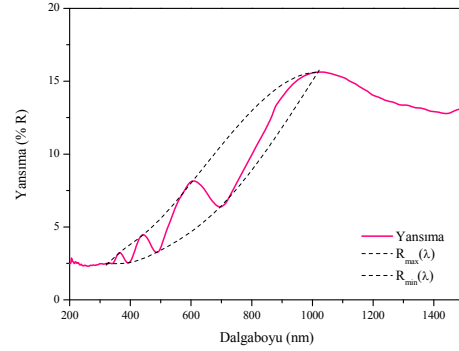
kestiği noktadaki ( $\alpha=0$ ) enerji değerinden  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerinin bant aralığı değerleri belirlenmiştir.



**Şekil 7.** Spray pyrolysis yöntemiyle (a) 300 °C (b) 350 °C ve (c) 400 °C taban sıcaklığında üretilen  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerinin  $(\alpha hv)^2$ -  $h\nu$  grafikleri

Numunelerin belirlenen optik bant aralıkları Çizelge 1'de verilmektedir. Şekil 7'de görüldüğü gibi, taban sıcaklığı arttıkça  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerinin optik bant aralıkları 3,38 eV'tan 3,67 eV değerine artmıştır. Taban sıcaklığındaki artış ile üretilen  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerinin  $E_g$  değerlerinin tek kristal  $\text{In}_2\text{O}_3$  için bant aralığı değeri 3,7 eV'a yaklaştığı görülmektedir. Bu durum XRD sonuçlarında gözlenen artan taban sıcaklığı ile kristallenmedeki iyileşme ile uyumludur.

$\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerinin kırılma indisi ve sönüm katsayısı dalgaboyunun fonksiyonu olarak yansımaya spektrumundan envelope yöntemi yardımıyla incelenmiştir. Şekil 8' de 200-1500 nm dalgaboyu aralığında 400 °C taban sıcaklığında üretilen  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmleri için envelope eğrileri oluşturulmuş yansımaya spektrumu verilmiştir.



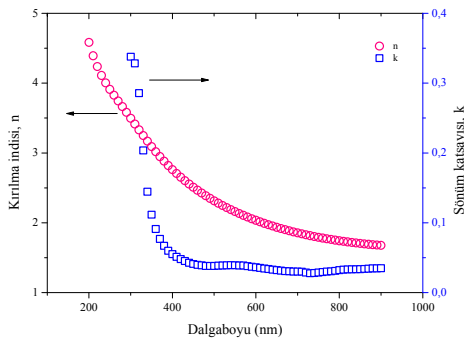
**Şekil 8.** 400 °C taban sıcaklığında üretilen  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmi için envelope eğrileri oluşturulmuş yansımaya spektrumu

Spektrum kabaca iki bölgeye ayrılabilir: (i) çoklu yansımaların olduğu geçirgen ve zayıf soğurma bölgesi ve (ii) yansımının (veya geçirgenliğin) önemli ölçüde azaldığı kuvvetli soğurma bölgesi. (i) bölgesinde, gelen ışın numunede birçok kez geçer ve yansır ve bunun sonucunda girişim saçakları oluşturur. Envelope yöntemi bu bölgede, yani zayıf soğurma ve geçirgen bölgede en az iki girişim saçığı sergileyen filmin kırılma indisinin hesaplanmasına olanak sağlar. Şekil 8' de

gösterilen  $R_{max}$  ve  $R_{min}$  envelope eğrileri, numunenin yansıma spektrumunda gözlenen girişim saçaklarının sırasıyla pik ve minimum bölgelerini birbirine bağlayacak şekilde oluşturulmuştur. Her iki envelope eğrisi de girişim saçaklarının kaybolduğu kuvvetli soğurma bölgesinin başlangıcında birleşirler. Kushev ve ark. [20] tarafından ortaya konulan envelope yöntemine göre, numunenin kırılma indisi aşağıda verilen denklem ile ifade edilir.

$$n^2 = \frac{(1 + \sqrt{R_{maks}})(1 + \sqrt{R_{min}})}{(1 - \sqrt{R_{maks}})(1 - \sqrt{R_{min}})} \quad (4)$$

Bu ifadeye göre, belirli bir frekansta (dalgaboyunda) filmin kırılma indisi açıkça aynı frekansa sahip  $R_{max}$  ve  $R_{min}$  ile ilişkilidir. Şekil 9'da 400 °C taban sıcaklığında üretilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmi için dalgaboyunun fonksiyonu olarak kırılma indisi gösterilmiştir. Kırılma indisi 200 nm'den 900 nm'ye kadarki spektral bölgede 4,58' den 1,67' ye azalmıştır ve daha sonra tipik dağılım eğrisi şekli sergileyerek hemen hemen sabitlenmiştir. Literatürde farklı yöntemlerle elde edilmiş In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmler için belirlenen kırılma indisi değerleriyle uyum göstermektedir [39-42].



**Şekil 9.** 400 °C taban sıcaklığında üretilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmi için dalgaboyunun fonksiyonu olarak kırılma indisi ve sönüm katsayısı grafikleri

Şekil 9'da aynı zamanda 400 °C taban sıcaklığında üretilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filminin

kompleks kırılma indisinin sanal kısmının (sönüm katsayısı,  $k$ ) dalgaboyu ile değişimini de göstermektedir. Numunenin sönüm katsayısı  $k$  aşağıdaki ilişki kullanılarak belirlenmiştir.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (5)$$

Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı ve  $\lambda$  dalgaboyudur. Tüm  $k$  değerleri oldukça küçüktür ve bu durum, ışığın numuneden birçok kez geçmesine izin verilir ve daha sonra bu geçirgen bölgede girişim saçakları oluşur anlamına gelmektedir [43]. Şekil 9'dan da görüldüğü gibi, sönüm katsayısındaki düşük dalgaboylarındaki değişim, banttan banda uyarma (band-to-band excitation) yani temel geçiş sebebiyledir.

Kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımları kompleks dielektrik fonksiyonu ile ilişkilidir. Numunenin dielektrik sabiti  $\epsilon$ , aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmıştır [38, 44].

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \quad (6)$$

Burada  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_2$  dielektrik sabitinin sırasıyla gerçek ve sanal kısımlarıdır. Farklı gelen foton enerjileri için  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_2$  değerleri aşağıdaki ifadeler kullanılarak  $n$  ve  $k$  dan elde edilebilir [38].

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$

ve

$$\epsilon_2 = 2nk = [\epsilon_\infty \omega_p^2 / \omega^3] / \tau \quad (7)$$

Burada  $\tau$  taşıyıcı durulma zamanı ve  $\omega_p$  plazma frekansıdır.  $n^2 \gg k^2$  ve  $\omega\tau \ll 1$  olduğu zaman, dielektrik sabiti şu ilişki ile tanımlanabilir:

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \left[ \frac{(\epsilon_\infty \omega_p^2)}{\omega^2} \right] \quad (8)$$

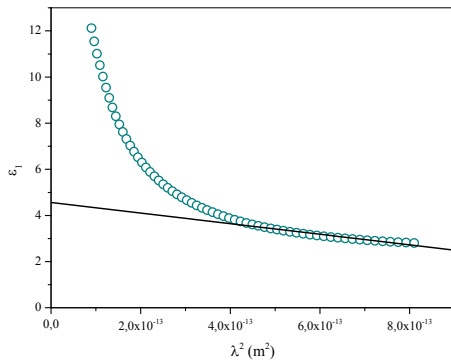
Bu ifadede  $\epsilon_{\infty}$  dielektrik sabitinin yüksek frekanstaki limit değeridir ve  $\omega_p$  SI birim sisteminde şu şekilde verilir [45]:

$$\omega_p^2 = \frac{N_{opt} e^2}{\epsilon_0 m^* \epsilon_{\infty}} \quad (9)$$

Burada  $N_{opt}$  filmin taşıyıcı yoğunluğu,  $m^*$  taşıyıcıların etkin kütlesi,  $\epsilon_0$  serbest uzayın permitivitesi ve  $e$  elektronun yüküdür. Böylece eşitlik (8) ile verilen  $\epsilon_1$  ifadesi,

$$\epsilon_1 = \epsilon_{\infty} - \left( \frac{e^2}{4\pi^2 c^2 \epsilon_0} \right) \left( \frac{N_{opt}}{m_e^*} \right) \lambda^2 \quad (10)$$

olarak yeniden yazılabilir. Şekil 10' da In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmi için dielektrik sabitinin gerçek kısmının ( $\epsilon_1$ ),  $\lambda^2$  ile değişimi verilmiştir. Bu değişimin yüksek dalgalarda lineer kısmı için y-eksenini kestiği değeri ( $\lambda^2 = 0$ ), yüksek frekans dielektrik sabitini ( $\epsilon_{\infty}$ ) verir. Bu doğrunun eğimi ise  $N_{opt}/m_e^*$  oranını verir. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmi için  $\epsilon_{\infty} = 4,56$  ve  $N_{opt}/m_e^* = 2,82.1057 \text{ (kg m}^3\text{)}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Literatürden In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmi için etkin kütle  $m_e^* = 0,3 m_0$  kullanılırsa [46], optik verilerden hesaplanan taşıyıcı yoğunluğu  $N_{opt} = 7,71.10^{20} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$  olarak bulunur.



**Şekil 10.** 400 °C taban sıcaklığında üretilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmi için dielektrik sabitinin gerçek kısmının ( $\epsilon_1$ )  $\lambda^2$  ile değişimi

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, uygulanması kolay ve ekonomik bir yöntem olan spray pyrolysis yöntemi kullanılarak III-VI grup yarıiletken bileşiklerinden olan In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmleri elde edilmiştir. Filmlerin XRD desenlerinden gelişigüzel yönelime sahip cisim merkezli kübik yapıda kristallendiği ve artan taban sıcaklığı ile kristallenmenin iyileştiği gözlenmiştir. Kristallenmedeki iyileşme SEM görüntüleri ile desteklenmiştir. Artan taban sıcaklığı ile pürüzsüz, homojen ve yoğun film oluşumu gözlenmiştir. Taban sıcaklığı arttıkça In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin optik bant aralıkları 3,38 eV'tan 3,67 eV değerine artmıştır. Bant aralığındaki bu değişim yapısal değişikliklere atfedilmektedir. Envelope yöntemi ile numunelerin optik sabitleri ( $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon$ ) yansıma spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Yansıma spektrumunda gözlenen girişim saçakları kullanılarak optik sabitlerin elde edilebilmesi, bu konuda çalışmalar yapan araştırmacılar için önemli bir alternatif olarak düşünülmektedir. Yüksek frekans dielektrik sabiti,  $\epsilon_{\infty}$ , ve taşıyıcı yoğunluğu,  $N_{opt}$ , dielektrik sabitinin dalgalı boyuna bağlılığından hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçların, optoelektronik aygıtlar ve güneş pili uygulamalarında önemli bir malzeme olan In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile ilgili çalışmalara katkılar sağlayacağını ifade edebiliriz.

#### Teşekkür

Bu çalışma 1406F318 numaralı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir. XRD ve FESEM ölçümleri için Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi'ne ve film kalınlığı ölçümlerinin alınmasında destek veren Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü'ne teşekkür ederiz.

### Kaynakça

- [1] Weiher, R.L., Ley, R.P. 1966. Optical Properties of Indium Oxide: *J. Appl. Phys.*, Cilt. 37, s. 299-302. DOI: 10.1063/s1.1707830
- [2] Senthil Kumar, V., Vickraman, P. 2010. Annealing Temperature Dependent on Structural, Optical and Electrical Properties of Indium Oxide Thin Films Deposited By Electron Beam Evaporation Method: *Current Applied Physics*, Cilt. 10, s. 880-885. DOI: 10.1016/j.cap.2009.10.014
- [3] Prince, J.J., Ramamurthy, S., Subramanian, B., Sanjeeviraja, C., Jayachandran, M. 2002. Spray Pyrolysis Growth and Material Properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films: *Journal of Crystal Growth*, Cilt. 240, s. 142-151. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)02161-3
- [4] Korotcenkov, G., Brinzari, V., Ivanov, M., Cerneavski, A., Rodriguez, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J. 2005. Structural Stability of Indium Oxide Films Deposited by Spray Pyrolysis during Thermal Annealing: *Thin Solid Films*, Cilt. 479, s. 38-51. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.11.107
- [5] Girtan, M., Folcher, G. 2003. Structural and Optical Properties of Indium Oxide Thin Films Prepared by an Ultrasonic Spray CVD Process: *Surface and Coatings Technology*, Cilt. 172, s. 242-250. DOI: 10.1016/s0257-8972(03)00334-7
- [6] Shanmugan, S., Mutharasu, D., Kamarulazizi, I. 2012. Rhombohedral In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Preparation From in Metal Film Using Oxygen Plasma: *IEEE-ICSE Proc.*, s. 711-715.
- [7] Shannon, R.D. 1966. New High Pressure Phases Having the Corundum Structure: *Solid State Communications*, Cilt. 4, s. 629-630. DOI: 10.1109/SMElec.2012.6417242
- [8] Prewitt, C.T., Shannon, R.D., Rogers, D.B., Sleight, A.W. 1969. C Rare Earth Oxide-Corundum Transition and Crystal Chemistry of Oxides Having the Corundum Structure: *Inorg. Chem.*, Cilt. 8, s. 1985-1993. DOI: 10.1021/ic50079a033
- [9] Yu, D., Yu, S-H., Zhang, S., Zuo, J., Wang, D., Qian, Y.T. 2003. Metastable Hexagonal In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanofibers Templated from InOOH Nanofibers under Ambient Pressure: *Advanced Functional Materials*, Cilt. 13, s. 497-501. DOI: 10.1002/adfm.200304303
- [10] Pan, C.A., Ma, T.P. 1980. High-Quality Transparent Conductive Indium Oxide Films Prepared by Thermal Evaporation: *Appl. Phys. Lett.*, Cilt. 37, s. 163-165. DOI: 10.1063/1.91809
- [11] Krishnan, R.R., Sreedharan, R.S., Sudheer, S.K., Sudarsanakumar, C., Ganesan, V., Srinivasan, P., Mahadevan Pillai, V.P. 2015. Effect of Tantalum Doping on the Structural and Optical Properties of RF Magnetron Sputtered Indium Oxide Thin Films: *Materials Science in Semiconductor Processing*, Cilt. 37, s. 112-122. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.02.033
- [12] Tarsa, E.J., English, J.H., Speck, J.S. 1993. Pulsed Laser Deposition of Oriented In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on (0 0 1), InAs, MgO and Ytria-Stabilized Zirconia: *Appl. Phys. Lett.*, Cilt. 62, s. 2332-2334. DOI: 10.1063/1.109408
- [13] Sheel, D.W., Gaskell, J.M. 2011. Deposition of Fluorine Doped Indium Oxide by Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition: *Thin Solid Films*, Cilt. 520, s. 1242-1245. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.206
- [14] Baqiah, H., Ibrahim, N.B., Abdi, M.H., Halim, S.A. 2013. Electrical Transport, Microstructure and

- Optical Properties of Cr-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film Prepared by Sol-Gel Method: *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 575, s. 198-206. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.04.089
- [15] Prathap, P., Subbaiah, Y.P.V., Devika, M., Ramakrishna, Reddy, K.T. 2006. Optical Properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Prepared by Spray Pyrolysis: *Materials Chemistry and Physics*, Cilt. 100, s. 375-379. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2006.01.016
- [16] Chopra, K.L., Major, S., Pandya, D.K. 1983. Transparent Conductors-A Status Review: *Thin Solid Films*, Cilt.102, s. 1-46. DOI: 10.1016/0040-6090(83)90256-0
- [17] Al-Ani Salwan, K. Methods of Determining the Refractive Index of Thin Solid Films: *Iraqi J. of Appl. Phys.*, Cilt. 4, s. 17-23.
- [18] Manificier, J.C., Gasiot, J., Fillard, J.P. 1967. A Simple Method for the Determination of the Optical Constants n, k and the Thickness of a Weakly Absorbing Thin Film: *J. Phys. E*, Cilt. 9, s. 1002-1004. DOI: 10.1088/0022-3735/9/11/032
- [19] Swanepoel, R. 1983. Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon: *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Cilt. 16, s. 1214-1222. DOI: 10.1088/0022-3735/16/12/023
- [20] Kushev, D.B., Zheleva, N.N. 1986. A New Method for the Determination of the Thickness, the Optical Constants and the Relaxation Time of Weakly Absorbing Semiconducting Thin Films: *Infrared Phys.*, Cilt. 26, s. 385-393. DOI: 10.1016/0020-0891(86)90063-1
- [21] Epstein, K.A., Misemer, D.K., Vernstrom, G.D. 1987. Optical Parameters of Absorbing Semiconductors from Transmission and Reflection: *Appl. Opt.*, Cilt. 26, s. 294-299. DOI: 10.1364/AO.26.000294
- [22] Minkov, D.A. 1989. Method for Determining the Optical Constants of a Thin Film on a Transparent Substrate: *J. Phys. D Appl. Phys.*, Cilt. 22, s. 199-205. DOI: 10.1088/0022-3727/22/1/029
- [23] Minkov, D.A. 1989. Calculation of the Optical Constants of a Thin Layer upon a Transparent Substrate from the Reflection Spectrum: *J. Phys. D Appl. Phys.*, Cilt. 22, s. 1157-1161. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.04.040
- [24] Stichauer, L., Gavaille, D.G. 1992. A New Method for the Determination of the Optical Constants of Thin Films: *Phys. Stat. Sol. (a)*, Cilt. 133, s. 547-560. DOI: 10.1002/pssa.2211330240
- [25] Filippov, V.V., Kutavichyus, V.P. 2003. Accuracy of Determining the Optical Parameters of Thin Films by the Method of the Reflectance-Spectrum Extrema Envelopes: *J. Appl. Spectrosc.*, Cilt. 70, s. 122-129. DOI: 10.1023/A:1023288928882
- [26] Minkov, D.A. 1991. Computation of the Optical Constants of a Thin Dielectric Layer on a Transmitting Substrate from the Reflection Spectrum at Inclined Incidence of Light: *J. Opt. Soc. Am. A*, Cilt. 8, s. 306-310. DOI: 10.1364/JOSAA.8.000306
- [27] Cullity, B.D., Stock, S.R. 2001. *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd edition, New Jersey, Prentice-Hall, 388s.
- [28] Gan, J., Lu, X., Wu, J., Xie, S., Zhai, T., Yu, M., Zhang, Z., Mao, Y., Wang, S.C.I., Shen, Y., Tong, Y. 2012. Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes: *Scientific Reports*, Cilt. 3, s. 1021-1027. DOI: 10.1038/srep01021
- [29] Zhu, H., Wang, X.L., Yang, F., Yang, X.R. 2008. Template-Free,

- Surfactantless Route to Fabricate In(OH)<sub>3</sub>, Monocrystalline Nanoarchitectures and Their Conversion to In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cryst. Growth Des., Cilt. 8, s. 950-956. DOI: 10.1021/cg700850e
- [30] Kaur, M., Jain, N., Sharma, K., Bhattacharya, S., Roy, M., Tyagi, A.K., Gupta, S.K., Yakhmi, J.V. 2008. Room-Temperature H<sub>2</sub>S Gas Sensing at ppb Level by Single Crystal In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Whiskers: Sens. Actuators B, Cilt. 133, s. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2008.03.003
- [31] White, W.B., Keramidas, V.G. 1972. Vibrational Spectra of Oxides with the C-Type Rare Earth Oxide Structure: Spectrochim. Acta A, Cilt. 28, s. 501-509. DOI: 10.1016/0584-8539(72)80237-X
- [32] Rojas-Lopez, M., Nieto-Navarro, J., Rosendo, E., Navarro-Contreras, H., Vidal, M.A. 2000. Raman Scattering Study of Photoluminescent Spark-processed Porous InP: Thin Solid Films, 379, s. 1-6. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01565-0
- [33] Korotcenkov, G., Brinzari, V., Ivanov, M., Cerneavski, A., Rodriguez, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J. 2005. Structural Stability of Indium Oxide Films Deposited By Spray Pyrolysis during Thermal Annealing: Thin Solid Films, Cilt. 479, s. 38-51. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.11.107
- [34] Dong, H., Yang, H., Yang, W., Yin, W., Chen, D. 2008. Diameter-Controlled Growth of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires on the Surfaces of Indium Grains: Materials Chemistry and Physics, Cilt. 107, s. 122-126. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.06.054
- [35] Mardare, D., Rusu, G.I. 2002. The Influence of Heat Treatment on the Optical Properties of Titanium Oxide Thin Films: Materials Letters, Cilt. 56, s. 210-214. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00441-X
- [36] Subramanian, M., Vijayalakshmi, S., Venkataraj, S., Jayavel, R. 2008. Effect of Cobalt Doping on the Structural and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Sol-Gel Process: Thin Solid Films, Cilt. 516, s. 3776-3782. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.06.125
- [37] Kim, N.J., La, H.Y., Im, H.S., Ryu, K.B., 2010. Optical and Structural Properties of Fe-TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating: Thin Solid Films, Cilt. 518, s. 156-160. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.03.093
- [38] Pankove, J.I. 1975. Optical Processes in Semiconductors, New York: Dover, 448s.
- [39] Narasimha Rao, K., Kashyap, S. 2006. Preparation and Characterization of Indium Oxide and Indium Tin Oxide Films by Activated Reactive Evaporation: Surface Review and Letters, Cilt. 13, s. 221-225. DOI: 10.1142/S0218625X06008128
- [40] Beena, D., Lethy, K.J., Vinodkumar, R., Mahadevan Pillai, V.P., Ganesan, V., Phase, D.M., Sudheer, S.K. 2009. Effect of Substrate Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of Pulsed Laser Ablated Nanostructured Indium Oxide Films: Applied Surface Science, Cilt. 255, s. 8334-8342. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.05.057
- [41] Reshmi Krishnan, R., Sreeja Sreedharan, R., Sudheer, S.K., Sudarsanakumar, C., Ganesan, V., Srinivasan, P., Mahadevan Pillai, V.P. 2015. Effect of Substrate Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of Pulsed Laser Ablated Nanostructured Indium Oxide Films: Materials Science in Semiconductor Processing, Cilt. 7, s. 112-122. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.02.033
- [42] Medenbach, O., Siritanon, T., Subramanian, M.A., Shannon, R.D., Fischer, R.X., Rossman, G.R. 2013.

Refractive Index and Optical Dispersion of  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InBO}_3$  and Gahnite: Materials Research Bulletin, Cilt. 48, s. 2240-2243. DOI:10.1016/j.materresbull.2013.02.057

- [43] Ma, J-H., Meng, X-J., Sun, J-L., Lin, T., Shi, F-W., Chu, J-H. 2005. Optical Properties of  $\text{SrTiO}_3$  Thin Films Prepared by Metalorganic Decomposition: Chin. Phys., Cilt. 14, s. 610-614. DOI: 10.1088/1009-1963/14/3/033
- [44] Adachi, S. 1999. Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors, Dordrecht: Kluwer, 261s.
- [45] Kittel, C. 1986. Introduction to Solid State Physics, 8th edition, New York: Wiley, 675s.
- [46] Hamberg, I., Granqvist, C. G. 1986. Evaporated Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films: Basic Optical Properties and Applications to Energy-Efficient Windows: J. Appl. Phys., Cilt. 60, s. R123-159. DOI: 10.1063/1.337534