AKU J. Sci. Eng. 17 (2017) 011102 (38-47)

AKÜ FEMÜBİD 17 (2017) 011102 (38-47) DOI: 10.5578/fmbd.51760

Araştırma Makalesi / Research Article

TiO₂-CaO-Al₂O₃-Na₂O-SiO₂ Cam Yapısının Elektriksel ve Optik Özellikleri Üzerine ZnO Miktarının Etkisi

Sadiye Çetinkaya Çolak, İdris Akyüz, Ferhunde Atay

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, 26480 Eskişehir, Türkiye sccolak@ogu.edu.tr

Geliş Tarihi: 17.06.2016 ; Kabul Tarihi: 20.02.2017

Anahtar kelimeler Çinko oksit; Silikat cam; Optik özellikler; Elektriksel özellikler.

Özet

Bu çalışmada, klasik erime-söndürme tekniği ile 1TiO₂-3CaO-1Al₂O₃-25Na₂O-(70-x)SiO₂: xZnO (x= 0, 5, 10, 15 % ağırlık) yapısında dört adet cam yapısı hazırlanmıştır. Üretilen bu camların elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. İletim mekanizmalarını araştırmak için sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümleri alınmış ve klasik Arrhenius bağıntısı ile aktivasyon enerjileri saptanmıştır. Üretilen cam yapıların soğurma spektrumları kullanılarak optik bant aralıkları hesaplanmıştır. Ayrıca, spektroskopik elipsometri tekniği kullanılarak numunelerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri belirlenmiştir. Alınan ölçümler sonucunda, cam yapısına eklenen ZnO miktarı arttıkça aktivasyon enerjilerinin genelde arttığı, kırılma indisi değerlerinin azaldığı ve geçirgenlik değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Özellikle %15 ZnO içeren silikat cam yapısının görünür bölgedeki geçirgenliği %95'e ulaşmıştır.

The Effect of ZnO Doping Amount on the Electrical and Optical Properties of TiO₂-CaO-Al₂O₃-Na₂O-SiO₂ Glass Structure

Abstract

Keywords Zinc oxide; Silicate glass; Optical properties; Electrical properties. In this study, four glass structures of the composition $1TiO_2$ -3CaO-1Al₂O₃-25Na₂O-(70-x)SiO₂: xZnO (x= 0, 5, 10, 15, weight %) were prepared by the melting quenching technique. It is aimed to investigate the electrical and optical properties of these glasses. Temperature dependent electrical measurements were carried out to analyzed the conduction mechanisms and activation energies determined by classical Arrhenius relation. Optical band gap values were calculated using absorption spectrums of prepared glass structures. Also, refractive index and extinction coefficient values of samples were determined by using Spectroscopic Ellipsometry (SE) technique. As a result of measurements, it is observed that the activation energy generally increases, the refractive index decreases, and the transmittance value increases by the increase of the ZnO amount. Especially, the transmittance of the silicate glass structure with 15% ZnO content has been reached to 95% in the visible region.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Cam, hemen hemen her teknolojik uygulamada yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Çok farklı kimyasal sistemlerle cam oluşturmak mümkünse de, ekonomik olarak en önemli grup, oksit camlardır. Bunlardan en önemlileri, SiO₂, B_2O_3 , P_2O_5 ve GeO₂ 'dir. Bu oksitler tek başlarına cam oluşturabildikleri gibi, bileşime başka oksitlerin ilavesi ile de çok çeşitli ve ekonomik değeri olan camlar elde edilebilir (Kocabağ, 2002). Oksit camlar içerisinde silika camlar, kimyasal dayanımları, yüksek elektriksel dirençleri, düşük genleşme katsayıları, yüksek ışık geçirgenlikleri gibi özellikleriyle öne çıkmaktadırlar (Chimalawong *et al*. 2016).

Görünür bölgede yüksek ışık geçirgenliğine sahip olmasıyla dikkat çeken ZnO, önemli bir yarıiletken malzemedir. Oda sıcaklığında 3,3 eV'luk geniş bant aralığına sahip olmasından dolayı güneş hücreleri ve optoelektronik

uygulamalarda sıklıkla kullanılır (Ding et al. 2008). Son yıllarda ZnO içeren camlar, çeşitli teknolojik alanlardaki kullanımlarından dolayı dikkat çekmektedir (Morsi et al. 2016). Özellikle, yüksek oranda ZnO içeren silikat camlar şeffaf dielektrik katmanlar ve plazma ekran panallerindeki teknik uygulamaları ile öne cıkmaktadır (Busio and Steigelmann 2000). ZnO, cam kompozisyonuna bağlı olarak, ağ yapıcı ve ağ düzenleyici olarak rol alabilmektedir (Rosenthal ve Garofalini 1987). Silikat cam içerisinde çinko oksidin ikili rolü üzerine yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır.

Bu çalışmada, ekonomik bir yöntem olan erimesöndürme tekniği ile farklı oranlarda ZnO içeren silikat cam yapıları üretilerek, bu camların sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ve optik özellikleri incelenmiş ve ZnO'nun cam yapısında üstlendiği rol tartışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

1TiO₂-3CaO-1Al₂O₃-25Na₂O-(70-x)SiO₂: xZnO (x= 0, 5, 10, 15 % ağırlık) yapısındaki dört farklı cam, klasik erime-söndürme tekniği kullanılarak üretilmiştir. Hazırlanan cam yapıların detaylı kompozisyonları Tablo 2.1.'de verilmektedir. Camı oluşturacak oksitler gerekli miktarda hassas terazide tartılarak, temiz bir kap içerisinde karıştırılmış ve platin kroze içerisine konmuştur. Kroze içerisindeki kimyasallar, 1500 °C sıcaklığa ayarlanmış yüksek sıcaklık fırınında 3 saat tutularak eritilmiştir. Bu süre sonunda eriyik haline gelmiş cam, silindirik şeklindeki kalıba dökülerek şekillendirilmiş ve derhal daha önceden 450°C' ye ayarlanmış tavlama fırınına konmuştur. Tavlama fırınında yaklaşık 1 saat bekletilen cam numuneler daha sonra oda sıcaklığına dek soğutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen cam bloklar ölçümlere hazırlanması için kesme ve parlatma işlemlerinden geçirilmiştir. camların Üretilen elektriksel özdirenç değerlerinin sıcaklığa bağımlılığını incelemek ve

iletim mekanizmalarını araştırmak amacıyla 65-420 K sıcaklık aralığında direnç ölçümleri, Hot-Stage yüksek sıcaklık elektriksel ölçüm cihazı ile desteklenen, kryostat sistemi kullanılarak alınmıştır.

Tablo 2.1. ZnO içeren silikat cam yapıların kodları v	ve
kompozisyonları.	

Cam Kodu	Cam Kompozisyonu			
SZ0	%1 TiO ₂ - %3 CaO - %1 Al ₂ O ₃ - %25 Na ₂ O - %70 SiO ₂			
SZ5	%1 TiO ₂ - %3 CaO - %1 Al ₂ O ₃ - %25 Na ₂ O - %5 ZnO - %65 SiO ₂			
SZ10	%1 TiO ₂ - %3 CaO - %1 Al ₂ O ₃ - %25 Na ₂ O - %10 ZnO - %60 SiO ₂			
SZ15	%1 TiO ₂ - %3 CaO - %1 Al ₂ O ₃ - %25 Na ₂ O - %15 ZnO - %55 SiO ₂			

Tüm numunelerin ölçülen direnç değerlerinden yararlanılarak, her bir sıcaklık değeri için elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. *In* (σ) ~ 1000/T ve *In* (σ T) ~ 1000/T değişim grafikleri çizilerek farklı sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerji değerleri belirlenmiştir.

Numunelerin geçirgenlik ve soğurma spektrumları Shimadzu UV-VIS 2550 Spektrofotometre cihazı ile ve Tauc eğrileri yardımıyla optik bant aralığı değerleri belirlenmiştir. OPTO S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazı ile tüm cam numunelerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi optik sabitleri belirlenmiştir.

3. Bulgular

3.1. Elektriksel Özellikler

Elektriksel ölçümler 65-420 K sıcaklık aralığında, sandviç formda kontaklar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda tüm cam yapıları için öncelikle oda sıcaklığındaki elektriksel özdirenç değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değerleri incelenerek cam yapıların iletim mekanizmaları hakkında yorumlar yapılmıştır.

3.1.1. Üretilen cam yapıların elektriksel özdirenç değerleri

Tablo 3.1'de %1 TiO₂ - %3 CaO - %1 Al₂O₃ -%25 Na₂O - % (70-x) SiO₂ : x ZnO (x= 0, 5, 10, 15) cam yapıları için oda sıcaklığında hesaplanan elektriksel özdirenç değerleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Silikat cam yapıların oda sıcaklığındaki özdirenç değerleri.

Cam kodu	Özdirenç (Ω cm)
SZO	5.1×10 ⁹
SZ5	3.6×10 ⁹
SZ10	5.0×10 ⁹
SZ15	5.9×10 ⁹

Tablo 3.1. incelendiğinde ZnO ilavesiyle SZ cam yapılarının elektriksel özdirenç değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı ve değerlerin aynı mertebede kaldığı görülmektedir.

3.1.2. Üretilen cam yapıların sıcaklığa bağlı elektriksel özelliklerinin incelenmesi

Amorf katılarda dc iletim mekanizmaları temel olarak üç grupta incelenebilir.

1. Isıl aktivasyon süreci: Bu süreçte oda sıcaklığının üzerinde alınan veriler lineer bir değişim olarak karşımıza çıkar. Bu durum aşağıda verilen Arrhenius bağıntısıyla tanımlanabilir.

 $\sigma(T) = \sigma_o \exp [-\Delta E / kT]$ (1)

burada σ_o ilk exponansiyel değer, ΔE aktivasyon enerjisi, k Boltzmann sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır.

2.Küçük polaran sıçrama (SPH) mekanizması: Bu mekanizmada oda sıcaklığının altında alınan veriler lineer bir değişim olarak kendini gösterir. Bu durum aşağıda verilen bağıntı ile tanımlanabilir.

$$\sigma(T) = (\sigma_o / T) \exp \left[-\Delta E / kT\right]$$
(2)

3.Değişken mesafeli sıçrama (VRH) mekanizması: Değişken mesafeli sıçrama modelinde iletkenlik sıcaklıkla T^(-1/4) şeklinde bir değişim sergiler ve

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp [-(T_0/T)^{1/4}]$$
(3)

denklemiyle ifade edilir. Burada T_o karakteristik sıcaklıktır. Bu denklem, oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda iletkenlik eğrisi lineer olmayan davranış gösterirse uygulanabilir (Abdel-Wahab *et al*. 2006).

Üretilen tüm cam yapıları için ln (σ) ~1000/T grafiklerinde iletkenliğin farklı davranışlar sergilediği bölgeler tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda bu grafiklerde lineerliğin görüldüğü bölge I. Bölge olarak adlandırılmıştır. Bu bölgeden sonra lineerlikten sapmanın görüldüğü bölge II. Bölge olarak adlandırılmıştır. Tüm cam yapıları için kullanılan bu sınıflandırma şematik olarak şekil 3.1'de verilmektedir. Her bir cam yapısı için I. Bölgede Eşitlik (1) kullanılarak aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır. Bu bölgede iletkenlikte klasik Arrhenius davranışının etkin olduğu düşünülerek analizler yapılmıştır. Sıçrama mekanizmasının devreye girdiği II. Bölge için, daha yukarıda bahsedilen SPH ve VRH iletim mekanizmaları değerlendirilmiş ve bu bölgelerde sıcaklığa bağlı iletkenlik grafikleri çizildiğinde SPH mekanizması için daha iyi bir uyum yakalandığı görülmüştür. Bu nedenle II. Bölgedeki elektriksel iletkenlik verileri SPH mekanizmasına göre açıklanmıştır. Bu bölge için, Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilen In (σT) ~1000/T grafikleri çizilerek, küçük polaran sıçrama (SPH) mekanizması için aktivasyon enerjileri (E_{s1} ve E_{s2}) Eşitlik (2) kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1. Üretilen camlarda görülen tipik ln (σ) ~ 1000/T grafiği.



Şekil 3.2. SPH iletim mekanizmasının görüldüğü bölgenin şematik gösterimi.

Silikat tabanlı cam yapıların 65-420 K sıcaklık aralığında çizilen ln (σ) ~1000/T grafikleri Şekil 3.3'te ve 65-250 K sıcaklık aralığında çizilen ln

(σT) ~1000/T grafikleri 3.4'de ise Şekil verilmektedir. Bu grafikler kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri ise Tablo 3.2'de verilmiştir. Tablo 3.2 incelendiğinde 1. Bölgeler için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin ZnO ilavesi ile arttığı görülmektedir. Bu durum, cam yapısına ilave edilen ZnO bileşiğinin bu konsantrasyonlarda cam yapıcı olarak görev aldığını işaret etmektedir. Bu durumda bağ yapmayan oksijen (non-bridging oxygen-NBO) yoğunluğu azalacak, yapı daha sıkı bir hal alacak, Na⁺ iyonu için daha zor hareket edebileceği bir ağ yapısı oluşacak ve mobilitesi azalacaktır. Tablo 3.2'de verilen E_{s1} ve E_{s2} değerleri incelendiğinde, ZnO içeren silikat cam yapılarda bu değerlerde bir artış olduğu görülmektedir. Bu durumun yapıya giren ZnO' nun cam yapıcı olarak davranması sonucu NBO yoğunluğunu azaltması ve neticesinde lokalize bunun durumlarının genişliğinin de azalmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Böyle bir yapıda sıçrama iletimi için gerekli seviyelerin sayısı azalacak ve aktivasyon enerjilerinde bir artış gözlenecektir.



Şekil 3.3. Silikat camların 65-420 K sıcaklık aralığında çizilen ln (σ) ~1000/T grafikleri



Şekil 3.4. Silikat camların 65-250 K sıcaklık aralığında çizilen ln (σ T) ~1000/T grafikleri

TiO₂-CaO-Al₂O₃-Na₂O-SiO₂ Cam Yapısının Elektriksel ve Optik Özellikleri Üzerine ZnO Miktarının Etkisi, Cetinkaya Colak vd.

NUMUNE	E _a (meV)	E _{S1} (meV)	E _{S2} (meV)
SZO	196	87	14.8
SZ5	225	129	26.9
SZ10	265	138	16.6
SZ15	221	109	15.9

Tablo 3.2. Silikat cam yapıların aktivasyon enerji değerleri.

3.2. Optik Özellikler

3.2.1. Üretilen cam yapıların geçirgenlik ve soğurma spektrumları

Şekil 3.5 ve 3.6'da silikat tabanlı cam yapıların soğurma katsayısı ve geçirgenlik spektrumları



Şekil 3.5. Silikat camların soğurma katsayısı spektrumu.



AKÜ FEMÜBİD 17 (2017) 011102

verilmiştir. İki grafik beraber incelendiğinde yapıya ZnO ilave edilmesiyle görünür bölgede geçirgenliğin arttığı ve soğurma katsayısının azaldığı görülmektedir. En yüksek geçirgenliğin gözlendiği SZ15 camında, geçirgenlik değeri 450 nm'de %95 oranına kadar yükselmektedir.

3.2.2. Üretilen cam yapıların optik bant yapılarının incelenmesi

Camların optik bant aralıkları, UV absorpsiyon kenarından Tauc bağıntısı kullanılarak hesaplanabilir (Punia *et al*. 2011):

$$\alpha h\vartheta = A(h\vartheta - E_{opt})^n \tag{4}$$

burada α , absorpsiyon katsayısı; hu, gelen foton enerjisi; A, sabit; E_{opt}, optik bant aralığı enerjisi; n ise elektronik geçiş tipine bağlı bir parametredir. Direkt izinli geçişler için n=1/2; indirekt izinli geçişler için n=2'dir (Parmar *et al.* 2013).

Üretilen silikat camlarda daha iyi uyumun sağlandığı n=2 durumu için çizilen $(\alpha h v)^{1/2} \sim h v$ grafikleri Şekil 3.7'de ve hesaplanan optik bant aralığı değerleri ise Tablo 3.3'de verilmiştir. ZnO ilavesiyle silikat cam yapıların optik bant aralığı değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Bir cam ağ yapısında NBO yoğunluğunun absorpsiyon karakteristiklerinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir (Zaid et al. 2012). ZnO'nun silikat cam yapısına girerek ağ yapıcı olarak davranması sonucu NBO yoğunluğunu azalttığını ve bu durumun optik bant aralığı değerlerinde bir artışa sebep olduğunu düşünmekteyiz.

Tablo 3.3. Silikat camların optik bant aralığı değerleri.

NUMUNE	E _{opt} (eV)
SZO	3,654
SZ5	3,819
SZ10	3,822
SZ15	3,848

3.2.3. Üretilen cam yapıların optik sabitlerinin belirlenmesi

Üretilen silikat camların optik sabitlerini belirlemek amacıyla Spektroskopik Elipsometre cihazı kullanılmıştır. Tüm numuneler optik için sabitler(kırılma indisi ve sönüm katsayısı) soğurmanın az olduğu bölgelerde sağlıklı sonuçlar veren Cauchy-Urbach modeli ile belirlenmiştir. Bu nedenle, camların soğurma spektrumları da göz önüne alınarak elipsometre ölçümleri 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır. En uygun gelme açısı 75° olarak belirlenmiş ve her bir cam örnek için Ψ spektrumları alınmıştır. Ölçülen ve Cauchy-Urbach modeli ile belirlenen veriler için en iyi uyum (fitting) sağlanarak camların kırılma indisi ve sönüm katsayıları belirlenmiştir (Cetinkaya Colak et al. 2012).



Şekil 3.7. Silikat camların $(\alpha h v)^{1/2} \sim hv$ grafikleri

Şekil 3.8'de Silikat tabanlı cam yapıların Ψ spektrumları verilmektedir. Modelleme ile ilgili Cauchy-Urbach parametreleri Tablo 3.4'de

verilmektedir. Ψ spektrumları incelendiğinde tüm numuneler için deneysel veri ve teorik model arasındaki uyumun gayet iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 3.8. Silikat tabanlı cam yapıları için Ψ spektrumları.

Tablo 3.4. Silikat cam yapıların Cauchy-Urbach model parametreleri.

NUMUNE	A _n	B _n (nm)²	C _n (nm)⁴	A _k	B _k (eV) ⁻¹
BPOF	1.697	0.002	0.003	0.068	1.11
BP5F	1.715	0.009	0.118	0.112	1.13
BP10F	1.737	0.008	0.008	0.102	1.13
BP15F	1.786	0.007	0.005	0.147	1.18

Silikat tabanlı cam yapıların kırılma indisi ve sönüm katsayısı spektrumları da Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da verilmiştir. Kırılma indisi spektrumlarından görüldüğü gibi silikat yapısına giren ZnO miktarı arttıkça, kırılma indisi değerlerinde düzenli bir azalış vardır. Bu durumun ağ yapıcı olarak davranan ZnO'nun NBO yoğunluğunu azaltmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.



Şekil 3.9. Silikat cam yapıların kırılma indisi spektrumları.



Şekil 3.10. Silikat cam yapıların sönüm katsayısı spektrumları.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, çeşitli teknolojik alanlarda uygulama alanı bulan, farklı oranlarda ZnO içeren silikat cam yapılarının üretilmesi, elektriksel ve optik özellikleri üzerine geniş bir araştırmaya yer verilmiştir.

Üretilen cam yapıların elektriksel özellikleri incelenirken, yüksek sıcaklık bölgesinde, iyonik iletimin etkin olduğu bölgeler için klasik Arrhenius bağıntısı yardımıyla aktivasyon enerji değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, sıcaklığın düşük olduğu bölgelerde ise küçük polaron sıçrama (SPH) mekanizmasının etkin olduğu belirlenmiş ve buna bağlı aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda, üretilen tüm silikat cam yapılarında, ZnO bileşiğinin ağ yapıcı olarak rol aldığı sonucuna varılmıştır. Tüm konsantrasyonlarda ZnO, yapıdaki NBO yoğunluğunu azaltmış ve aktivasyon enerjileri SZO numunesine göre daha yüksek çıkmıştır.

Yapılan optik ölçümler sonucunda, ZnO'nun geçirgenlik değerlerinde artışa neden olduğu gözlenmiştir. Özellikle SZ15 numunesinde görünür bölgede yaklaşık %95 geçirgenlik değerine ulaşılmıştır. Yapıda ağ yapıcı olarak davranan ZnO bileşiği NBO yoğunluğunu azaltmış ve bu durum daha yüksek optik bant aralığı değerlerinin ve daha düşük kırılma indisi değerlerinin görülmesine sebep olmuştur.

Kaynaklar

Abdel-Wahab, F., Aziz, M.S., Mostafa, A.G., Ahmed, E.M, 2006. Electrical conductivity and dielectric properties of some vanadium–strontium–iron unconventional oxide glasses. *Materials Science and Engineering B*, 134, 1–8.

Busio, M., Steigelmann, O., 2000. New frit glasses for displays, *Glass Science Technology*, 73, 319–325.

Cetinkaya Colak, S., Akyuz, I., Atay, F., 2016. On the dual role of ZnO in zinc-borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432, 406-412.

Chimalawong, P., Kirdsiri, K., Kaewkhao, J. and P. Limsuwan, P., 2012. *Procedia Engineering*, 32, 690-698.

Ding, L., Yang, Y., Jiang, X., Zhu, C. and Chen, G., 2008. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 1382-1385.

Kocabağ, D., 2002. Cam kimyası, özellikler, uygulaması, Birsen yayınevi, İstanbul, 417 sf.

Morsi, R.M.M., Basha, M.A.F., Morsi, M.M., 2016. Synthesis and physical characterization of amorphous silicates in the system SiO_2 -Na₂O- RO (R = Zn, Pb or Cd). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 439, 57–66

Parmar, R., Kundu, R.S., Punia, R., Kishore, N. and Aghamkar, P., 2013. Fe2O3 modified physical, structural and optical properties of bismuth silicate glasses. *Journal of Materials*, 2013, 5s.

Punia, R., Kundu, R.S., Hooda, J., Dhankhar, S., Dahiya, S. and Kishore, N., 2011. Effect of Bi_2O_3 on structural, optical and other physical properties of semiconducting zinc vanadate glasses. *Journal of Applied Physics*, 110, 33527.

Rosenthal, A.B. and Garofalini, S.H., 1987. Structural role of zinc oxide in silica and soda-silica glasses. *Journal of American Ceramic Soc.*, 70, 821-826.

Zaid, M.H.M., Matori, K.A., Abdul Aziz, S., Zakaria, A. and Ghazali, M.S.M., 2012. Effect of ZnO on the Physical Properties and Optical Band Gap of Soda Lime Silicate Glass. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 7550-7558.