

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLMİŞ
TİTANYUM DİOKSİT (TiO₂) İNCE FİLMLEİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ahmet Buğrahan BAYRAM

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Murat KALELİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI
ISPARTA - 2018**



© 2018 [Ahmet Buğrahan BAYRAM]

TEZ ONAYI

Ahmet Buğrahan BAYRAM tarafından hazırlanan "Ultrasonik Sprey Piroлиз Yöntemi ile Biriktirilmiş Titanyum Dioksit (TiO₂) İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Murat KALELİ
Süleyman Demirel Üniversitesi



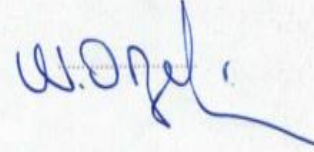
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Hüseyin Ali YALIM
Afyon Kocatepe Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Nuri ÖZEK
Süleyman Demirel Üniversitesi



Enstitü Müdürü **Prof. Dr. Yasin TUNCER**

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Ahmet Buğrahan BAYRAM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Yarıiletkenler.....	6
2.3. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri.....	8
2.4. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri.....	8
2.5. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri.....	9
2.6. TiO ₂ ' in Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	10
2.7. İnce Film Biriktirme Teknikleri.....	12
2.7.1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD).....	12
2.7.1.1. Saçırma ile biriktirme yöntemi (Sputter).....	13
2.7.1.2. Termal buharlaştırma yöntemi (Thermal Evaporation).....	14
2.7.1.3. Elektron demeti yöntemi (e-Beam Evaporation).....	16
2.7.1.4. Ani buharlaştırma yöntemi (Flash Evaporation).....	17
2.7.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD).....	17
2.7.3. Solüsyon temelli büyütme yöntemleri.....	18
2.7.3.1. Döndürmeli kaplama tekniği (Spin Coating).....	18
2.7.3.2. Daldırarak kaplama tekniği (Dip Coating).....	19
2.7.3.3. Püskürtme kaplama tekniği (Spray Pyrolysis).....	21
2.8. Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniği ve Parametreleri.....	22
2.8.1. Ultrasonik sprej piroliz tekniği (USP).....	22
2.8.2. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile üretim parametreleri.....	23
2.8.2.1. Konsantrasyon etkisi.....	23
2.8.2.2. Ultrasonik frekansın etkisi.....	24
2.8.2.3. Çözelti akış hızı ve süresi.....	25
2.8.2.4. Püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe.....	25
2.8.2.5. Alttaş sıcaklığının etkisi.....	25
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1. Alttaş Seçimi ve Temizliği.....	27
3.2. Başlangıç Maddeleri ve Solüsyonun Hazırlanması.....	28
3.3. TiO ₂ İnce Filmlerin Kaplanması.....	28
3.4. Karakterizasyon İşleminde Kullanılan Yöntemler.....	30
3.4.1. X-ışını kırınım analizi (XRD).....	30
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	30
3.4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	31
3.4.4. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS).....	32
3.4.5. Üretim sonrası tavlama işlemi.....	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	34
4.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Sonuçları.....	34

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	39
4.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopi (UV-VİS) Sonuçları.....	47
4.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları.....	51
5. SONUÇLAR.....	57
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	66



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLMİŞ TİTANYUM DİOKSİT(TiO₂) İNCE FİMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ahmet Buğrahan BAYRAM

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Murat KALELİ

Bu çalışmada, TiO₂ ince filmler ultrasonik sprej piroliz (USP) yöntemi ile hazırlandı. Başlangıç solüsyonu 0.1 M titanyum (IV)-bis(acetylacetonat)-diisopropoxide (TiAcAc) ile çözücü olarak etanol (%96) (C₂H₅OH) ve Ph azaltıcı olarak HCl asit ile hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler cam altlıklar üzerine alttaş sıcaklığı 215 °C' de ve 0.35 µm – 3.80 µm kalınlıkta ince film formunda biriktirildi. Nozül frekansı 120 kHz ve akış oranı 0.5 ml / dk olarak ayarlandı. Üretilen TiO₂ ince filmler kristalliliğini arttırmak için atmosfer koşulları altında 30 dakika boyunca 500 °C' de ve 550 °C' de tavlandı. Biriktirilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), elementel analizi (EDS) ve UV-Vis Spektrofotometresi ile araştırıldı. XRD sonuçları spektrumun ana pik noktasının 2θ = 25.3 ° olduğunu ve bu pikin TiO₂' in anataz yapısına karşılık geldiğini göstermektedir. SEM görüntüleri ile ince filmlerin yüzeyinin homojen olmadığını ve farklı boyutlarda taneli yapıda olduğu belirlendi. SEM görüntüleri de gösterdi ki; üretilen ince filmlerin kalınlıkları 0.35 µm – 3.80 µm idi. AFM sonuçlarıyla ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünün 1 nm - 190 nm arasında olduğu bulundu. İnce filmlerin absorban değerleri 200 - 800 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrofotometre ile ölçüldü ve TiO₂ ince filmlerin bant aralığının 2.97 - 3.70 eV arasında olduğu hesaplandı. Elde edilen sonuçlar yorumlandı ve ultrasonik sprej piroliz yöntemi için TiO₂ ince filmlerin seri üretim parametreleri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: İnce Film, TiO₂, Ultrasonik Sprej Piroliz, Solüsyon Mühendisliği, Tavlama

2018, 66 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM DIOXIDE (TiO₂) THIN FILMS BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS METHOD

Ahmet Buğrahan BAYRAM

Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Murat KALELİ

In this study, TiO₂ thin films were prepared by ultrasonic spray pyrolysis (USP) method. Precursor solutions were prepared by 0.1 M titanium (IV) -bis (acetylacetonate) -diisopropoxide (TiAcAc) with ethanol (%96) (C₂H₅OH) as a solvent and HCl acid as Ph reducer. The prepared solutions were deposited as thin film form with a thickness of 0.35 µm – 3.80 µm on glass substrates at a substrate temperature of 215 ° C. The frequency of the spraying nozzle was 120 kHz and the flow rate of solution was 0.5 ml / min. Produced TiO₂ thin films were annealed at 500 ° C and 550 ° C for 30 minutes under atmospheric conditions to increase the crystallinity. The structural, morphological and optical properties of the deposited thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), elemental analysis (EDS) and UV-Vis spectrophotometer. The XRD results show that the main peak of the spectrum at 2θ = 25.3 ° and this peak corresponds to anatase structure of the TiO₂. By SEM images, it was determined that the surface of the thin films was not homogeneous and there are granular structures with different sizes. SEM images also showed that; the thicknesses of the produced thin films were 0.35 µm – 3.80 µm. The surface roughness of thin films was found to be between 1 and 190 nm by AFM results. The absorbance values of thin films were measured with UV-Vis spectrophotometer for the wavelength range of 200 - 800 nm and it was calculated that the band gap range of TiO₂ thin films are between 2.97 - 3.70 eV. The obtained results were interpreted and mass production parameters of TiO₂ thin films were determined for Ultrasonic Spray Pyrolysis method.

Keywords: Thin Film, TiO₂, Ultrasonic Spray Pyrolysis, Solution Engineering, Annealing

2018, 66 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmalarında deneysel ve teorik bilgi yönünden yararlandığım, Yüksek Lisans öğrenciliğimin her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Murat KALELİ' ye teşekkür ederim. Bu çalışmamı yaparken üretim ve karakterizasyon sistemlerinin kullanılmasında bana yardımcı olan Uzm. Murat KOÇ ve Doktora öğrencisi Salih AKYÜREKLİ' ye, çalışmalarımızla ilgili her konuda birbirimize danıştığımız Celal Alp YAVRU' ya ve kimyasal hazırlama sürecinde yardımcı olan Uzm. Dr. Esin EREN' e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca lisans yıllarımdan beri her konuda desteğini esirgemeyen Muhammed GÜN kardeşime, bütün hayatım boyunca bana destek olan ve beni bugünlere getiren aileme ömür boyu müteşekkirim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde 4899-YL1-17 numaralı proje kapsamında bana destek olan "S.D.Ü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP)" ne teşekkür ederim.

Ahmet Buğrahan BAYRAM
ISPARTA, 2018

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkanın enerji bant yapısı.....	7
Şekil 2.2. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.3. Yarıiletkenlerde indirekt bant geçişinin şematik gösterimi	10
Şekil 2.4. Rutil fazın örgü yapısı.....	11
Şekil 2.5. Anataz fazının örgü yapısı.....	11
Şekil 2.6. Saçtırma olayının gösterimi	14
Şekil 2.7. Vakum çemberi	15
Şekil 2.8. 1) Vakum çemberi 2) DC motor 3) Gözlem penceresi 4) Altaş tutucu 5) Isıtıcı 6) Kesici 7) Karanlık monitör başlığı 8) Basınç ölçüm başlığı 9) Çemberin atmosfer anahtarı 10) Turbo pompa vakum kırma vanası 11) Turbo pompa 12-13-14) Termal buharlaştırma güç kaynakları	15
Şekil 2.9. 1) Kontrol bilgisayarı 2) Ampermetreler ve termal buharlaştırma güç kaynakları göstergesi 3) Turba pompa kontrol kısmı 4) Sıcaklık PID kontrol kısmı 5) Ana şalter 6) Aç/Kapa anahtarı	16
Şekil 2.10. Elektron demeti buharlaştırma ünitesi	17
Şekil 2.11. Spin kaplama tekniğinin şematik gösterimi	19
Şekil 2.12. Daldırarak kaplama tekniğinin şematik gösterimi	20
Şekil 2.13. Sprey Piroiliz tekniğinin şematik gösterimi	22
Şekil 3.1. Sonotek Flexi USP cihazı	29
Şekil 3.2. Bruker D8 Advance Twin-Twin XRD cihazı	30
Şekil 3.3. Fei Quanta Feg 250 SEM cihazı	31
Şekil 3.4. Nanomagnetics ez-AFM Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	32
Şekil 3.5. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi.....	32
Şekil 3.6. Protherm kül fırını	33
Şekil 4.1. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında katkısız olarak üretilen tavlınmamış TiO ₂ ince filmlerin XRD grafiği	35
Şekil 4.2. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında katkısız olarak üretilen ve 500 °C' de tavlınmamış TiO ₂ ince filmlerin XRD grafiği.....	35
Şekil 4.3. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında katkısız olarak üretilen ve 550 °C' de tavlınmamış TiO ₂ ince filmlerin XRD grafiği.....	35
Şekil 4.4. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında HCl katkılı üretilen tavlınmamış TiO ₂ ince filmlerin XRD grafiği.....	36
Şekil 4.5. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında HCl katkılı üretilen ve 500 °C' de tavlınmamış TiO ₂ ince filmlerin XRD grafiği.....	37
Şekil 4.6. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında HCl katkılı üretilen ve 550 °C' de tavlınmamış TiO ₂ ince filmlerin XRD grafiği.....	37
Şekil 4.7. HCl katkılı 15 geçiş sayılı TiO ₂ ince filmin sıcaklık bağımlı XRD ölçümü.....	38
Şekil 4.8. Katkısız olarak 5 geçiş sayısında üretilen a) tavlınmamış 100 µm skalalı b) tavlınmamış 40 µm skalalı c) 500 °C' de tavlınmamış 100 µm skalalı d) 550 °C' de tavlınmamış 20 µm skalalı numunelerin SEM görüntüleri	39

Şekil 4.9. Katkısız olarak 10 geçiş sayısında üretilen a) tavlınmamış 50 µm skalalı b) tavlınmamış 50 µm skalalı c) 500 °C' de tavlınmış 50 µm skalalı d) 550 °C' de tavlınmış numunelerin 50 µm skalalı SEM görüntüleri	40
Şekil 4.10. Katkısız olarak 15 geçiş sayısında üretilen a) tavlınmamış 50 µm skalalı b) tavlınmamış 100 µm skalalı c) 500 °C' de tavlınmış 50 µm skalalı d) 550 °C' de tavlınmış 100 µm skalalı e) 550 °C' de tavlınmış numunelerin 10 µm skalalı SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.11. HCl eklenmiş olarak 5 geçiş sayısında üretilen a) tavlınmamış 3 µm skalalı b) tavlınmamış 20 µm skalalı c) 500 °C' de tavlınmış 20 µm skalalı d) 550 °C' de tavlınmış numunelerin 100 µm skalalı SEM görüntüleri	42
Şekil 4.12. HCl eklenmiş olarak 10 geçiş sayısında üretilen a) tavlınmamış 20 µm skalalı b) 500 °C' de tavlınmış 20 µm skalalı c) 550 °C' de tavlınmış numunelerin 100 µm skalalı SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.13. HCl eklenmiş olarak 15 geçiş sayısında üretilen a) tavlınmamış 20 µm skalalı b) 500 °C' de tavlınmış 20 µm skalalı c) 550 °C' de tavlınmış numunelerin 100 µm skalalı SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.14. Katkısız üretilen TiO ₂ ince filmlerin EDS spektrumları a) 5 geçiş b) 10 geçiş c) 15 geçiş.....	45
Şekil 4.15. HCl katkıli üretilen TiO ₂ ince filmlerin EDS spektrumları a) 5 geçiş b) 10 geçiş c) 15 geçiş.....	46
Şekil 4.16. 10 geçiş tavlınmamış ince filmin absorbands ve $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ grafiği	48
Şekil 4.17. Katkısız olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 500 °C' de tavlınmış TiO ₂ ince filmlerin absorbands grafiği.....	48
Şekil 4.18. HCl katkıli olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 500 °C' de tavlınmış TiO ₂ ince filmlerin absorbands grafiği	49
Şekil 4.19. HCl katkıli olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 550 °C' de tavlınmış TiO ₂ ince filmlerin absorbands grafiği	49
Şekil 4.20. Katkısız olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 500 °C' de tavlınmış TiO ₂ ince filmlerin $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ grafiği.....	51
Şekil 4.21. HCl katkıli olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 500 °C' de tavlınmış TiO ₂ ince filmlerin $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ grafiği	51
Şekil 4.22. HCl katkıli olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 550 °C' de tavlınmış TiO ₂ ince filmlerin $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ grafiği.....	52
Şekil 4.23. Katkısız üretilen TiO ₂ ince filmlerin a) 5 geçiş b) 10 geçiş ve c) 15 geçiş ve 500° C' de tavlınmış yüzey görüntüleri	53
Şekil 4.24. HCl eklenmiş üretilen TiO ₂ ince filmlerin a) 5 geçiş b) 10 geçiş ve c) 15 geçiş 500° C' de tavlınmış yüzey görüntüleri	55
Şekil 4.25. HCl eklenmiş üretilen TiO ₂ ince filmlerin a) 5 geçiş b) 10 geçiş ve c) 15 geçiş 550° C' de tavlınmış yüzey görüntüleri	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. TiO ₂ ' in yapı parametreleri	12
Çizelge 2.2. TiO ₂ ' in farklı yapıları için entropi, entalpi ve Eg değerleri	12
Çizelge 4.1. 2θ = 20° - 80° % kristallenmenin değişim tablosu	38
Çizelge 4.2. Katkılı ve katkısız olarak üretilen TiO ₂ ince filmlerin kalınlıkları ...	47



SİMGELER VE KISALTMALAR

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Br	Brom
Ca	Kalsiyum
Co	Kobalt
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
EDS	Enerji dağılım spektrometrisi
E_g	Yasak bant aralığı
eV	Elektron volt
FEG	Alan emisyonlu silah
ITO	İndiyum kalay oksit
Mg	Magnezyum
Na	Sodyum
nm	Nanometre
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
SiO ₂	Silisyum dioksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Si	Silisyum
TiO ₂	Titanyum dioksit
USP	Ultrasonik spreysel piroliz
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür
XRD	X-ışını kırınımı

1.GİRİŞ

İnce filmler farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanan ve kalınlıkları nm ile µm arasında olan malzemelerdir (Bilgin, 2003). Mikro ve nano yapılı opto-elektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan, teknolojik ve bilimsel çalışmalarda önemli bir yer tutan ince filmler, son zamanlarda en çok çalışılan konulardan biridir. Bu konudaki yoğun çalışmaların sebebi; kullanılan malzemelerin çeşitliği, miktarı ve üretim süresinin diğer yığın üretim teknolojilerine göre daha az olmasıdır. Bunun yanında önemli etkenlerden biri de maliyetinin diğer teknolojilere göre daha düşük olmasıdır.

Günümüzde teknolojik gelişmelerin en temel ve belirleyici unsurlarından biriside ince film teknolojisidir. Günlük hayatımızda kullandığımız bilgisayarlar ve elektronik donanımlarından, haberleşme ve sağlık teknolojilerine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Kullanılan ince filmlerin farklı elektriksel, manyetik, optik ve kimyasal vb. özellikleri farklı uygulama alanlarında kullanılma olanağı sağlar. İnce filmler elektriksel özelliklerinden dolayı yarı iletken ve süper iletken cihazlarda, elektronik devre elemanlarında vb. yerlerde kullanılabilirdiği gibi optik özelliklerinin ayarlanabilirliği nedeniyle yansıtıcı kaplamalar ve optik diskler vb. yerlerde de kullanılabilir. Elektromanyetik özelliklerinden dolayı usb' ler ve kimyasal özelliklerinden dolayı da sensörlerde ince film teknolojisi kullanılır.

İnce film teknolojisindeki hızlı değişim ve gelişim; yeni malzemeler ve bunlarla ilgili teknolojilerin gelişimi için fırsat oluşturmaktadır. Çeşitli ince filmlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bilinmesi ve özelliklerinin geliştirilmesi için teorik ve deneysel olarak bu alanda birçok çalışma yapılmaktadır. İnce filmlerin hedeflenen özellikleri gösterebilmeleri için bazı karakteristik üretim parametrelerine (Uygun kalınlık, geçirgenlik, iletkenlik vs.) sahip olmaları gerekir. İnce filmlerin üretimleri sırasında fiziksel ve kimyasal olmak üzere pek çok farklı metot kullanılır (Sönmezoğlu vd., 2012). Bunun nedeni, her üretim metodunun kendine has kalite/performans/hassasiyet gibi olumlu ve olumsuz özelliklerinin olmasıdır. İnce film kaplama yöntemi seçilirken; biriktirilmek istenen malzeme ve kaplama yapılacak yüzeye uygun bir yöntem seçilmelidir.

TiO₂ ince filmler gaz sensörleri, güneş hücreleri, fotokatalitik süreçler, şeffaf elektrot olarak, çevre kirliliği kontrolü, kendini temizleyen yüzeyler ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasının konusu; ince film formunda pek çok uygulama alanı olan TiO₂' in USP yöntemi ile üretim parametrelerinin belirlenmesi ve üretim sonrası bu ince filmlerin farklı koşullarda tavlanarak karakterizasyonunun yapılmasıdır.



2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Giriş

Bu çalışmada kullanılacak olan Ultrasonik Püskürtme Piroliz (USP) Yöntemi, USP yöntemi ile TiO_2 ince film üretimi için belirlenmesi gereken parametreler ve biriktirme işlemi sonrasında üretilen ince filmlerin elektro-optik karakterizasyonunda kullanılan yöntemleri içeren literatür çalışmalarının bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Sprey piroliz (SP) yöntemi ile ince film kaplama işlemi; hazırlanan solüsyonun hava ya da inert bir gaz yardımı ile atomize edilerek alttaş üzerine taşınması ile gerçekleşmektedir. Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yönteminde ise solüsyon ultrasonik ses dalgaları ile atomize edilerek alttaş üzerine biriktirilmektedir. Püskürtme tekniği solüsyon-katı ve gaz-katı proseslerin ikisinin avantajlarını esnek bir şekilde kullanılmasını sağlar.

Bu yöntemle damlacık boyutları mikron altı değerlere kadar atomize edilebileceğinden sadece TiO_2 ince film üretiminde değil diğer pek çok yarıiletken ve süper iletken malzemelerin üretiminde de kullanılabilir. Üretim sırasında pek çok parametreyi değiştirerek istenilen özelliklerde ince filmler üretilebilmektedir. Bu üretim parametrelerinden bazıları; çözücü konsantrasyonu, çözelti akış hızı, alttaş nozül arası mesafe, alttaş sıcaklığı, ortam sıcaklığı gibi parametrelerdir. Bu parametreler ile ince filmlerin genel karakteristiği ayarlanabilmektedir (Yeter, 2012).

Başka bir çalışmada SP tekniği kullanılarak farklı yüzeyler üzerine TiO_2 ince film büyütmesi gerçekleştirilmiştir. Büyütme sırasında altlık sıcaklığı 450 °C olarak ayarlanmıştır. Büyütme işlemi sırasında kullanılan yüzeyler sırasıyla mikroskop camı (lam), ITO kaplı cam ve quartz yüzeylerdir. Bu yüzeyler üzerine büyütülen numunelerin XRD ve SEM sonuçlarına bakıldığında lam yüzey üzerinde diğer yüzeylere oranla daha düzgün bir büyüme gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Büyütmede kullanılan altlık sıcaklığının (450 °C) büyüme için uygun olduğu ve

lam yüzey için de bu sıcaklığın uygun olduğu görülmüştür. UV sonuçlarında ise lam numunelerin yaklaşık olarak %55' lik geçirgenliğe sahip olduğu ve bu optik geçirgenliğinin diğer literatür sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür (Mane vd., 2005).

Yine solüsyon bazlı biriktirme yöntemlerinden daldırarak kaplama metodunun kullanıldığı çalışmada saf olarak üretilen ve farklı oranlarda Co katkılanarak üretilen TiO₂ ince filmler karakterize edilerek bazı yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada karakterizasyon işlemleri XRD, SEM, AFM ve UV sistemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçüm sonuçlarına göre üretilen katkısız ve Co katkılı TiO₂ örneklerinde amorf fazın baskın olduğu görülmüştür. SEM cihazı sonuçlarına göre Co katkı oranının artmasıyla oluşan filmin, yüzey morfolojisinin gözenekli bir hal aldığı gözlemlenmiştir. UV ölçümleri sonucunda saf TiO₂' te optik geçirgenliğinin Co katkılı TiO₂' ten daha yüksek olduğu görülmüştür. Katkı oranının artması optik geçirgenliği negatif yönde etkilemiştir. AFM cihazında parçacık boyutlarına bakılmış ve parçacık boyutlarının katkı miktarı ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. Katkı miktarı arttıkça parçacık boyutlarının da arttığı gözlenmiştir (Öztürk, 2010).

Solüsyon bazlı biriktirme yöntemlerinin kullanıldığı başka bir çalışmada cam, quartz ve silikon kristali üzerine büyütülen nano tanecikli TiO₂ ince filmlerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Tavlama sıcaklığının; filmin kalınlığına, optik geçirgenliğine, kırılma indisine ve yasak bant aralığına etkileri farklı yüzeyler için incelenmiştir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte anataz fazdan rutil faza geçiş olduğu gözlemlenmiştir. Literatürdeki TiO₂ ile ilgili benzer çalışmalarda da yapının 600 °C civarındaki sıcaklıklarda tavlama ile anataz fazdan rutil faza doğru kaydığı belirtilmektedir (Kumar vd., 2010; Yang vd., 2006; Feng vd., 2004; Kholmanov vd., 2003).

Yine solüsyon bazlı biriktirme yöntemlerinden daldırarak kaplama metodunun kullanıldığı çalışmada katkısız SiO₂ - TiO₂ ince filmler biriktirilmiş ve bunların optik özellikleri incelenmiştir. Katkısız TiO₂ ve belli oranlarda Si katkılanarak oluşturulan SiO₂ - TiO₂ ince filmleri karşılaştırılmış ve optik özellikleri ile yapısal

özellikleri incelenmiştir. XRD analizlerinden katkısız TiO₂ ve Si katkılı SiO₂ - TiO₂ karışımı ince filmlerin sıcaklıkla kristal yapılarının değiştiği görülmüştür. 600 °C' ye ulaşan sıcaklıklarda kristal yapısının amorf olduğu ve 1000 °C' ye ulaşan sıcaklıklarda ise kristal yapının rutil ve anataz olduğu görülmüştür (Feng vd., 2004). SiO₂ - TiO₂ karışımı üretilen ince filmlerin 400 nm - 600 nm aralığında UV ölçümü sonuçlarına göre; karışımdaki TiO₂ miktarı arttıkça optik geçirgenliğin azaldığı görülmüştür (Bardakçı, 2007).

Başka bir çalışmada USP yöntemini kullanarak; görünür ışık emilimi için mikron altı TiO₂ parçacıkların yüzey modifikasyonu çalışılmıştır. Üretilen mikron altı TiO₂ parçacıklarının farklı sıcaklıklarda özellikleri incelenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla parçacıklardaki pürüzlülüğün azaldığı ve tanecik boyutunun sıcaklıkla ters orantılı olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça tanecik boyutları küçülmüş ve kristal faz değişmiştir. Tavlama sıcaklığının 500 °C' den 800 °C' ye çıkarılmasıyla, anataz fazdan rutil faza geçiş görülmüştür. Optik geçirgenliğin üretilen parçacıklar için film kalınlığına bağı olarak %30 ile %80 arası olduğu ölçülmüştür (Dugandžić vd., 2012).

Solüsyon bazlı biriktirme yöntemlerinin kullanıldığı başka bir çalışmada farklı tavlama sıcaklıklarında cam, quartz ve silikon yüzey üzerine büyütülen nano tanecikli TiO₂ ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir. Tavlama sıcaklığının ve alttaşın optik özellikler üzerine etkisi filmlerin UV-VIS-NIR spektrumları çekilerek incelenmiştir. Cam ve quartz üzerinde büyütülen ince filmlerin %90' ının üzerinde geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. XRD ve AFM sonuçlarına göre quartz alttaş üzerine büyütülen ince filmlerin yüksek sıcaklıklarda (1000 °C) faz değiştirdiği ve nano tanecikli olduğu görülmüştür. Silikon alttaş üzerinde büyütülen ince filmlerin ise daha düşük sıcaklıklarda (500 °C) faz değiştirdiği ve nano tanecikli olduğu görülmüştür. Sonuç olarak filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin kaplama yapılan alttaşın cinsine ve tavlama sıcaklığına göre değiştiği görülmüştür (Sönmezoğlu, 2010).

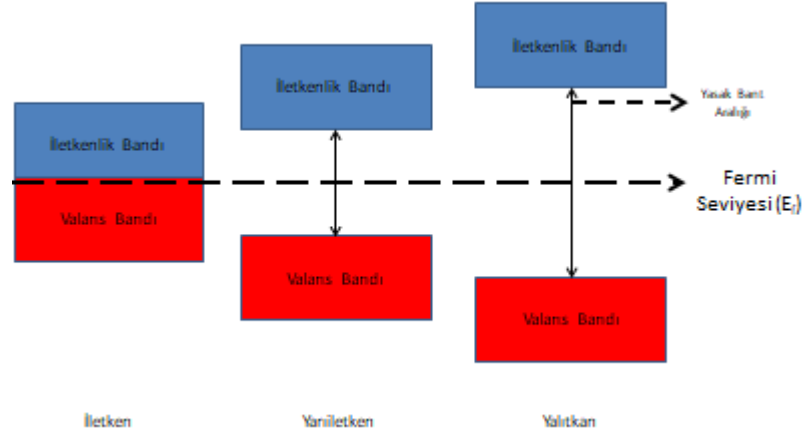
Solüsyon bazlı biriktirme yöntemlerinin kullanıldığı başka bir çalışmada cam alttaş üzerine farklı katman sayılarında büyütülen TiO₂ ince filmlerin optik

özellikleri incelenmiştir. Üretilen ince filmler 550 °C' de atmosfer ortamında tavlansmıştır. XRD sonuçlarına göre oluşan filmlerin anataz fazında olduğu görülmüştür. UV-Vis sonuçlarına göre TiO₂ ince filmlerin kırılma indisi 2.08 – 2.14 aralığında ve geçirgenliğinin %60' ın üzerinde olduğu görülmüştür. Geçirgenliğin film kalınlığı ile değiştii görülmüştür. Film kalınlığının katman sayısına bağlı olarak değiştii gözlemlenmiştir. En kalın filmin 206 nm olduğu görülmüştür (Bardakçı, 2007).

Solüsyon bazlı biriktirme yöntemlerinin kullanıldığı başka bir çalışmada cam alttaş üzerine büyütölen TiO₂ ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Üretilen TiO₂ ince filmler 400 °C sıcaklıkta ve atmosfer ortamında tavlansmıştır. TiO₂ ince filmlerin kalınlıkları tartı yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve 58 - 670 nm aralığında olduğu görülmüştür. Yapısal özellikleri XRD ve FESEM cihazlarında belirlenmiştir. XRD sonuçlarına göre büyütölen TiO₂ ince filmin anataz fazında olduğu görülmüştür. TiO₂ ince filmlerin kristal yapısının [101] doğrultusunda tercihli yönelime sahip olduğu görülmüştür. TiO₂ ince filmlerin tane boyutlarının 30 - 37 nm aralığında olduğu görülmüştür. UV-Vis ölçümlerinde TiO₂ ince filmlerin yasak enerji aralığının 3.50 – 3.70 eV arasında değiştii ve direkt bant geçişli olduğu görülmüştür (Serhat, 2012).

2.2. Yarıiletkenler

Maddeler elektriksel iletkenlik, ısısıl iletkenlik vb. özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Elektriksel özelliklerine göre malzemeleri sınıflandırdığımızda iletken, yalıtkan ve yarıiletken olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. İletkenler elektriği çok iyi ileten ve özdirençleri çok düşük olan malzemelerdir. Yalıtkanlar ise elektriği çok az ileten ve özdirençleri çok yüksek malzemelerdir. Yarı iletkenler ise yalıtkanlar ile iletkenler arasında özdirenç değerine sahip malzemelerdir. Yarıiletken malzemelerin özdirençleri uygulanan sıcaklık ve optik uyarma gibi bazı fiziksel etkiler ile değiştirilebilmekte ve özellikleri katkılama ile kontrol edilebilmektedir. Yarıiletken malzemeler bu özelliklerinden dolayı elektronik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkanın enerji bant yapısı

Şekil 2.1' de görüldüğü gibi mutlak sıfır sıcaklığında tam dolu olan seviye valans (değerlik) bandı olarak adlandırılmaktadır. Valans bandında bulunan elektronlar iletme katılamamaktadır. Valans bandının üzerinde bulunan ilk boş seviyede iletim bandı bulunmaktadır. İletkenlerde valans bandı ile iletim bandı iç içe geçmiş durumdadır. Yarıiletkenler ve yalıtkanlarda ise valans bandı ile iletim bandı arasında E_g kadar enerji farkı vardır. E_g enerji aralığı yarıiletkenlerin kimyasal bağ ve atomlarının türü ile belirlenmektedir. Farklı yarıiletkenlerin E_g enerji aralığı 0.1 eV ile 5.0 eV arasında değişmektedir (Kittel, 1996).

Saf yarıiletkenlerde mutlak sıfır sıcaklığında iletkenlik bandı tamamen boş olup, valans bandı doludur. Valans bandında bulunan elektron ısı ve ışık gibi fiziksel bir etki ile uyarılırsa iletkenlik bandına geçmekte ve valans bandında bir boşluk bırakmaktadır. Dışarıdan elektrik alan ya da manyetik alan uygulandığında bu boşluklar pozitif yük gibi davranmakta ve iletkenliğe katkı sağlamaktadır (Akat, 2012).

2.3. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

Yarıiletkenlerin en önemli özelliği elektriksel iletkenliktir. Yarıiletkenlerde iletkenlerden farklı olarak elektronlar ile birlikte boşluklarda iletkenliğe katkı sağlamaktadır.

Bir yarıiletkene \mathcal{E} elektrik alan uygulandığında, elektronlar \mathcal{E} elektrik alanının tersi yönünde sürüklenmekte ve net bir elektrik akımı oluşturmaktadır. Bu akım için, elektriksel iletkenlik denklemi;

$$\sigma_e = \frac{n e^2 \tau_e}{m_e^*} \quad (2.1)$$

'dir. Burada; σ : iletkenlik, n : elektron yoğunluğu, e : elektronun yükü, τ_e : elektronun yaşam ömrü ve m_e^* : elektronun etkin kütlesidir.

2.4. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Bir yarıiletken üzerine foton geldiğinde atomların elektronları ile gelen foton arasında etkileşim oluşur ve bu etkileşimin türüne göre soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi malzemelerin optik özellikleri ortaya çıkar.

Soğurma olayında, yarıiletkenin üzerine gelen fotonun enerjisi E_g enerji aralığına eşit ya da büyükse valans bandındaki elektron tarafından enerjisi soğurulur ve elektron iletkenlik bandına geçiş yapar. Elektronun geçişi sırasında valans bandında bir boşluk (deşik) bırakır ve elektron-delik çifti oluşur. Soğurma olayının matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir;

$$h\nu \geq E_g \quad (2.2)$$

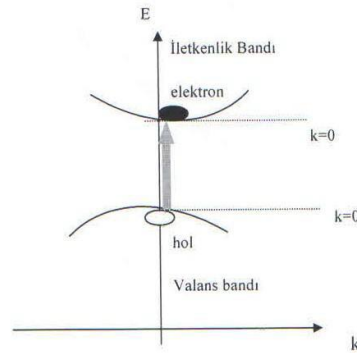
$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (2.3)$$

Bu eşitliklerde, $h\nu$ gelen fotonun enerjisi, E_g yasak bant aralığının enerjisi, λ_g bu yasak bant aralığına karşılık gelen fotonun dalga boyu ve c ışık hızıdır. Bu dalga boyundan büyük olan fotonlar soğrulmadan geçmektedir (Öztürk, 2010).

Yarıiletken malzemelerin E_g yasak bant aralığı, temel soğurma spektrumunun ölçümü ile belirlenmektedir. E_g yasak bant aralığı, soğurma spektrumundan elde edilen $(\alpha h\nu)^m$ değişim grafiği çizilerek hesaplanabilir. $(\alpha h\nu)^m$ grafiğinin lineer olan kısmının doğrultusunda, $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^m = 0$ da kestiği noktanın değeri yarıiletkenin yasak bant aralığını vermektedir. Yarıiletkenin direkt ya da indirekt bant aralığına sahip olduğu $(\alpha h\nu)^m$ denklemindeki m 'in değerine göre belirlenir (Gonzalez ve Santiago, 2007).

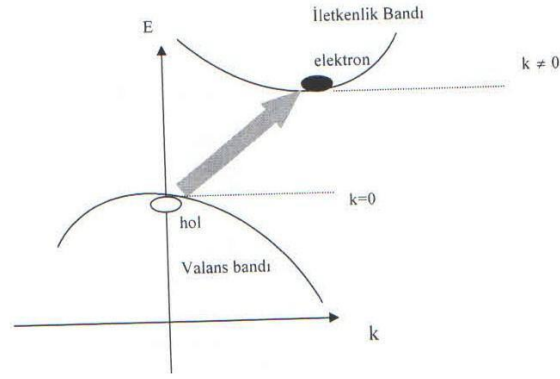
2.5. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

Yarıiletken malzemeler elektron geçişlerine göre direkt ya da indirekt bant aralığına sahip olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Direk bant aralıklı malzemeler için, Şekil 2.2' de gösterildiği gibi iletim bandının minimumu ve valans bandının maksimumu k momentum uzayında aynı değerdedir.



Şekil 2.2. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişinin şematik gösterimi (Küpeli, 2005)

İndirekt bant aralıklı malzemeler için, Şekil 2.3' de gösterildiği gibi iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu aynı momentum uzayında farklı değerlerdedir. Bu geçiş esnasında enerji korunur ama momentumunun yetersiz olmasından dolayı elektronun iletim bandına geçebilmesi için fonon enerjisi de gereklidir.

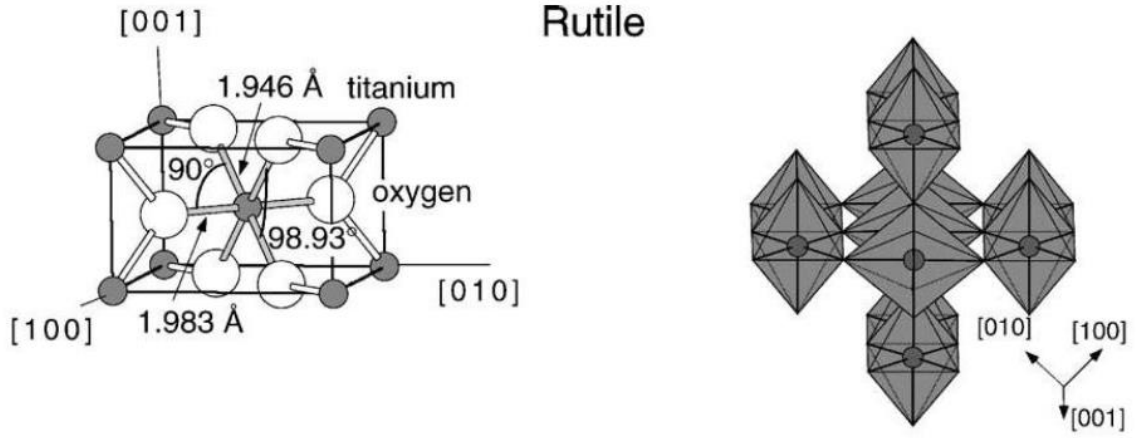


Şekil 2.3. Yarıiletkenlerde indirekt bant geçişinin şematik gösterimi (Küpeli, 2005)

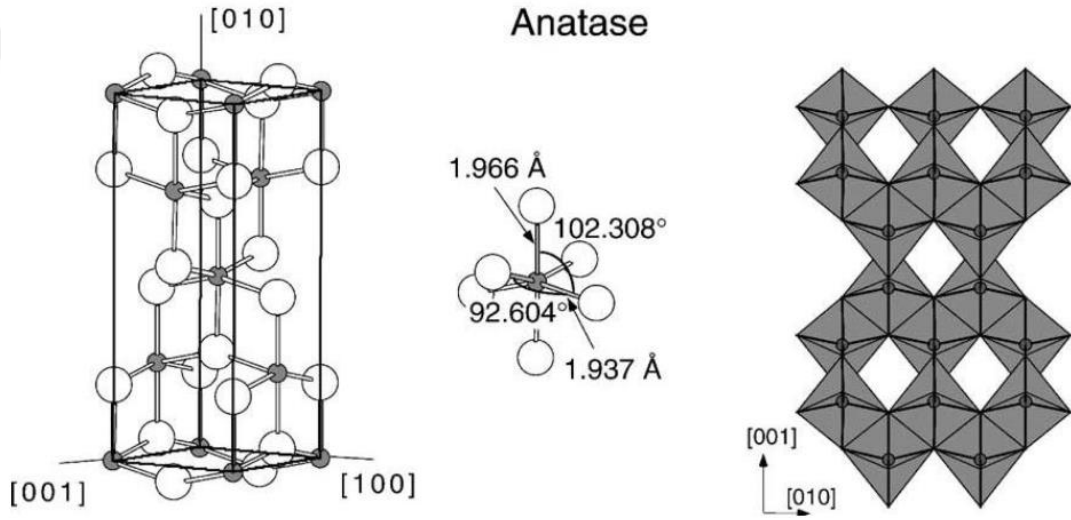
2.6. TiO₂' in Özellikleri ve Kullanım Alanları

Metal geçiş oksit ailesine ait titanyum dioksit geniş bant aralığına sahip bir yarıiletkendir. Elde edilmesinin kolaylığı, sağlık ve çevreye zararlı olmaması sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunlar; gaz sensörleri, güneş hücreleri, fotokatalitik süreçler, şeffaf elektrot olarak, çevre kirliliği kontrolünde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Titanyum dioksitin yaygın olarak rutil (tetragonal), anataz (tetragonal), brukit (ortorombik) ve TiO₂ (monoklinik) olmak üzere dört kristal fazı olduğu bilinmektedir (Carp vd., 2004). Rutil faza yüksek basınç uygulanması ile TiO₂ (II) PbO₂ yapısında (Jamieson ve Olinger, 1969) ve TiO₂ (H) Hollandite yapısında elde edilebilmektedir (Latroche vd., 1989).

Şekil 2.4 ve 2.5' te anataz ve rutil fazlarının örgü yapıları gösterilmektedir. Anataz ve rutil yapı TiO₆ oktahedra zincirlerinin düzeni ile tanımlanmaktadır. Her iki yapıda da her bir Ti⁺⁴ iyonu, 6 tane O⁻² iyonundan oluşan oktahedron tarafından çevrelenmektedir. Bir oksijen atomu 3 tane titanyum atomu ile bağ kurmuştur yani üç tane oktahedraya aittir.



Şekil 2.4. Rutil fazın örgü yapısı (Erdoğan, 2012)



Şekil 2.5. Anataz fazının örgü yapısı (Erdoğan, 2012)

Rutil ve anataz yapı birim hücre başına sırasıyla 6 ve 12 atom içermektedir. Yapıda komşu atomlar arasındaki uzaklıklar farklıdır. Ti-Ti arasındaki uzaklık, anataz yapıda rutil yapıdan daha kısa iken, Ti-O arasındaki uzaklık rutil yapıdan daha uzundur (Fahmi vd., 1993). Kristal parametreleri, Ti-O ve O-Ti-O arası açıları üç yapı için de Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. TiO₂' in yapı parametreleri (Bardakçı, 2007).

	Brokit	Anataz	Rutil
Kristal Yapı	Ortorombik	Tetragonal	Tetragonal
Örgü Sabitleri (Å)	a=9,184 b=5,447 c=5,145	a=3,782 b=3,782 c=9,502	a=4,584 b=4,584 c=2,953
Molekül/Birim hücre	8	4	2
Hacim/Molekül (Å ³)	32,172	34,061	31,216
Yoğunluk (g/cm ³)	3,99	3,72	4,13
Ti-O bağ uzunluğu	1,87~2,04	1,937 (4 tane) 1,965 (2 tane)	1,949 (4 tane) 1,980 (2 tane)
O-Ti-O bağ açısı	77,0°;105,0°	77,7°;92,6°	81,2°;90,0°

Çizelge 2.2' de görüldüğü gibi bu iki kristal yapının örgüleri arasındaki farklılıklar kütle yoğunluğunu, elektronik bant yapısını ve dolayısıyla da kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirmektedir.

Çizelge 2.2. TiO₂' in farklı yapıları için entropi, entalpi ve E_g değerleri (Kaya, 2002).

298,15 K (25 °C)	Anataz	Rutil
ΔH_f° (kcal.mol ⁻¹)	225,8	224,6
ΔG_f° (kcal.mol ⁻¹)	212,6	211,4
S° (cal/deg.mol)	12,03	11,93
ρ (g/cm ³)	3,894	4,25
E _g (eV)	3,2	3,0

2.7. İnce Film Biriktirme Teknikleri

2.7.1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD)

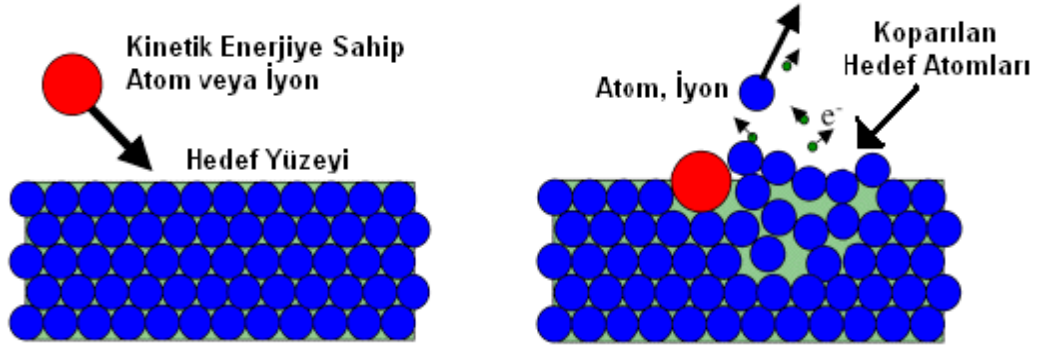
Fiziksel buhar biriktirme yöntemi kısaca vakum ortamında, buharlaştırma veya saçırma gibi fiziksel bir yöntem ile atomların yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan alttaş üzerine biriktirilmesidir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile film kalınlığı birkaç nanometreden mikrometre seviyelerine kadar ayarlanabilmektedir. Bu yöntemde kaplama hızı da saniyede 10 - 100 Å aralığında değiştirilebilmektedir (Gürlük, 2009).

2.7.1.1. Saçtırma ile biriktirme yöntemi (Sputter)

Saçtırma ile biriktirme yöntemi; ince film biriktirme yöntemleri arasındaki en eski yöntemlerden biridir. Günümüzde farklı alanlarda kullanılan en yaygın biriktirme yöntemidir (Tavşanoğlu, 2009). Bu yöntem birçok uygulama alanına sahiptir. Periyodik tabloda bulunan elementlerin çoğu bu yöntemle bir alttaş üzerine biriktirilebilmektedir.

Bu yöntemde, kullanılacak malzemenin atomları iyonize olmuş gaz atomları (Ar vb.) tarafından(yardımla) Şekil 2.6' da gösterildiği malzemenin yüzeyinden kopartılmakta ve bu kopan atomlar alttaşın üzerine biriktirilmektedir. Bu yöntem ısısal olmayan bir buharlaştırma yöntemidir. Bir iyon, katoda (kullanılan kaynak malzeme) çarptığı zaman yüzeyinde birçok etkileşim meydana gelmektedir. Meydana gelen bu etkileşimler iyonize olmuş atomların özgürleştirilmesi, kullanılan malzeme yüzeyinden gaz atomlarının salınımı gibi durumları içermektedir. Saçtırma yönteminde, kullanılan malzemenin yüzey atomları iyon tabancasından çıkan enerji yüklü parçacıklar (hızlandırılmış iyon, elektron vb.) kullanılarak momentum transferi yapılarak fiziksel olarak koparılmaktadır. Hızlandırılmış tanecik kullanılan malzemenin yüzeyine yeterli enerji ile çarptığında buradaki bağları kırarak atomların yerinden kopmasını sağlamaktadır. Yüzeyden koparılan atom saçtırılan atom olarak tabir edilmektedir. Yüzeyden koparılan atomun kaplanacak alttaş üzerine tutunmasıyla kaplama işlemi gerçekleşmektedir (Başkurt, 2010; Tavşanoğlu, 2009). Saçtırma işlemi saçtırmak için kullanılan güç kaynağının cinsine göre adlandırılır ve dört temel yöntem ayrılır. Bunlar; radyo frekansı (RF), doğru akım (DC), manyetik saçtırma ve reaktif saçtırma teknikleridir. Hedef malzemeye ve filmin kaplama hızına göre uygun saçtırma yöntemi seçilir (Thornton, 1983). Elektrotlar arasına uygulanan gerilim bir radyo frekansı üreten kaynaktan geliyorsa bu radyo frekansı saçtırma tekniğidir. Elektrotlar arasına uygulanan gerilim bir doğru akım üreten kaynaktan geliyorsa buda doğru akım saçtırma tekniğidir. Saçtırma tekniğinde manyetik alan etkisiyle odaklama yapılan biriktirme işlemi manyetik saçtırma tekniğidir. Vakumlu ortama soy gaz ile

birlikte, hedef malzeme ile kimyasal olarak etkileşebilecek bir reaktif gaz gönderilirse, bu da reaktif saçırma tekniğidir (Johnson, 2005).



Şekil 2.6. Saçırma olayının gösterimi (Çalışkan, 2009)

2.7.1.2. Termal buharlaştırma yöntemi (Thermal Evaporation)

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri arasında en basit olanıdır. Termal buharlaştırma yöntemi; vakum ortamında, kullanılan kaynak malzeme ısıtarak yüzeyindeki atomların buharlaşması ve alttaş üzerine tutulması ile gerçekleşmektedir. İçerisine buharlaştırılacak malzemelerin yerleştirildiği potalardan veya potayı saran rezistanslardan akım geçirilmekte ve istenile yüksek buharlaşma sıcaklıklarına çıkılabilmektedir.

Potadan geçen akım potayı ısıtmakta ve kullanılan malzemenin buharlaşması için gereken sıcaklığa geldiğinde malzemenin buharlaşmasıyla vakum içerisinde yukarı doğru hareket ederek alttaşlar üzerine toplanmaktadır. Alttaşın sıcaklığı kullanıcı tarafından da ayarlanabilmektedir. Termal buharlaştırma yöntemi ile ince film üretme üç ana birimden oluşmaktadır (Ceylan, 2013).

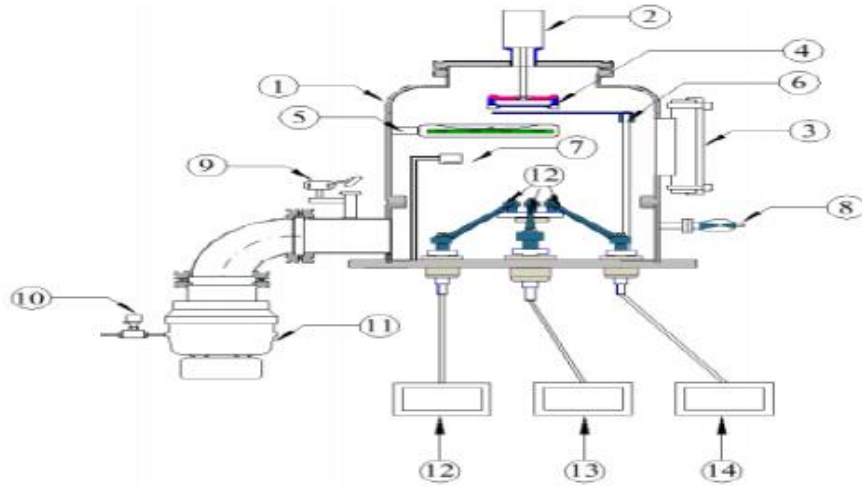
Bunlar sırasıyla;

a) **Vakum Çemberi:** Vakum pompaları istasyonu ve vakum ölçüm sistemi



Şekil 2.7. Vakum çemberi (Ceylan, 2013)

b) **Büyütme Kaynakları ve Kontrolleri:** Termal buharlaştırmayı sağlayan güç kaynakları ve ısıölçerler



Şekil 2.8. 1) Vakum çemberi 2) DC motor 3) Gözlem penceresi 4) Alttaş tutucu 5) Isıtıcı 6) Kesici 7) Karanlık monitör başlığı 8) Basınç ölçüm başlığı 9) Çemberin atmosfer anahtarı 10) Turbo pompa vakum kırma vanası 11) Turbo pompa 12-13-14) Termal buharlaştırma güç kaynakları (Ceylan, 2013)

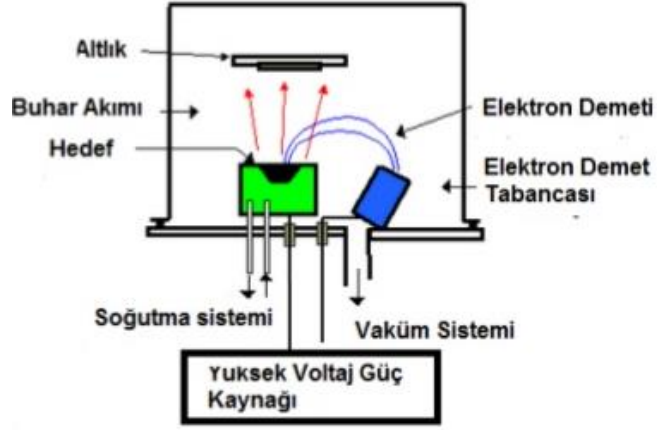
c) **Elektronik Cihaz Kabini:** Vakumlama, vakum okuma, termal buharlaştırma, ısı kontrol, alttaş kontrol gibi bileşenleri kontrol ve takip etme imkanı sağlayan bilgisayar destekli kabin.



Şekil 2.9. 1) Kontrol bilgisayarı 2) Ampermetreler ve termal buharlaştırma güç kaynakları göstergesi 3) Turba pompa kontrol kısmı 4) Sıcaklık PID kontrol kısmı 5) Ana şalter 6) Aç/Kapa anahtarı (Ceylan, 2013)

2.7.1.3. Elektron demeti yöntemi (e-Beam Evaporation)

Elektron demeti sisteminde, Şekil 2.10' da gösterildiği gibi vakum ortamında kullanılan malzeme bir filament kaynağı tarafından oluşturulan elektron ışını ile bombardıman edilmekte ve ısıtılmaktadır. Hızlandırılmış elektron ışını, statik bir mıknatıs ve elektrostatik elektrik alan jeneratörü tarafından oluşturulan elektromanyetik alanının etkisiyle, kullanılan malzeme üzerine odaklanmaktadır. Kullanılan malzemenin yüzeyindeki atomlar koparılarak gaz fazına geçmesi sağlanmaktadır. Gaz fazına geçen atomlar alttaş üzerinde birikmektedir.



Şekil 2.10. Elektron demeti buharlaştırma ünitesi (Quora, 2015)

2.7.1.4. Ani buharlaştırma yöntemi (Flash Evaporation)

Vakumda ani buharlaştırma yönteminde kullanılacak malzemenin tozları asal gaz atmosferi içerisinde bir süre fırınlanmaktadır. Elde edilen tozlar, vakum altında kullandığımız malzemenin süblimleşme sıcaklığına kadar ısıtılmış bir potaya dökülmektedir. Ani buharlaşan malzeme, sıcaklığı 400 °C' de tutulan cam altlıklar üzerinde amorf (düzgün olmayan) yapıda büyütülmektedir. Buharlaşma esnasında ortamın ortalama basıncı 10^{-4} Torr' dan daha küçük olmalıdır (Özdemir, 1992).

2.7.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

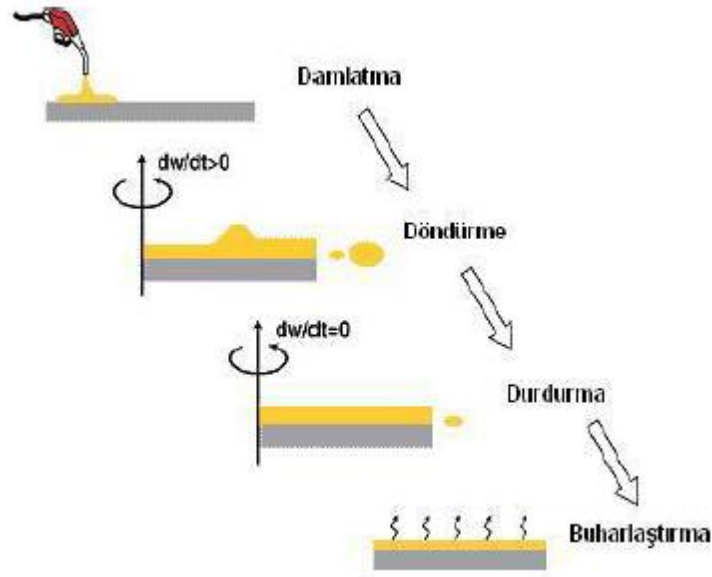
Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kapalı bir ortamda içerisine kimyasal gazların salınımı sonucu kimyasal bir reaksiyon meydana gelmesi ile alttaş üzerine ince film biriktirme işlemidir. Bu yöntem sonucu çok kaliteli ince filmler üretilebilmektedir. Bu yöntemle ortalama 1 nm ile 100 nm aralığında ince filmler kaplanabilmektedir.

2.7.3. Solüsyon temelli büyütme yöntemleri

2.7.3.1. Döndürmeli kaplama tekniği (Spin Coating)

Döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplama işlemi; kullanılacak olan çözelti damlasının altlığın yüksek hızda (3000-4000 dev/dak) döndürülmesi esnasında alttaşın merkezine damlatılması ile gerçekleştirilir. Sert bir tabaka veya az eğimli alttaşlar üzerine ince film üretmek için kullanılan basit ama etkili bir yöntemdir. Şekil 2.11' de gösterildiği gibi döndürmeli kaplama tekniği ile ince film kaplama işlemi 4 adımda gerçekleşmektedir. Bu adımlar; kaplama, döndürme, döndürmeyi bitirme ve buharlaştırmadır. Kaplama adımı alttaşın merkezine hazırlanan çözelti damlatılmaktadır. İkinci adım olan döndürmede, alttaşın merkezine dökülen çözelti merkezci kuvvetin etkisi ile radyal bir şekilde yüzeyin dışına doğru akmaktadır. Üçüncü adımda ise döndürme işlemi sonlandırılmakta ve fazla olan sıvı yüzeyin dışında kalmaktadır. En son adım olan buharlaşma filmlerin oluşumunda en önemli adımdır. Bu adımlar aynı anda da gerçekleşebilir. İstenilen kalınlık ve yapının oluşması için solüsyon özellikleri, döndürme hızı, damlatma hızı, üretim atmosferi gibi parametreler değiştirilebilir.

Döndürerek kaplamanın bir avantajı, film oluşurken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik göstermektedir (Bilgen, 2008).



Şekil 2.11. Spin kaplama tekniğinin şematik gösterimi (Bilgen, 2008)

2.7.3.2. Daldırarak kaplama tekniği (Dip Coating)

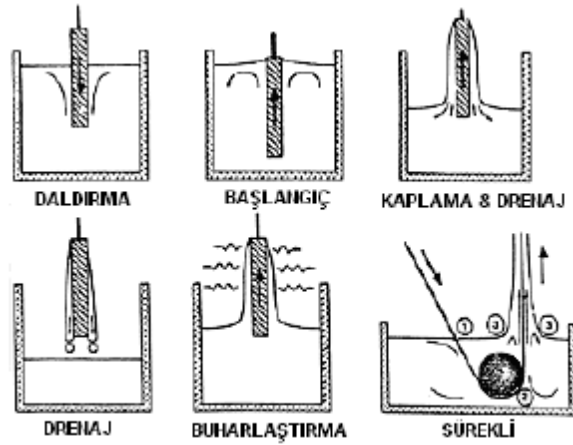
Daldırma yönteminde kullanılan tabakanın birkaç kez solüsyonun içerisine daldırılıp daha sonra yavaşça geri çekilerek yapılan bir kaplama tekniğidir. Solüsyon içerisine daldırılan tabaka dışarı doğru çekilirken fazla solvent tabakadan ayrılmakta/buharlaşmakta ev ince film elde edilmektedir. Tek bir daldırma ile elde edilen ideal filmin kalınlığı ortalama olarak $0.10 - 0.45 \mu\text{m}$ arasındadır (Bilgen, 2008). Şekil 2.12' de gösterildiği gibi daldırarak kaplama tekniği 5 aşamadan oluşmaktadır. Bunlar; daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşmadır. Kaplanacak malzeme hazırlanan solün içerisine daldırılmakta ve aynı hızda ($10-110 \text{ mm/dak}$) yukarı doğru çekilmektedir. Kaplama aşamasında sol ile temas eden kısımları kaplanmaktadır. Kaplama kısmında yer çekim kuvveti, sürtünme kuvveti (sol ile kaplanacak malzeme arasındaki), yüzey gerilimi kuvveti (solün malzemeye tutunmasından oluşan kuvvet) etkilidir. Süzülme aşamasında, yer çekim kuvveti, sürtünme kuvveti ve yüzey gerilimi kuvvetinin etkisiyle sol damlacıklarının bazıları yüzeyi terk etmektedir. Buharlaşma aşamasında ise süzülme sırasında süzilemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar ve en son olarak fırınlama işlemi ile film halini almaktadır. Bu yöntemin avantajları ve dezavantajları şunlardır:

Avantajları;

1. Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilmektedir (Tüp, boru çubuk gibi farklı numuneler kaplanabilir).
2. Üretilen filmlerde düzgün kalınlık elde edilmekte ve filmin kalınlığı kontrol edilebilmektedir.
3. Katkı miktarını en az seviyede tutmak bu teknik ile daha kolaydır.
4. Çözücü veya çözeltinin özelliklerine çok duyarlı değildir.
5. Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilmektedir.
6. Kolay ve ucuz bir tekniktir.

Dezavantajları;

1. Büyük taşıyıcılar için yüksek miktarda çözelti kullanılmaktadır. Çözeltinin maliyeti yüksek ise veya çözelti sabit değilse bu teknik elverişsiz bir tekniktir.
2. Çapraz katkısından dolayı çok katmanlı sistemlerde kullanışlı bir teknik değildir (fakat kullanılabilir).
3. İşlem sırasında taşıyıcının iki tarafı da kaplanmaktadır. Taşıyıcının yalnızca bir tarafı kaplanmak istenirse diğer tarafa maskeleyme yapılması gerekmektedir.



Şekil 2.12. Daldırarak kaplama tekniğinin şematik gösterimi (Bilgen, 2008)

2.7.3.3. Püskürtme kaplama tekniği (Spray Pyrolysis)

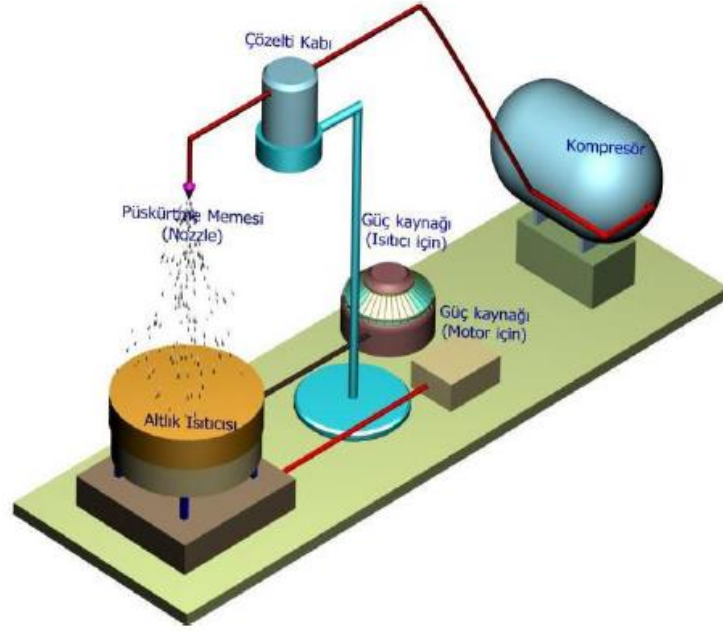
Püskürtme kaplama yöntemi; Şekil 2.13' te gösterildiği gibi hazırlanan çözelti ısıtılmış taban üzerine hava ya da argon gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesi işlemidir. Isıtılmış taban üzerine püskürtülen tanecikler çözeltinin buharlaşmasıyla alttaşın üzerine yapışır ve ince film elde edilir. Genel olarak elde edilen ince filmler polikristal yapıya sahiptir. Bu yöntem basit ve ekonomik olduğundan dolayı en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Basit ve ekonomik olmasının yanında çözelti istenilen şekilde hazırlanarak üretilecek filmlerin fiziksel özellikleri ayarlanabilmektedir. Taban sıcaklığının değerlerine göre uygun çözücü seçimi yapılmaktadır. Etil alkol, çözücü olarak 80 °C' den 250 °C' ye kadar kullanılabilir. 250 °C' den daha yüksek sıcaklıklar için farklı çözücüler kullanılmaktadır (Arabacı, 2001). Bu teknikte üretilen ince filmleri pek çok parametre etkilemektedir. Bu parametreler püskürtme hızı ve zamanı, toplam çözelti miktarı, taşıyıcı gaz, atmosfer, başlangıç çözeltisi, taban sıcaklığı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, çöktürmeden sonraki soğutma hızıdır (Tosun, 2008). Bu yöntemin avantajları ve dezavantajları şunlardır:

Avantajları;

1. Yüksek üretim hızı ve geniş alan kaplayabilme
2. Karmaşık şekilleri kaplama yeteneği,
3. Düşük maliyet, (yüksek sıcaklık ve vakum gerekmemesi)
4. Ucuz ekipman maliyeti.

Dezavantajları;

1. Tekrarlanabilir kalınlık problemleri,
2. Her zaman homojen olmamasıdır.



Şekil 2.13. Sprey Piroliz tekniğinin şematik gösterimi (Tomakin, 2008)

2.8. Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniği ve Parametreleri

2.8.1. Ultrasonik sprej piroliz tekniği (USP)

Ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile manyetik, optik, yarıiletken ve süper iletken özelliklere sahip olan çeşitli malzemeler ince film formunda üretilebilmektedir. Bu yöntem hazırlanan çözeltinin şırınga ile hatta sürülmesi ve nozüle gelen çözeltinin ultrasonik ses dalgaları ile atomize edilerek ısıtılmış olan alttaş üzerine püskürtülmesi ile gerçekleşmektedir. Isıtılmış taban üzerine atomize edilerek püskürtülen damlacıkların alttaşın üzerine düşmeden piroliz işleminin gerçekleşmesiyle alttaşın üzerine tutunması ile ince filmler elde edilmektedir. Genel olarak elde edilen ince filmler polikristal yapıdadır. Bu yöntem basit, ekonomik, geniş alan kaplama imkanı ve vakum gerektirmediği için en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Bu teknikte ürettiğimiz ince filmler üzerine birçok parametre etki etmektedir. Bu parametreler; alttaş sıcaklığı, nozül frekansı, akış hızı, şekillendirme havası basıncı, alttaş ile nozül arası mesafe, püskürtme zamanı, çözelti konsantrasyonu, çözelti miktarı, başlangıç çözeltisi, geçiş sayısı, çözelti damlacıklarının aerodinamiğidir. Üretilmek istenen filmlerin bütün parametreleri ayarlanabilmekte ve istenilen filmler elde edilebilmektedir. Bu

yöntemle üretim yapılırken herhangi bir parametrenin değiştirilmesi elde edeceğimiz filmin bütün özelliklerini değiştirmektedir. Üreteceğimiz filmlere göre parametreler belirlenmekte ve ona göre üretim yapılmaktadır. Bu yöntemin avantajları ve dezavantajları;

Avantajları;

1. Düşük donanım maliyeti
2. Yüksek kaplama oranı
3. Geniş alan kaplama
4. Hazırlanan çözeltiye istediğimiz miktarda katkı yaparak üretilen filmin özelliklerinin ayarlanabilmesi

Dezavantajları;

1. Atmosfer şartlarından etkilenmesi
2. Pürüzlü yapıların oluşabilmesi

2.8.2. Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile üretim parametreleri

Ultrasonik sprej piroliz tekniğinde; ultrasonik frekansı, başlangıç çözeltisi ve konsantrasyonu, püskürtme başlığı ile alttaş arasındaki mesafe, çözelti akış hızı ve süresi, alttaş sıcaklığı parametrelerinin oynanması ile filmin kalitesi, kalınlığı ve fiziksel özellikleri değiştirebilir ve istenilen filmler elde edilebilir.

2.8.2.1. Konsantrasyon etkisi

Partikül oluşumuna en fazla etki eden parametrelerden birisidir. Yapacağımız kaplama kalınlığı veya homojenitenin sağlanması için yoğun ya da seyreltik formda başlangıç solüsyonu ayarlanabilir. Damlacığın merkezindeki konsantrasyon, çözelti denge durumuna eşit veya büyük ise hacimsel çökme görülmektedir. Damlacığın merkezindeki konsantrasyon, denge durumundan küçük ise yüzey çökmesi gerçekleşmektedir. Hacimsel çökme için yüksek, yüzey çökmesi için düşük konsantrasyon uygundur. Hacimsel çökmenin olduğu durumlarda partiküller ısıtılmış bölgede yeterli sürede kalabiliyorsa

boyut dağılımı küçük ve yoğun katı partiküller elde edilmektedir. Damlacıklar ısıtılmış bölgede yeterli sürede kalamazlarsa; dar boyut dağılımına sahip partiküller elde edilmektedir. Yüzey çökmesi olduğunda küçük boyut dağılımına sahip içi boş veya yoğun yapılar elde edilmektedir. Yalnız bu durum her zaman geçerli olmamaktadır. Bazı durumlarda diğer faktörlere de bağlı olarak geniş boyutlarda yapılara da sahip olabilmektedir (Ebin, 2008; Jokanović vd., 2004). USP yönteminde başlangıç çözeltisi hazırlanırken genellikle çözücü olarak su ya da alkol çeşitleri kullanılırken, çözünen malzemenin nitrat, klorür ve asetat gibi tuz formları kullanılmaktadır. Farklı tuzlar kullanılarak hazırlanan başlangıç çözeltilerinden elde edilen partiküllerin yüzey morfolojilerinde farklılık olurken kristal yapıları aynı kalmaktadır (Wang vd., 2004).

2.8.2.2. Ultrasonik frekansın etkisi

Üretime etki eden parametrelerden biriside frekanstır. Püskürtme başlığının (Nozül) frekansı aerosol damlacıklarının boyutlarını etkilemektedir. Frekans artırıldığı zaman aerosol damlacıklarının boyutlarında küçülme meydana gelmektedir. Frekans azaltıldığı zaman ise damlacık boyutlarında büyüme meydana gelmektedir. Frekans aerosol damlacık boyutu ile ters orantılıdır (Tsai vd., 2004). Frekans ile damlacık boyutu arasındaki ifade aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir (Peskin ve Raco, 1963).

$$D= 0.34 \times \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.4)$$

Burada;

d: ortalama damlacık çapı

ρ : çözelti(sıvı) yoğunluğu

γ : yüzey gerilimi

f : gönderilen ultrasonik dalganın frekansıdır.

2.8.2.3. Çözelti akış hızı ve süresi

Çözeltinin akış hızı üretilecek filmlerin kalitesini etkileyen önemli bir parametredir. Çözelti akış hızının ideal değerinin üzerinde olması gözenekli film oluşmasına ve taban sıcaklığının kontrolünün zorlaşmasına sebep olmaktadır. Çözelti akış hızının ideal değerinin altında olması ise enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır. Püskürtülecek çözeltilerin akış hızını belirlemek için akış ölçer kullanılmaktadır. Her çözeltinin kendine uygun akış hızı bulunmaktadır. Akış hızının yanında akış süreside önemli etkenlerdendir. Akış süresinin uzun ya da kısa olması üretilen filmlerin kalınlıklarını ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir (Özer, 2010).

2.8.2.4. Püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe

Püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, üretilen filmlerin kalitesini ve kalınlıklarını etkilemektedir. Aradaki mesafe ideal değer üzerinde olursa çözelti altaşa ulaşmadan çözgeni buharlaşmakta, damlacık sayısı azalmakta ve altaş üzerinde kaplanmayan bölgelere sebep olmaktadır. Aradaki mesafe normal değer altında olursa altaş üzerinde tortular oluşabilmekte ve daha kalın filmler elde edilmektedir. Genellikle aradaki mesafe 30 ile 40 cm arasında değişmektedir (Özer, 2010).

2.8.2.5. Altaş sıcaklığının etkisi

Kimyasal püskürtme tekniğinin kullanıldığı üretim tekniklerinde taban sıcaklığı önemli bir parametredir. Taban sıcaklığı üretilecek filmin fiziksel özelliklerini ve kalınlığını etkilemektedir. Taban sıcaklığı ince filmin oluşması için gereken sıcaklık değerinde olmadığı zaman filmlerin yüzeye tutunması zayıf olmaktadır. Taban sıcaklığının düşük ya da yüksek olması filmlerin kalınlığını da etkilemektedir. Genelde, yüksek taban sıcaklıkları filmlerin ince olmasına ve düşük taban sıcaklıkları ise filmlerin kalın olmasına sebep olmaktadır (Ceylan, 2012). Atmosferik ortamda üretim yapmanın getirdiği bir zorluk ta taban sıcaklığını sabit bir değerde tutulamamasıdır. Bu nedenle; taban sıcaklığından ± 5

°C gibi bir sapmalar olabilmektedir. Püskürtme sırasında kullanılan çözelti ve şekillendirici hava, taban sıcaklığının bir miktar düşmesine neden olmaktadır. İstenen sıcaklık değerlerinde sabit kalabilmek için taban önceden bir miktar yüksek sıcaklıkta ısıtılmalıdır (Köse, 1993; Atay, 2001).



3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Alttaş Seçimi ve Temizliği

İnce film üretiminde seçilen alttaşların önemi büyüktür. Seçtiğimiz alttaş temiz, düz ve çalışma sıcaklığına dayanıklı olmalıdır. Alttaşın temiz ve düz olması kaplamamızın düzgün ve homojen dağılımını sağlamaktadır. Her malzemenin üretim ve tavlama sıcaklığı farklıdır. Bu çalışmamız da alttaş olarak mikroskop camı kullanılmıştır. Camlar yapacağımız işlemlere uygun 2 cm × 2 cm ve 1 cm × 1 cm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır.

Alttaşlar, üzerlerine film kaplamadan önce temizlenmesi gerekmektedir. Cam altlıklar üretim için hazırlanırken özellikle organik kirlere karşı dikkat edilmelidir. Cama altlıklara gözle bakılarak optik girişim deseni takip edilip, yüzeyi kirli veya çizik olan altlıklar tespit edilebilir.

Bu çalışmada cam altlıklar üretim süreci için hazırlanırken; her iki yüzleri de deterjan ve saf su ile cama zarar vermeyecek şekilde temizlendi. Her bir temizleme süreci arasında cam altlıklar iyi bir şekilde saf su ile durulandı. Durulanan camlar tekrar saf sudan geçirilerek temizleme kabının içerisine birbirini çizmeyecek şekilde yerleştirildi ve camların yüzeyini geçecek şekilde saf su eklendi. Cam altlıkların yerleştirildiği beherler, uygulanan kimyasal veya saf suyun etkisini arttırmak için ultrasonik banyoda en az 40 °C' de 20 dakika bekletildi. Camlar banyo işleminden sonra saf azot gazı ile kurutulup etanol ve aseton karışımı içerisine yerleştirilerek tekrar ultrasonik banyoda 40 °C' de 20 dakika bekletildi. Daha sonra camlar kurutulup temizlik işleminin son aşamasına geçilerek camlar seyreltilmiş hidroklorik asit içerisinde ultrasonik banyoda 40 °C' de bekletildi. Bu işlemden sonra camlar saf azot gazı ile kurutulup numune kabında kaplama işlemi yapılana kadar muhafaza edildi. Kaplama yapılmadan önce tekrar azot gazı ile varsa üzerinde kalan toz parçacıkları temizlendi ve camımız üretim için alttaş ısıtıcının üzerine yerleştirildi.

3.2. Başlangıç Maddeleri ve Solüsyonun Hazırlanması

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında TiO_2 film elde etmek için çok farklı başlangıç malzemeleri kullanılabildiği görülmektedir. Elde edilen filmlerin kalınlığı, homojenliği ve kalitesi; kullanılan çözücüye, ortamın nemine, sıcaklığına, alttaş sıcaklığına, tavlama sıcaklığına ve kaplama süresine bağlıdır. Bunlar; titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) (Chen ve Chen, 2003), titanyum isopropoksit ($TiC_{12}H_{28}C_4$) (Ayieko vd., 2012), titanyum tetra butoksit $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ (Erkan vd., 2006), titanyum ethylate $Ti(OC_2H_5)_4$ (Ivanova vd., 2002) , titanyum(IV) n-butoksit ($Ti(OC_4H_9)_4$) (Yu vd., 2005) gibi başlangıç malzemeleridir.

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak titanyum (IV)-bis(acetylacetonat)-diisopropoxide (%75) ($TiAcAc$) ve çözücü olarak etanol (%96) (C_2H_5OH) kullanıldı. Kaplama işlemi için HCl asit katkılı ve katkısız iki farklı başlangıç solüsyon gurubu hazırlandı. Katkısız solüsyon 0.1 M titanyum (IV)-bis(acetylacetonat)-diisopropoxide (%75) ($TiAcAc$) ile etanol balon joje içerisine dolduruldu ve yarım saat ultrasonik banyoda bekletildikten sonra üretime hazır hale getirildi. HCl katkılı başlangıç solüsyonunu elde etmek için; katkısız olarak hazırlanan solüsyon için kullanılan şartlar uygulandı ve sadece 0.05 M HCl asit eklendi.

3.3. TiO_2 İnce Filmlerin Kaplanması

Üzerine ince film biriktirilecek olan cam altlıklar uygun boyutlarda kesildi ve yukarıda anlatıldığı gibi temizlik işlemlerinden geçirildi. Akabinde cam altlıklar üzerine ultrasonik spreylendirilerek piroliz kaplama metodu kullanılarak TiO_2 ince filmlerinin biriktirilmesi aşamasına geçildi.

Hazırlanan başlangıç çözeltisi; sıcaklığı $225\text{ }^\circ\text{C}$ olan camlar üzerine 5, 10 ve 15 sayıda geçiş olmak üzere ultrasonik spreylendirilerek piroliz metodu ile kaplanmıştır. Alttaş sıcaklığı olarak $225\text{ }^\circ\text{C}$ seçilmesinin sebebi; çözücü olarak kullanılan etanolün bu sıcaklıklarda piroliz işlemine uygun olmasıdır (Vaiculis vd., 2012). Bu çalışmada

ideal film morfolojisi elde etmek için kullanılan kaplama parametreleri ise şunlardır; nozül frekansı $f=120$ kHz, alttaş nozül arası mesafe $d=10$ cm, şekillendirici hava basıncı 1 kPa ve akış hızı 0.5 ml/dk. Toplam kaplama süresi 75 dakikadır ve kaplama işlemi atmosfer ortamında yapılmıştır.

Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra TiO_2 ince filmler atmosfer koşullarında 500 °C ve 550 °C' de 30 dakika tavlama işlemine tabi tutulmuştur. İnce film kaplama işlemi Süleyman Demirel Üniversitesi HITEM ve Enerji A.U.M. bünyesindeki ince film üretim laboratuvarlarında bulunan ve Şekil 3.1' de gösterilen SONOTEK Flexi USP cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Sonotek Flexi USP cihazı

3.4. Karakterizasyon İşleminde Kullanılan Yöntemler

3.4.1. X-ışını kırınım analizi (XRD)

X-ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak, malzemelerin kristal yapısı ve örgü parametreleri belirlenebilir. Ultrasonik spreylendirme yöntemi ile farklı geçiş sayılarında üretilen TiO₂ ince filmlerin X-ışını kırınım analizi; Süleyman Demirel Üniversitesi, Enerji ve HITEM merkezleri bünyesindeki karakterizasyon laboratuvarlarında bulunan ve Şekil 3.2' de gösterilen BRUKER D8 ADVANCE TWIN-TWIN XRD cihazı ile yapılmıştır.

Ölçümler, Grazing Incidence XRD (GIXRD) yöntemi ile, $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ aralığında ve 0.01°' lik tarama adımları ile yapılmıştır.

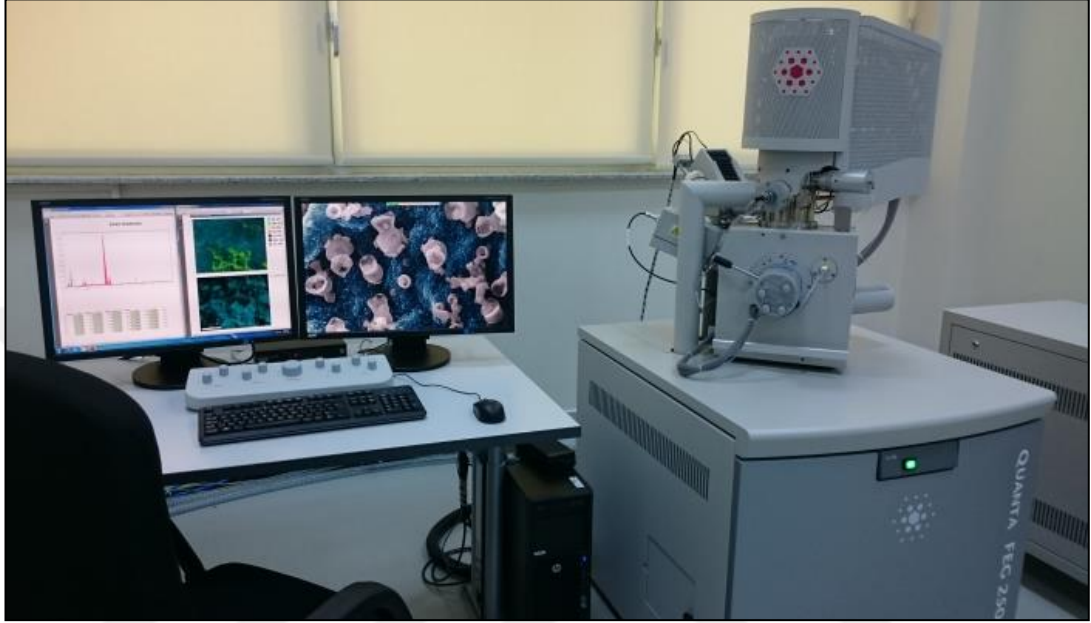


Şekil 3.2. Bruker D8 Advance Twin-Twin XRD cihazı (Kuş, 2017)

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobunun çalışma prensibi; bir elektron kaynağından salınan elektronların numune ile etkileşmesi ve elde edilen verilerin algılayıcılar tarafından işlenerek görüntü elde edilmesidir. Elektron mikroskobu ile üretilen malzemelerin topoğrafik yüzey görüntüleri ve elementel dağılım analizi incelenir. Üretilen TiO₂ ince filmlerin yüzey görüntüleri, kalınlıkları ve elemental oranları, Süleyman Demirel Üniversitesi, Enerji ve HITEM merkezleri karakterizasyon

laboratuvarlarında bulunan ve Şekil 3.3' da gösterilen FEI QUANTA FEG 250 Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) ile belirlenmiştir. Filmlerin elementel analizi SEM cihazına bağlı olan EDAX METEK Enerji-Ayrımlı X-Işını Analiz (EDS) detektörü ile yapılmıştır.



Şekil 3.3. FEI Quanta Feg 250 SEM cihazı

3.4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

AFM esnek bir maniveladan ve (yüzeyi taramak için kullanılan) buna bağlı sivri bir uçtan oluşmaktadır. Uç, numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler (Hooke kanununa göre) manivelanın bükülmesine yol açmaktadır. Genellikle maniveladaki bükülme miktarı, manivelanın bir ucundan dedektöre yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülmektedir.

TiO₂ ince filmlerinin yüzey morfolojisi ve yüzey pürüzlülüğü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Enerji ve HITEM merkezleri bünyesindeki karakterizasyon laboratuvarlarında bulunan ve Şekil 3.4' te gösterilen NANOMAGNETICS ez-AFM Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile yapılmıştır.



Şekil 3.4. Nanomagnetics ez-AFM Atomik Kuvvet Mikroskobu

3.4.4. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS)

TiO₂ ince filmlerin optik özellikleri Süleyman Demirel Üniversitesi, Uygulamalı Temel Bilimler ve Teknolojileri birimi bünyesindeki karakterizasyon laboratuvarlarında bulunan ve Şekil 3.5' te gösterilen Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi ile belirlenmiştir.



Şekil 3.5. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi

3.4.5. Üretim sonrası tavlama işlemi

Tavlama işlemi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Enerji ve HİTEM Merkezleri bünyesindeki ince film üretim laboratuvarında bulunan ve Şekil 3.6' da gösterilen PROTHERM marka kül fırınında gerçekleştirilmiştir. Tavlama işlemleri oksitlemeye destek olması amacıyla atmosfer ortamında yapılmıştır. Hızlı sıcaklık değişimlerinin yapısal kusurlara neden olmaması için ısıtma ve soğutma süreleri kontrollü ve kademeli olarak yapılmıştır

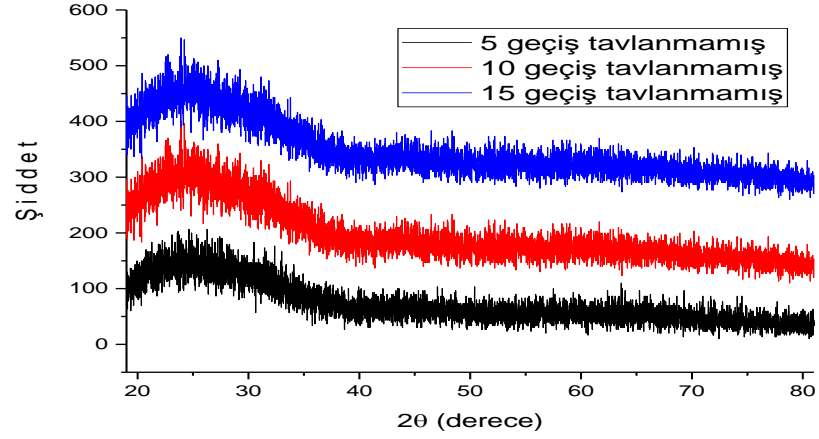


Şekil 3.6. Protherm kül fırını

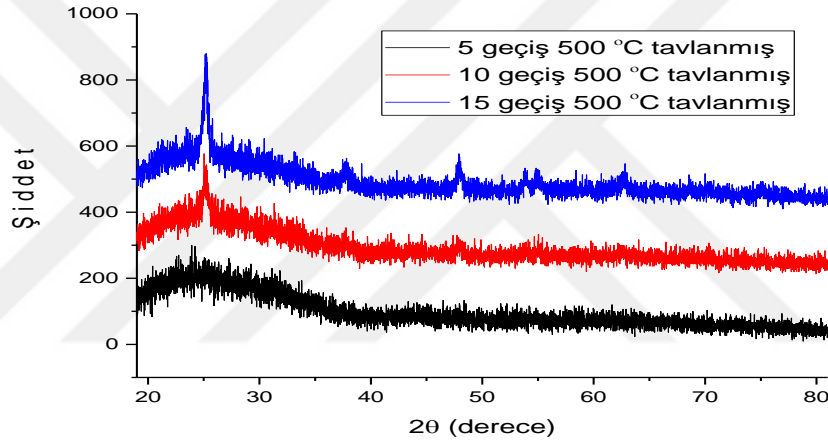
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları

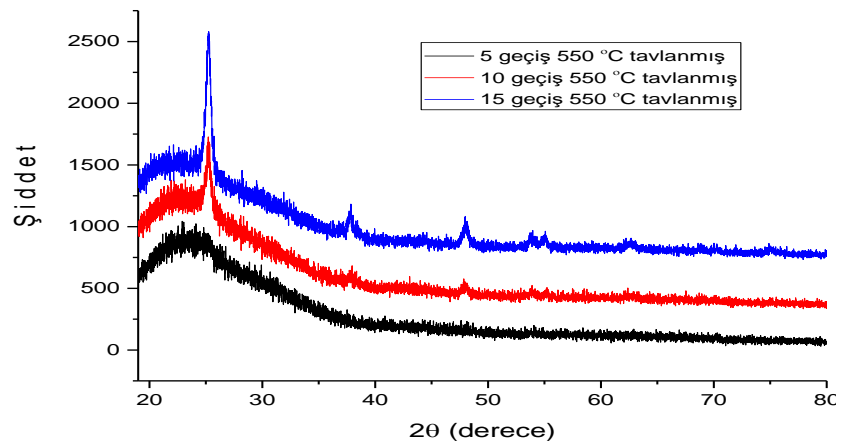
HCl asit ile Ph'ı 1.4'e azaltılan ve katkısız olarak üretilen TiO₂ ince filmlerin yapısal özellikleri XRD cihazı ile incelenmiştir. Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3' de farklı geçiş sayılarında üretilen katkısız TiO₂ ince filmlerin tavlama işleminden önce, 500 °C ve 550 °C'de 30 dakika süre ile atmosfer ortamında tavlandıktan sonraki X-ışını Kırınım (XRD) desenleri gösterilmektedir. Şekil 4.1' de farklı geçiş sayılarında üretilen numunelerin hepsinde, tavlama işlemi yapılmadan kristal yapının tam olarak oluşmadığı görülmektedir. Şekil 4.2' de 500 °C' de tavlama işleminden sonra 5 geçiş ile üretilen filmlerde kristalleşmenin olmadığı, 10 geçiş ile üretilen filmlerde $2\theta = 25.3^\circ$ de kırınım pikinin belirmeye başlamasıyla kristalleşmenin de başladığı, 15 geçişli filmlerde $2\theta = 25.3^\circ$ de kırınım pikinin daha belirgin olduğu görülmektedir. Şekil 4.3' te ise 550 °C' de tavlama işleminden sonra XRD desenleri incelendiğinde oluşan piklerin şiddetleri arttığı, genişliklerinin daraldığı ve tavlama sıcaklığının artmasıyla kristal yapının daha iyi oluştuğu görülmektedir. Yapılan XRD ölçümlerinden elde edilen grafiklerin analizinde; $2\theta = 25.3^\circ$ de beliren ana pik ile TiO₂ ince filmlerin anataz fazında ve (101) yönelimli olduğu PDF 00-021-1272 kütüphanesi ile doğrulanarak tespit edilmiştir. Tavlanmış filmlerden 5 geçiş ile üretilen numunenin amorf olması ve 10 geçiş sayılı numunenin kırınım ana pikinin şiddetinin zayıf olması, TiO₂ yoğunluğunun az olması nedeniyle XRD sisteminin detektöründe yeterli kırınım sinyali oluşturamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD sonuçlarında, filmlerde kalınlık artışıyla kristalleşmenin göstergesi olan kırınım şiddetinin arttığı görülmüştür ve bu değişim EDS analizi sonuçlarındaki titanyum elementine ait sinyal şiddetinin artmasıyla uyumludur.



Şekil 4.1. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında katkısız olarak üretilen tavlansız TiO₂ ince filmlerin XRD grafiği

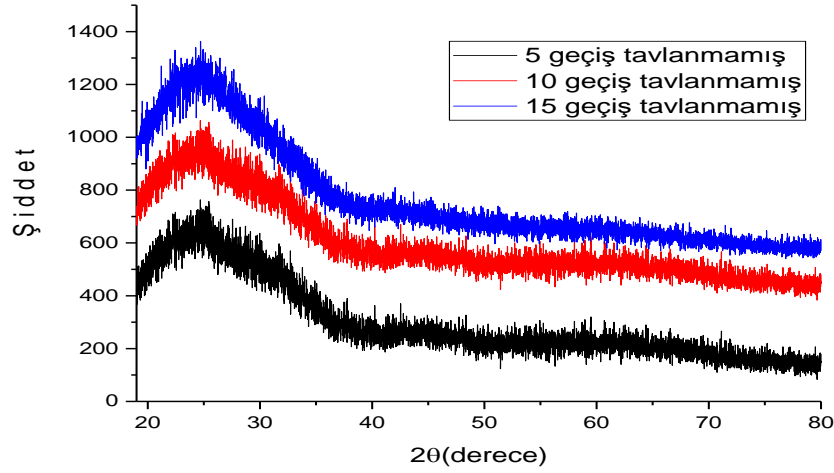


Şekil 4.2. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında katkısız olarak üretilen ve 500 °C' de tavlansız TiO₂ ince filmlerin XRD grafiği

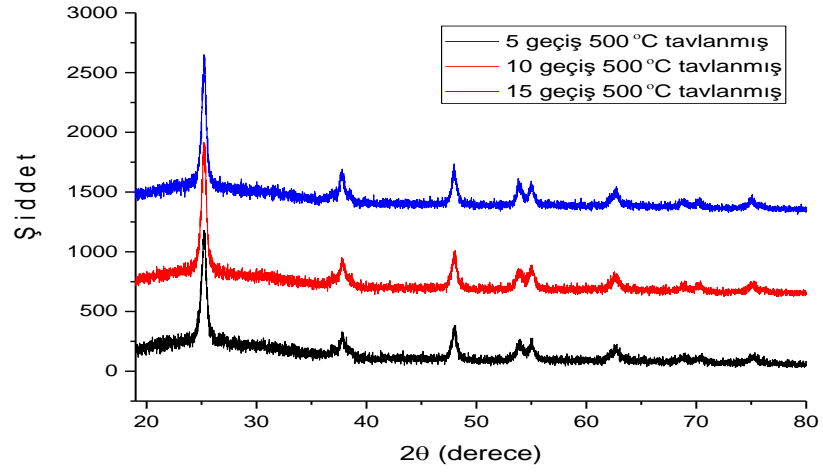


Şekil 4.3. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında katkısız olarak üretilen ve 550 °C' de tavlansız TiO₂ ince filmlerin XRD grafiği

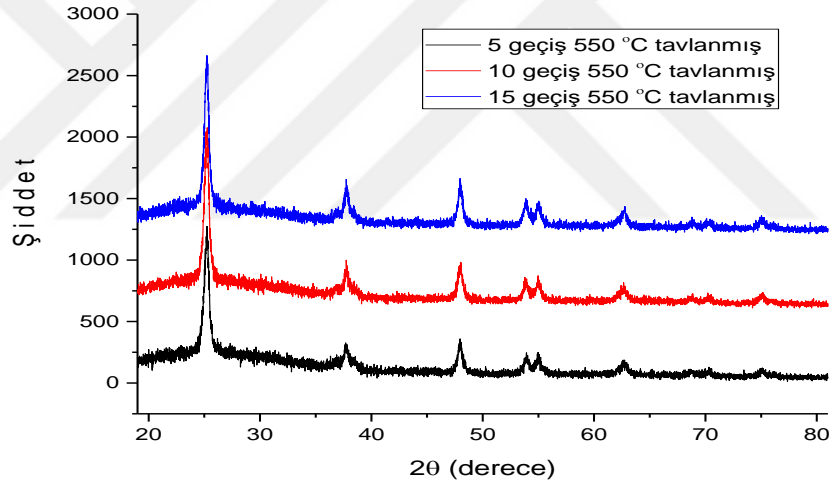
Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6' da farklı geçiş sayılarında üretilen HCl asit eklenerek PH değeri azatılmış TiO₂ ince filmlerin tavlama işleminden önce, 500 °C ve 550 °C' de 30 dakika tavlama işleminden sonra X-ışını Kırınım (XRD) desenleri gösterilmektedir. Şekil 4.4' te farklı geçiş sayılarında üretilen numunelerin hepsinde, tavlama işlemi yapılmadan kristal yapının oluşmadığı görülmektedir. Şekil 4.5' te 500 °C' de tavlama işleminden sonra 5, 10 ve 15 geçiş ile üretilen ince filmlerin XRD desenleri incelendiğinde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan pikler görülmektedir ve bu piklerin varlığı filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. 2θ = 25.3° de beliren ana pik ile katkılı TiO₂ ince filmlerin anataz fazında ve (101) yönelimli olduğu PDF 00-021-1272 kütüphanesi ile doğrulanarak tespit edilmiştir. Ayrıca diğer belirgin piklerde 2θ = 37.8° (004), 48° (200), 53.9° (105), 54.8° (211), 62.5° (204) TiO₂'nin anataz pikleridir. Şekil 4.6' da aynı ince filmlerin 550 °C de tavlama işleminden sonra XRD desenleri incelendiğinde oluşan piklerin şiddetleri arttığı ve genişliklerinin daraldığı görülmektedir. Bu da bize filmlerin kristal yapısının tavlama sıcaklığının artmasıyla iyileştiğini göstermektedir.



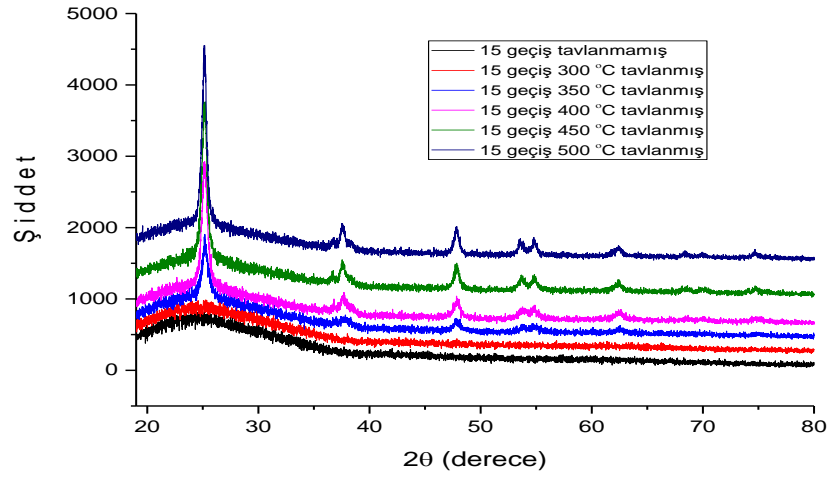
Şekil 4.4. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında HCl katkılı üretilen tavlannamış TiO₂ ince filmlerin XRD grafiği



Şekil 4.5. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında HCl katkılı üretilen ve 500 °C' de tavllanmış TiO₂ ince filmlerin XRD grafiği



Şekil 4.6. 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında HCl katkılı üretilen ve 550 °C' de tavllanmış TiO₂ ince filmlerin XRD grafiği



Şekil 4.7. HCl katkılı 15 geçiş sayılı TiO₂ ince filmin sıcaklık bağımlı XRD ölçümü

Şekil 4.7' de HCl katkılı 15 geçiş sayılı TiO₂ ince filmin sıcaklık bağımlı XRD ölçümü sonuçlarına göre; kristalleşme sıcaklığı 350 °C' de başlamakta ve sıcaklık arttıkça kristalleşmenin arttığı görülmektedir.

2θ = 20° - 80° arasında yapılan ve yukarda verilen tüm indisleri içeren genel kristallenme yüzde değerleri Çizelge 4.1. de verilmiştir.

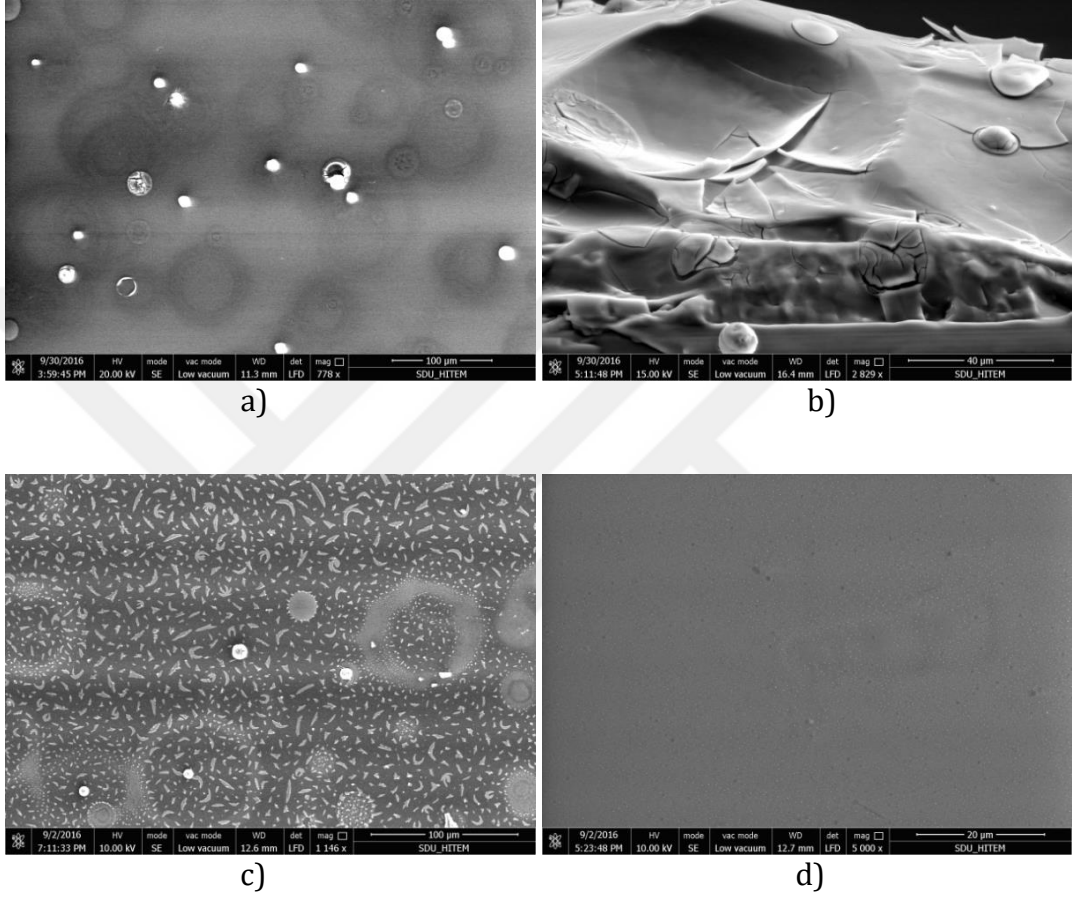
Çizelge 4.1. 2θ = 20° - 80° % kristallenmenin değişim tablosu

Numune	15 geçiş katkısız TiO ₂			15 geçiş HCl eklenmiş TiO ₂		
	Tavlama Sıcaklığı (C°)	30	500	550	30	500
Kristallenme Yüzdesi (%)	39.6	49.9	50.4	50.8	59.4	60.6

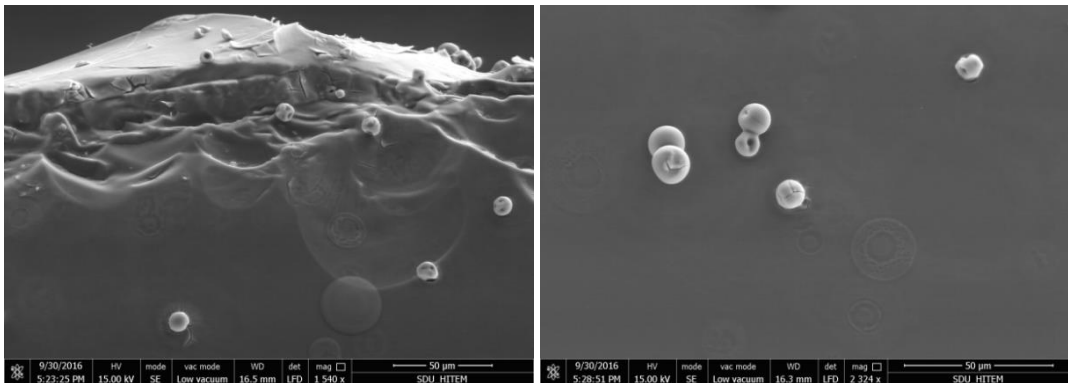
Çizelge 4.1 'den açıkça görüldüğü üzere HCl asit ekleme ve tavlama sıcaklığındaki artış kristallenmeyi arttırmaktadır. TiO₂ ince filmler içi; uygun başlangıç solüsyonu ve tavlama sıcaklığı ile kristallenme miktarının ayarlanabileceği görülmüştür.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

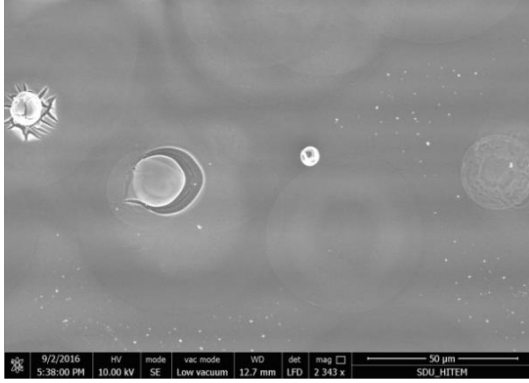
Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak üretilen TiO₂ ince filmlerin yüzey morfolojileri farklı büyütme oranlarında incelenmiş ve kesitlerden kalınlıkları belirlenmiştir.



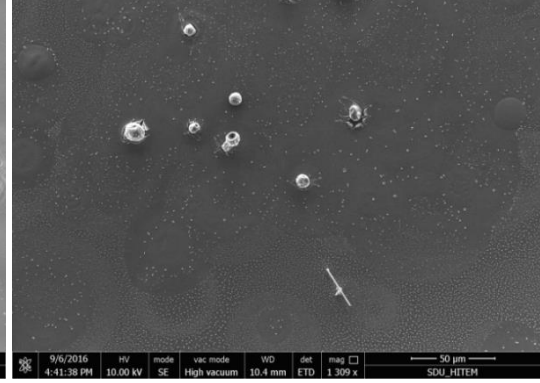
Şekil 4.8. Katkısız olarak 5 geçiş sayısında üretilen a) tavlınmamış 100 µm skalalı b) tavlınmamış 40 µm skalalı c) 500 °C' de tavlınmış 100 µm skalalı d) 550 °C' de tavlınmış 20 µm skalalı numunelerin SEM görüntüleri



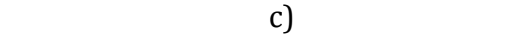
a)



b)



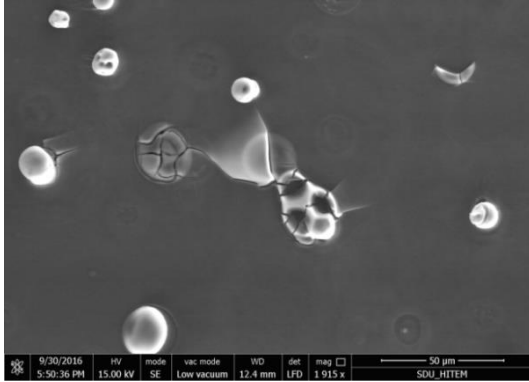
c)



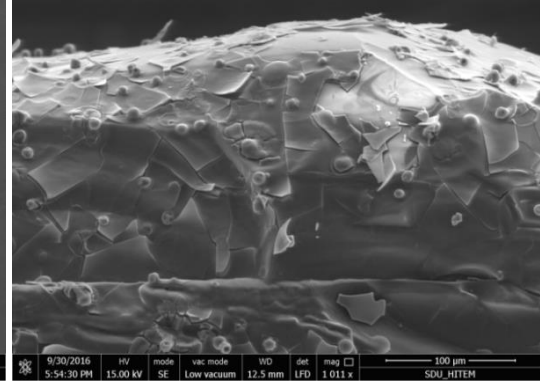
d)



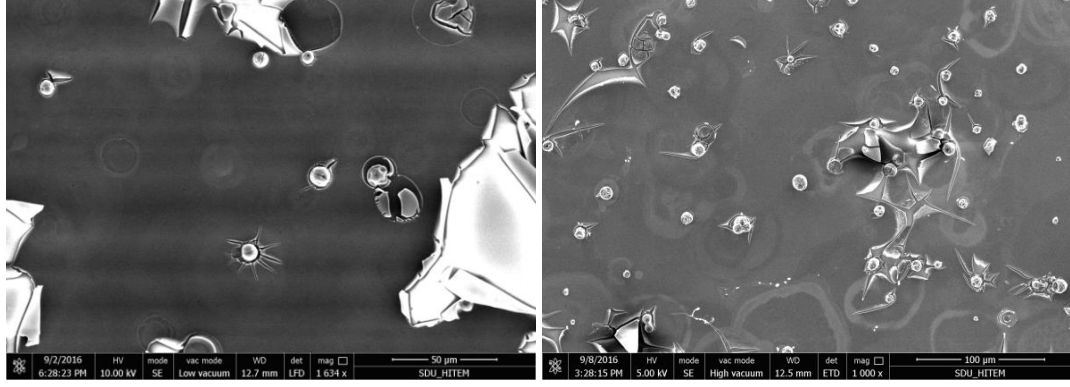
Şekil 4.9. Katkısız olarak 10 geçiş sayısında üretilen a) tavlannmamış 50 µm skalalı b) tavlannmamış 50 µm skalalı c) 500 °C' de tavlannmış 50 µm skalalı d) 550 °C' de tavlannmış numunelerin 50 µm skalalı SEM görüntüleri



a)

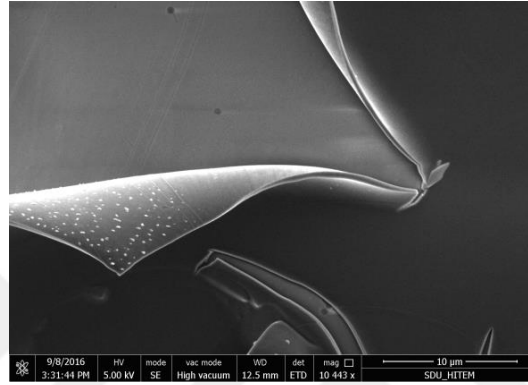


b)



c)

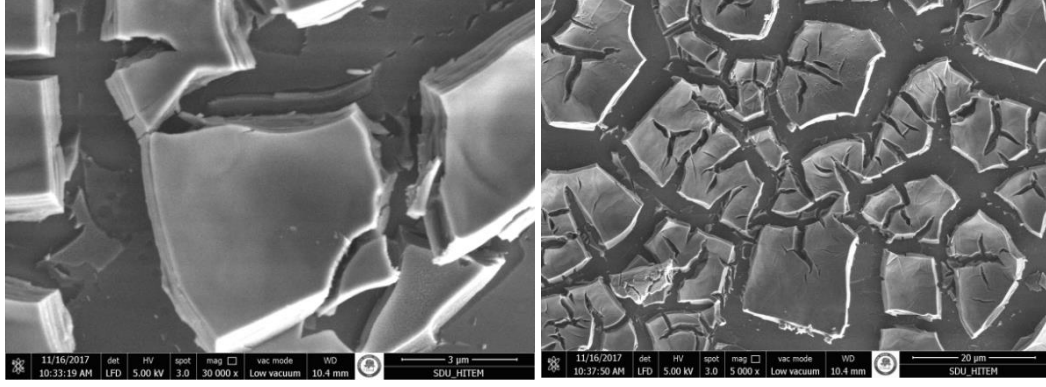
d)



e)

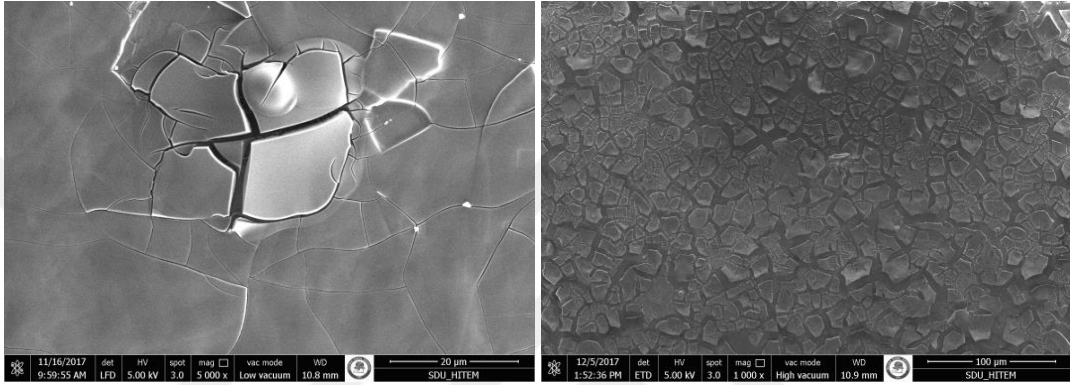
Şekil 4.10. Katkısız olarak 15 geçiş sayısında üretilen a) tavlınmamış 50 µm skalalı b) tavlınmamış 100 µm skalalı c) 500 °C' de tavlınmış 50 µm skalalı d) 550 °C' de tavlınmış 100 µm skalalı e) 550 °C' de tavlınmış numunelerin 10 µm skalalı SEM görüntüleri

Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10' da 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında katkısız olarak üretilen TiO₂ ince filmlerin yüzey görüntülerinden pürüzlü ve çatlaklardan oluşmuş bir yüzeyi olduğu görülmektedir. Oluşan çatlakların termal stresten kaynaklandığı düşünülmektedir. Görüldüğü gibi yüzey pürüzlülüğü kalınlık ve tavlama ile artmaktadır. SEM görüntülerinde kaplama esnasında yüzeye püskürtülen damlacıkların izleri görülmektedir. EDS elementel analizi ile kaplamanın gerçekleştiği desteklenmiştir. İnce filmlerin yüzeyinde topaklanmaların olduğu görülmektedir. Kalınlık ve tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte topaklanmalar artmaktadır. Şekil 4.10' da 15 geçişli filmlerde 550 °C 'de tavlınmış ince filmlerin yüzeye tutunamadığı ve yüzeyden ayrılmaya başladığı görülmektedir.



a)

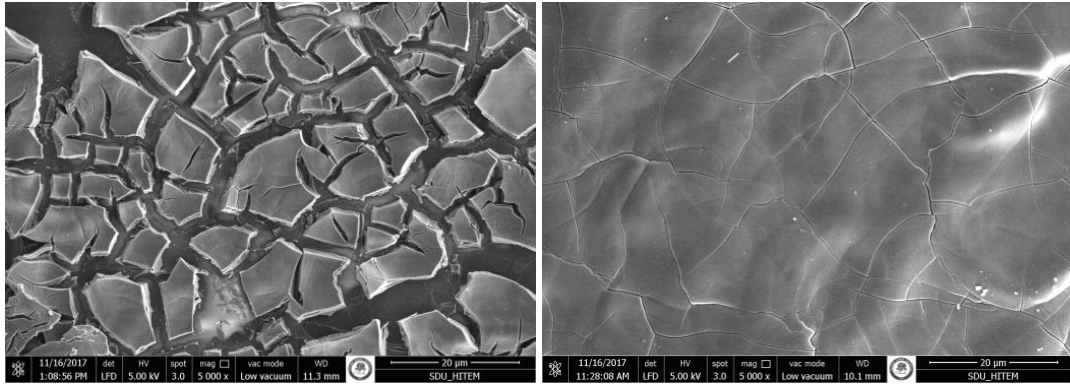
b)



c)

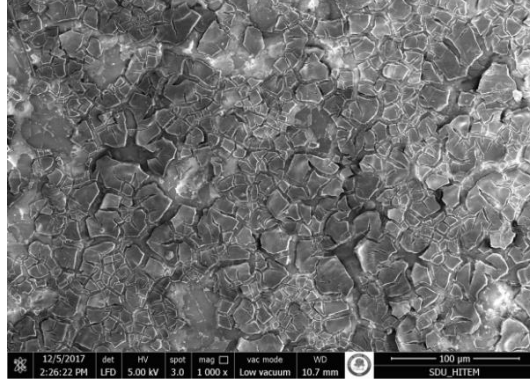
d)

Şekil 4.11. HCl eklenmiş olarak 5 geçiş sayısında üretilen a) tavlınmamış 3 μm skalalı b) tavlınmamış 20 μm skalalı c) 500 °C' de tavlınmış 20 μm skalalı d) 550 °C' de tavlınmış numunelerin 100 μm skalalı SEM görüntüleri



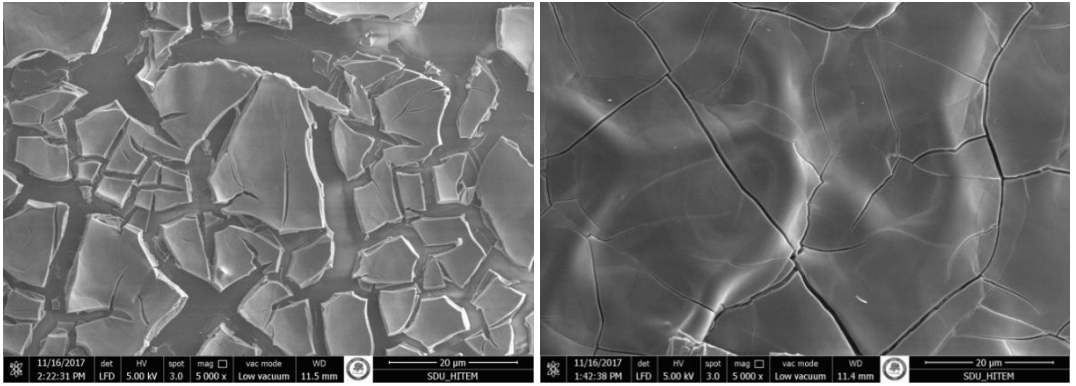
a)

b)



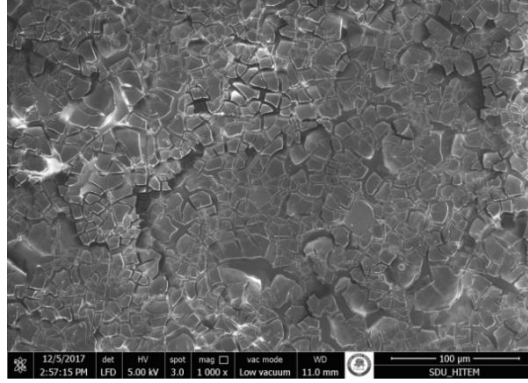
c)

Şekil 4.12. HCl eklenmiş olarak 10 geçiş sayısında üretilen a) tavlammamış 20 µm skalalı b) 500 °C' de tavllanmış 20 µm skalalı c) 550 °C' de tavllanmış numunelerin 100 µm skalalı SEM görüntüleri



a)

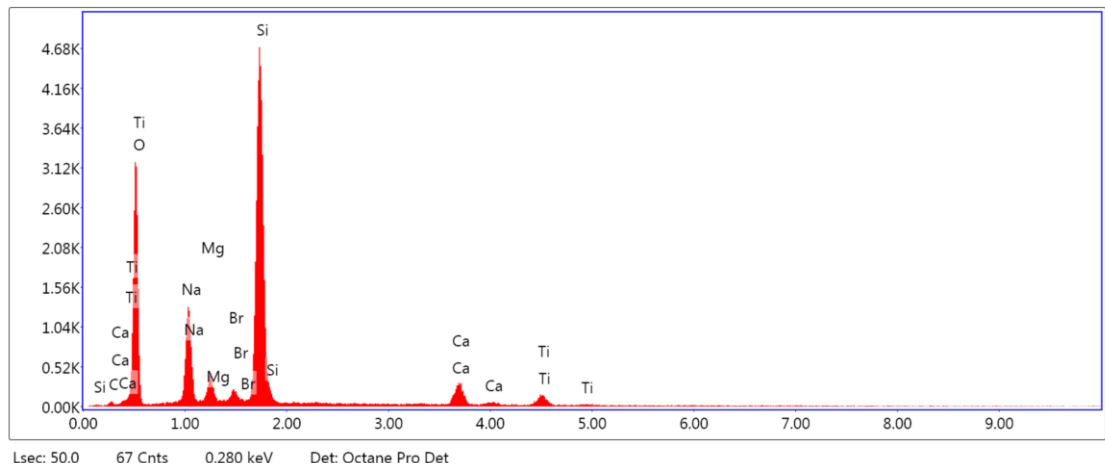
b)



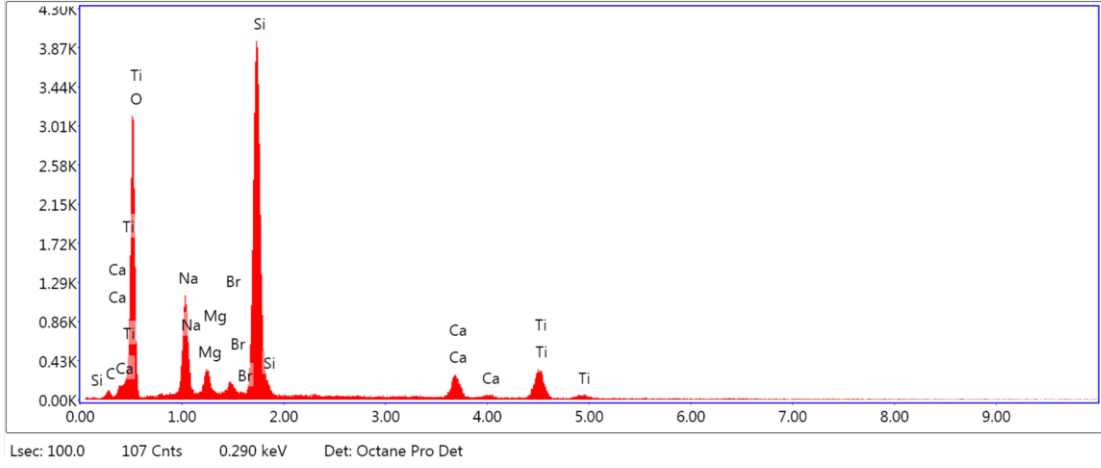
c)

Şekil 4.13. HCl eklenmiş olarak 15 geçiş sayısında üretilen a) tavlınmamış 20 µm skalalı b) 500 °C' de tavlınmış 20 µm skalalı c) 550 °C' de tavlınmış numunelerin 100 µm skalalı SEM görüntüleri

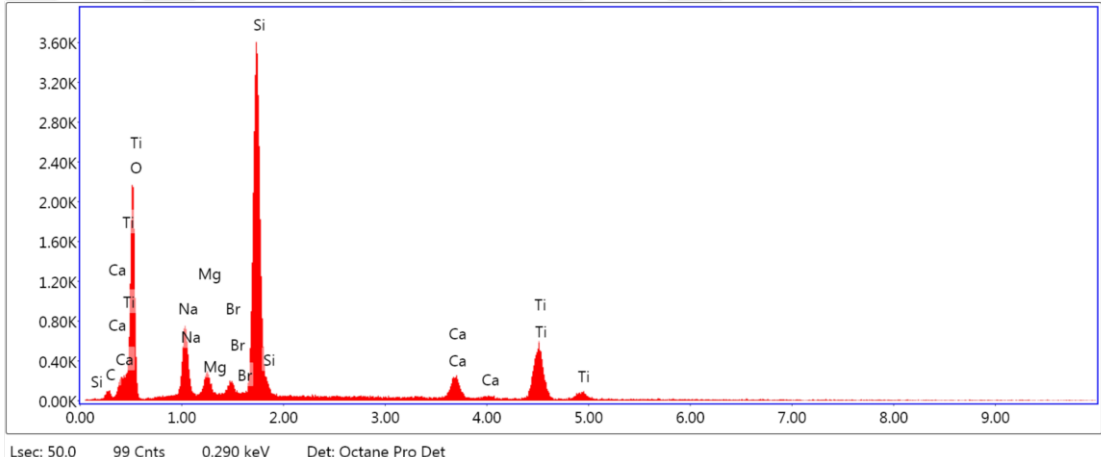
Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13' te 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında HCl katkılı olarak üretilen TiO₂ ince filmlerin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri verilmiştir. Üretilen ince filmlerin yüzey görüntülerinde tanecikli bir yapıda olduğu görülmektedir. Tavlınmamış ince filmlerin tanecik sınırları net bir şekilde belirlidir. 500 °C' de tavlınmış numunelerde tane sınırlarının birleştiği ve yüzeyde çatlaklar oluştuğu görülmektedir. TiO₂ ince filmler için ideal tavlama sıcaklığının 500 °C olduğu anlaşılmaktadır. 550 °C' de tavlama yapıldığında tekrar tane sınırları belirginleşmeye başlamıştır . Bunun sebebinin bu sıcaklıkta cam yüzeyinin deforme olmaya başlaması ve camın içerisinde bulunan bazı elementlerin ince film kaplama üzerine difuze olması ve yüzey tutuculuğunun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



a)

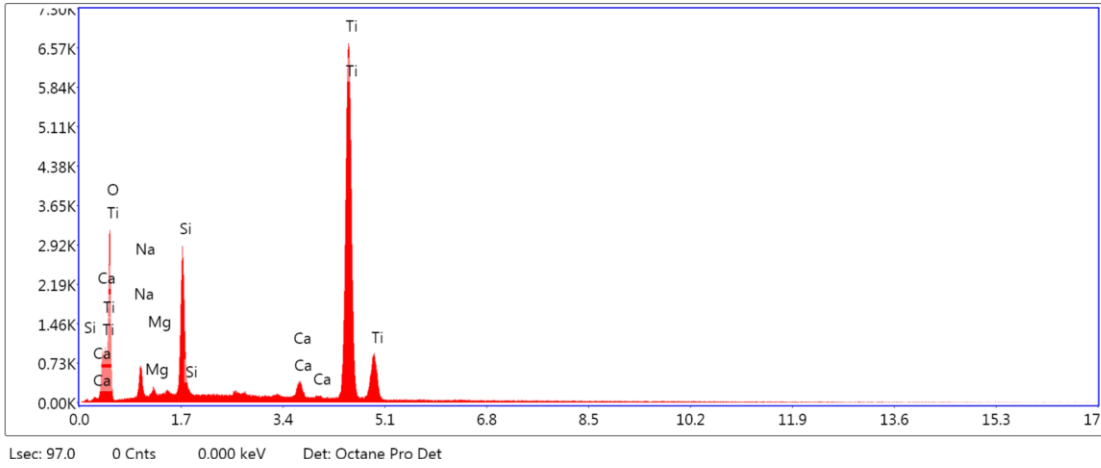


b)

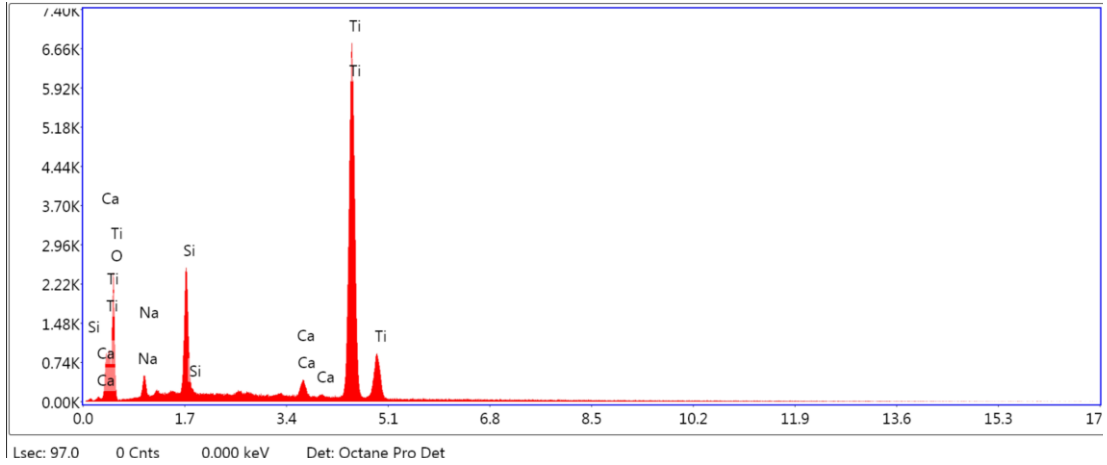


c)

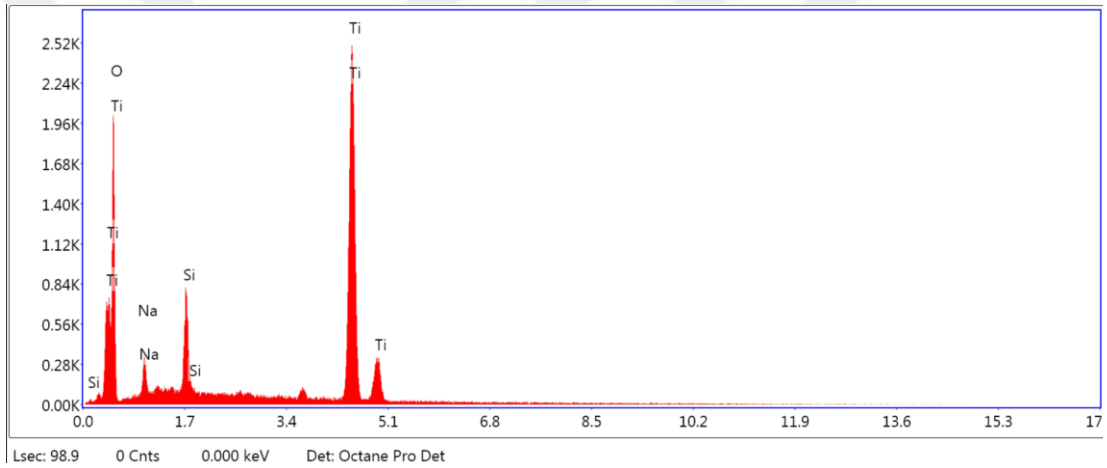
Şekil 4.14. Katkısız üretilen TiO₂ ince filmlerin EDS spektrumları a) 5 geçiş b) 10 geçiş c) 15 geçiş ile kaplanan filmler



a)



b)



c)

Şekil 4.15. HCl katkılı üretilen TiO_2 ince filmlerin EDS spektrumları a) 5 geçiş b) 10 geçiş c) 15 geçiş

HCl ile Ph^1 1.4'e azaltılmış ve katkısız olarak üretilen TiO_2 ince film numunelerinin yüzeyinden EDS analizi yapılmış ve Şekil 4.14 ve 4.15' te verilmiştir. Katkısız ve HCl eklenmiş olarak üretilen numunelerde geçiş sayısı arttıkça Ti element oranı da görece olarak artmaktadır. Katkısız ve HCl eklenmiş olarak üretilen numuneler birbirleri ile kıyaslandığında; katkılı numunelerin Ti element oranının, katkısız filmler göre daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca gözlenen Si, Mg, Ca, Br ve Na pikleri cam altlık malzemedeki kaynaklıdır.

Katkılı ve HCl eklenmiş olarak üretilen ince filmlerin SEM görüntülerinden elde edilen ortalama kalınlıkları Çizelge 4.2' de verilmiştir.

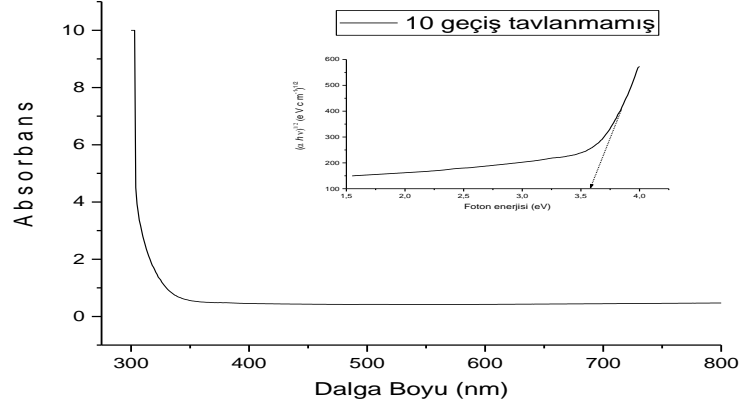
Çizelge 4.2. HCl eklenmiş ve katkısız olarak üretilen TiO₂ ince filmlerin ortalama kalınlıkları

Geçiş Sayısı	HCl eklenmiş TiO ₂ İnce Filmler (µm)	Katkısız TiO ₂ İnce Filmler (µm)
5	1.9	0.35
10	2.5	0.70
15	3.8	1.1

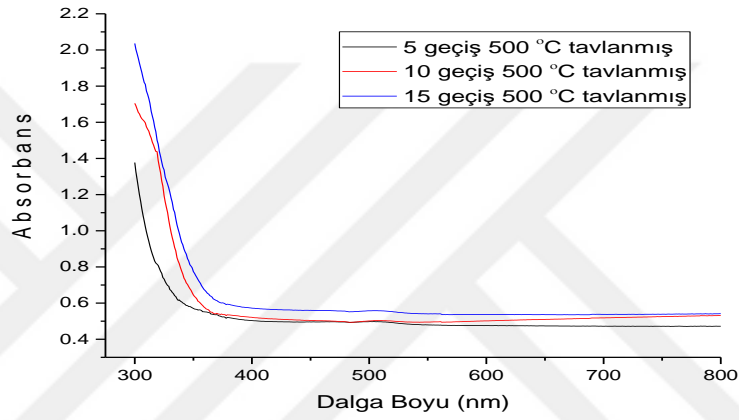
Geçiş sayısının artmasıyla birlikte kalınlıkta artmaktadır. Kalınlığın geçiş sayısı ile doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır. HCl eklemenin ve başlangıç çözeltisinin Ph' ını azaltmanın TiO₂ malzemin yüzey tutuculuğunu arttırdığı görülmektedir.

4.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopi (UV-VİS) Sonuçları

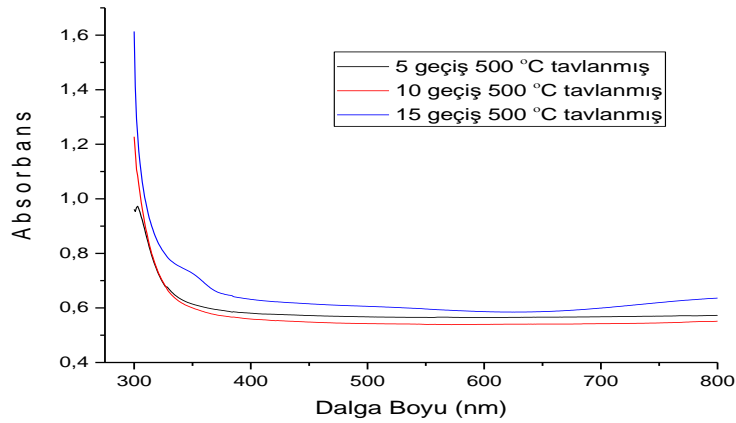
HCl katkılı ve katkısız olarak farklı geçiş sayılarında üretilen TiO₂ ince filmlerin yasak bant aralıkları optik absorbans (Ultraviyole-görünür ışık spektrum ölçümü) yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve dalga boyu ile absorbans değişim grafikleri Şekil 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19' da verilmiştir.



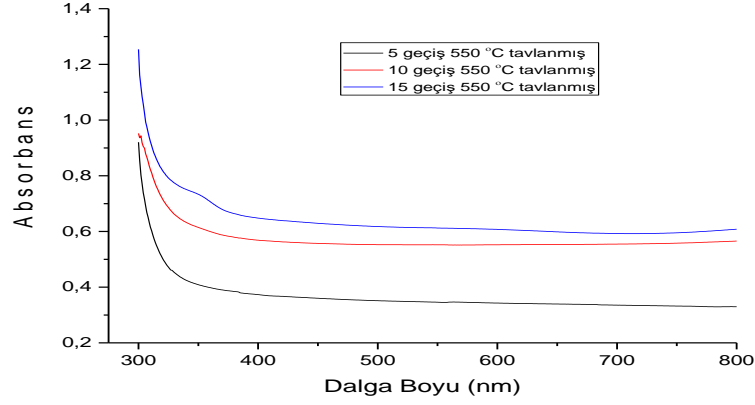
Şekil 4.16. 10 geçiş tavlannmamış ince filmin absorbans ve $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ grafiği



Şekil 4.17. Katkısız olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 500 °C' de tavlannmış TiO₂ ince filmlerin absorbans grafiği



Şekil 4.18. HCl katkıli olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 500 °C' de tavlannmış TiO₂ ince filmlerin absorbans grafiği



Şekil 4.19. HCl katkılı olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 550 °C' de tavllanmış TiO₂ ince filmlerin absorbans grafiği

Şekil 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19' da HCl katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlerin absorbans-dalga boyu grafiğinden görüldüğü üzere kalınlık ve tavlama sıcaklığı arttıkça absorbans artmaktadır. α absorbans katsayısı;

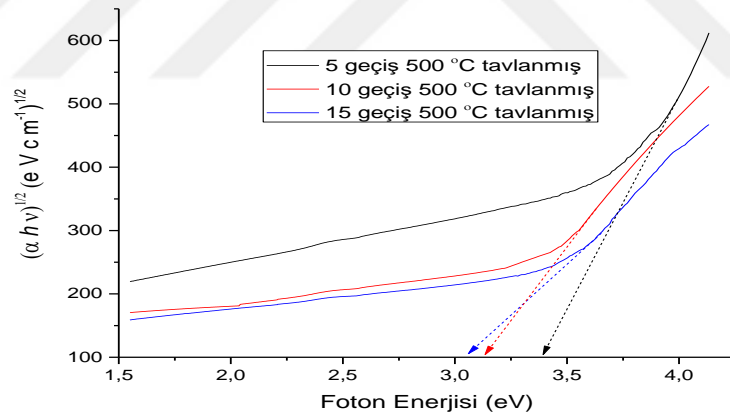
$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (4.1)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır (Harish vd., 2012). A absorbans ve t film kalınlığıdır. Yasak bant aralığı;

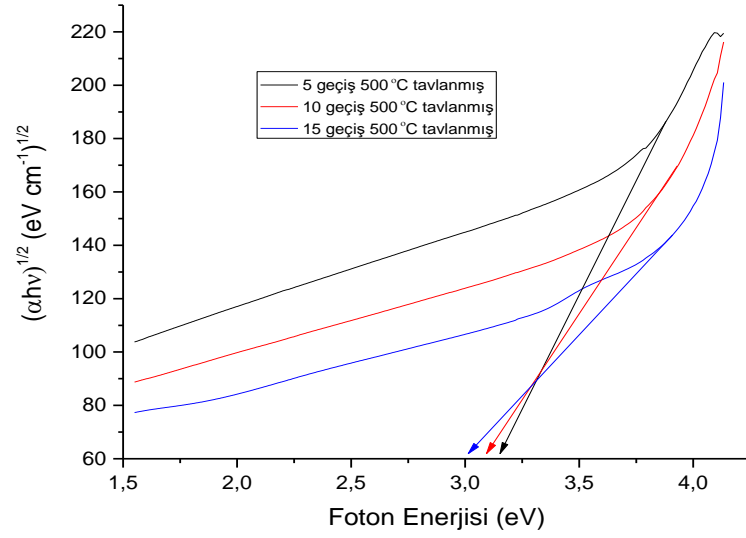
$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (4.2)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır (Das vd., 2010). B sabit, E_g malzemenin bant aralığı ve $h\nu$ gelen fotonun enerjisidir. Bu denklemde doğrudan bant geçişleri için $n=2$ ve dolaylı bant geçişleri için $n=1/2$ değerlerini almaktadır. TiO₂ 'in anataz fazının dolaylı bant geçişli olduğu daha önce yapılan araştırmalardan bilinmektedir ve bu yüzden $n=1/2$ olarak alınmıştır (Essalhi vd., 2016). Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22' de katkısız ve HCl eklenmiş olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayısı ile üretilen TiO₂ ince filmlerin $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ grafiği verilmiş ve $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$ da kestiği noktalardan yasak bant aralığı değerleri tespit edilmiştir. Şekil 4.20' de sırasıyla 500 °C' de tavllanmış katkısız filmlerin yasak bant aralığının 3.50 eV, 3.15 eV ve 3.05 eV olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.21 ve 4.22' de sırasıyla 500 °C ve 550 °C' de tavllanmış katkılı ince filmlerin yasak bant aralıkları 3.15 eV, 3.08 eV, 3.0 eV ve

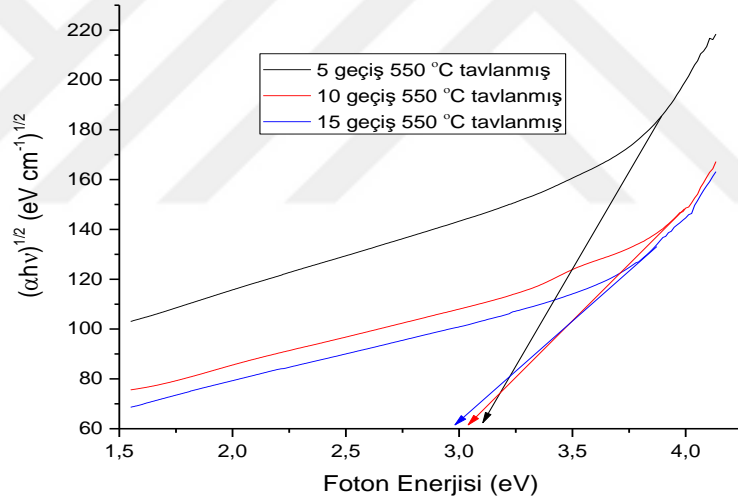
3.11 eV, 3.06 eV, 2.97 eV olduğu hesaplanmıştır ve bu değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir (Gonzalez ve Santiago, 2007; Tahir vd., 2017). TiO₂ ince filmlerin yasak bant aralığının kalınlıkla azaldığı görülmektedir. Artan kalınlıkla yasak bant aralığının azalmasının nedeninin; filmlerin morfolojik değişimleri, kristal özelliklerinin iyileşmesi, tane boyutu, atomlar arası mesafe ve yapısal kusurlarda ki değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir (Akaltun vd., 2011; Aly ve Alaa, 2015). HCl eklenmiş filmlerin kristal yapısının daha iyi olması ve kalınlığının daha fazla olması sonucu katkısız filmlere göre yasak bant aralığının azaldığı görülmektedir. Kristal yapısının iyileşmesinin yasak bant aralığını etkilediği görülmekte ve bu XRD sonuçlarıyla desteklenmektedir. Tane boyutlarının artması da yasak bant aralığının azalmasına neden olabilir (Aly ve Alaa, 2015). Yapısal kusurlar da yasak bant aralığında iletim bandına yakın yerlerde izin verilen durumlara neden olabilir. Kalınlığın artmasıyla bu izin verilen durumlar iletim bandıyla birleşebilir ve yasak bant aralığının azalmasına neden olabilir (Akaltun vd., 2011).



Şekil 4.20. Katkısız olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 500 °C' de tavllanmış TiO₂ ince filmlerin $(\alpha hv)^{1/2} \sim (hv)$ grafiği



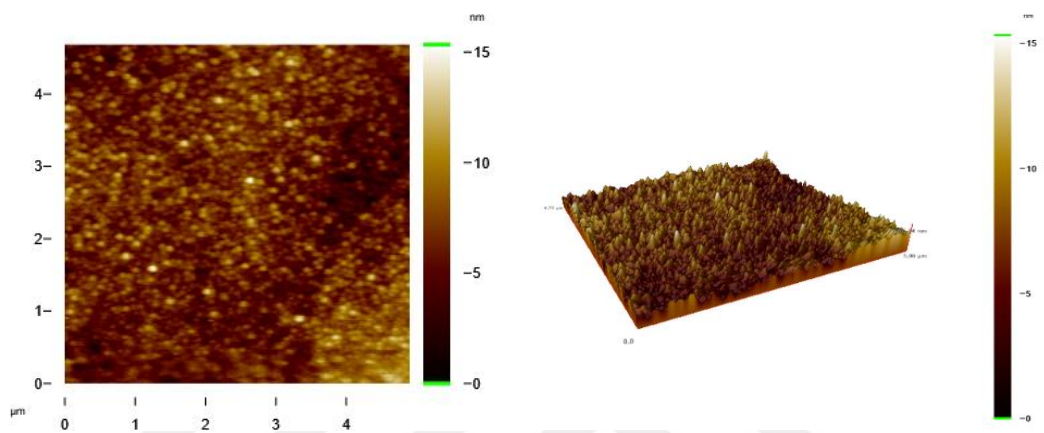
Şekil 4.21. HCl eklenmiş olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 500 °C' de tavllanmış TiO₂ ince filmlerin $(\alpha hv)^{1/2} \sim (hv)$ grafiği



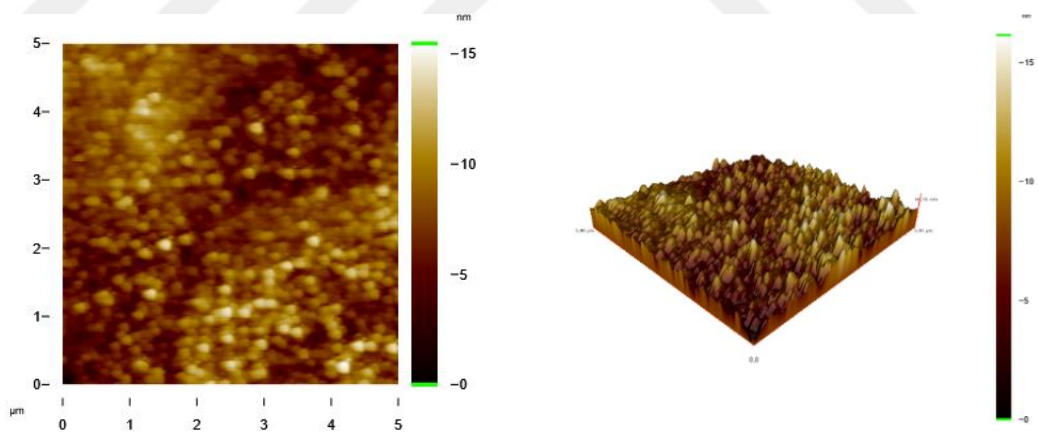
Şekil 4.22. HCl eklenmiş olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve 550 °C' de tavllanmış TiO₂ ince filmlerin $(\alpha hv)^{1/2} \sim (hv)$ grafiği

4.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları

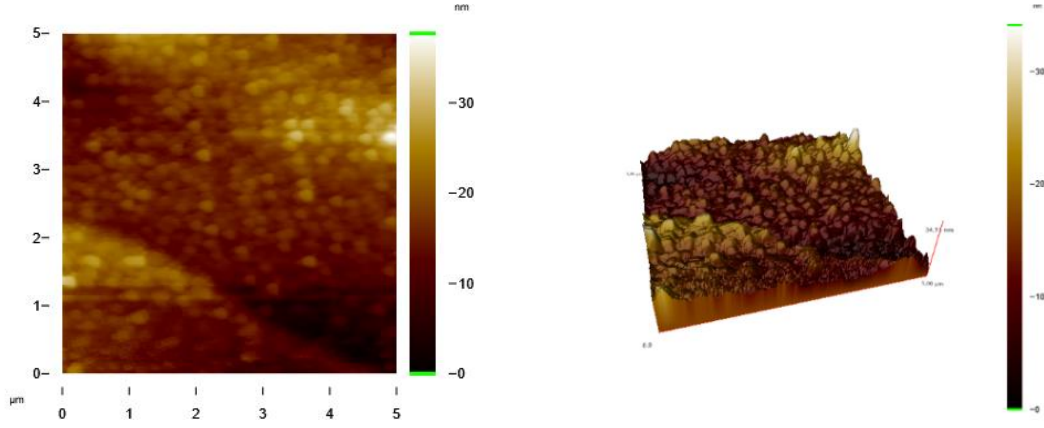
HCl eklenmiş ve katkısız olarak üretilen TiO₂ ince filmlerin Atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak yüzey morfolojileri incelenmiş ve pürüzlülükleri belirlenmiştir.



a)



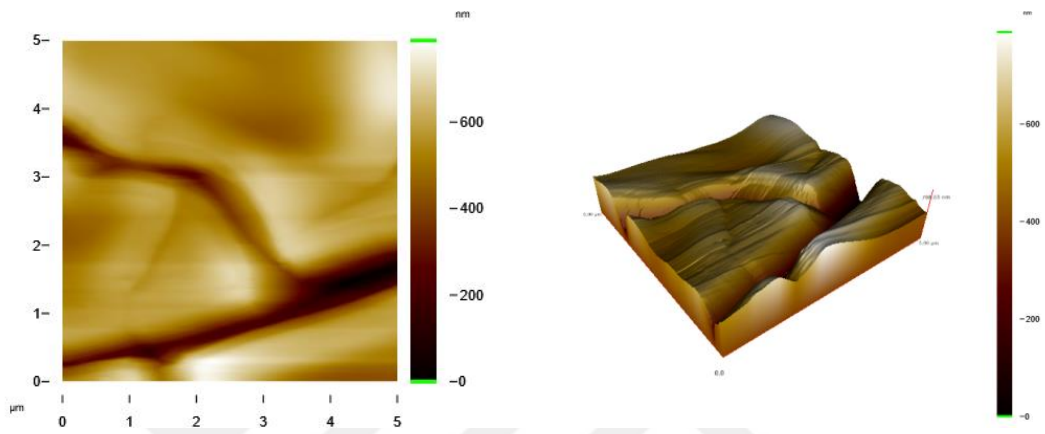
b)



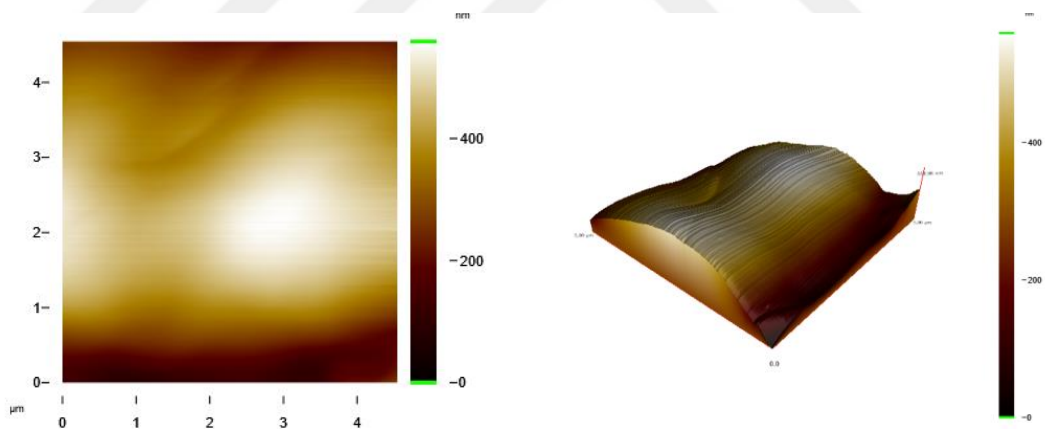
c)

Şekil 4.23. Katkısız üretilen a) 5 geçiş b) 10 geçiş ve c) 15 geçiş ve 500° C' de tavllanmış TiO₂ ince filmlerin yüzey görüntüleri

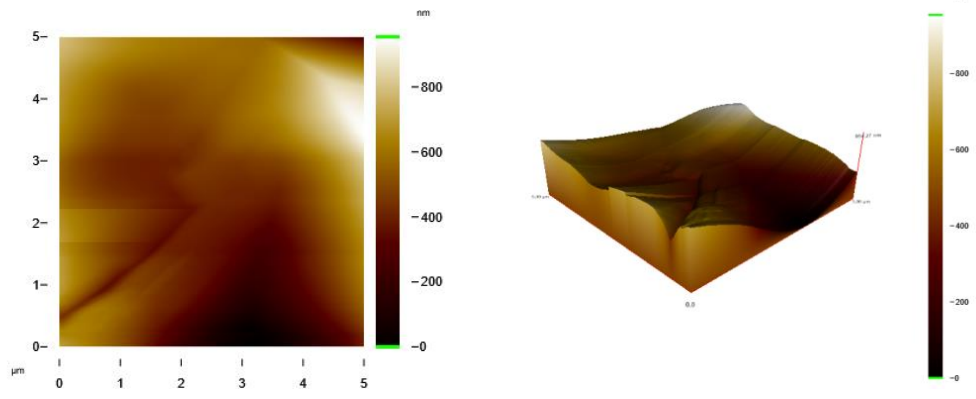
Şekil 4.23' de sırasıyla katkısız olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayısı ile üretilen ve atmosfer ortamında 500 °C' de tavllanmış numunelerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ile belirlenen yüzey morfolojileri gösterilmiştir. AKM ölçümleri $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alan ile yapılmıştır. Sırasıyla 5, 10 ve 15 geçiş sayılı numunelerin yüzey pürüzlülükleri 1.51 nm, 1.65 nm ve 3.14 nm olduğu ölçülmüştür. Kalınlıkla beraber tane boyutları da artmaktadır. Bunun sebebinin ise malzeme miktarı arttıkça topaklanmaların artmasından ve tane boyutlarının dikey yönde büyümesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



a)

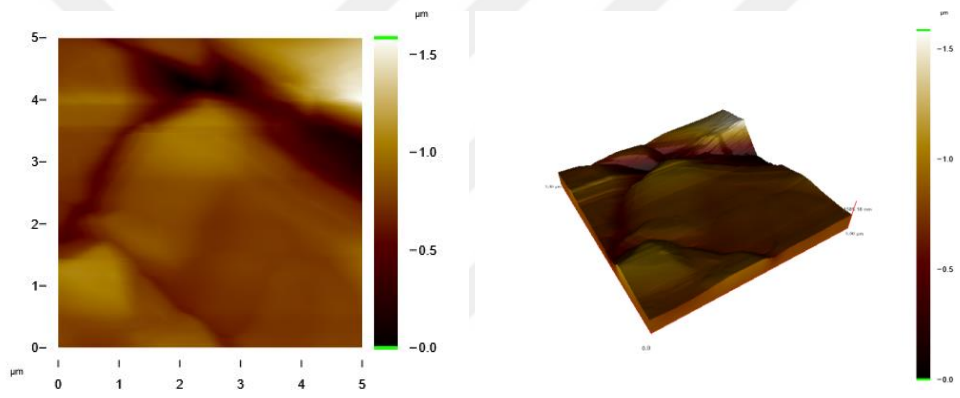


b)

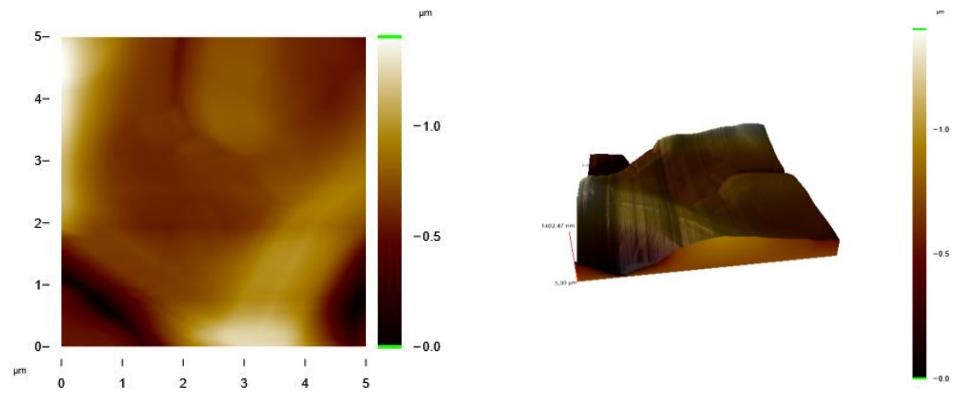


c)

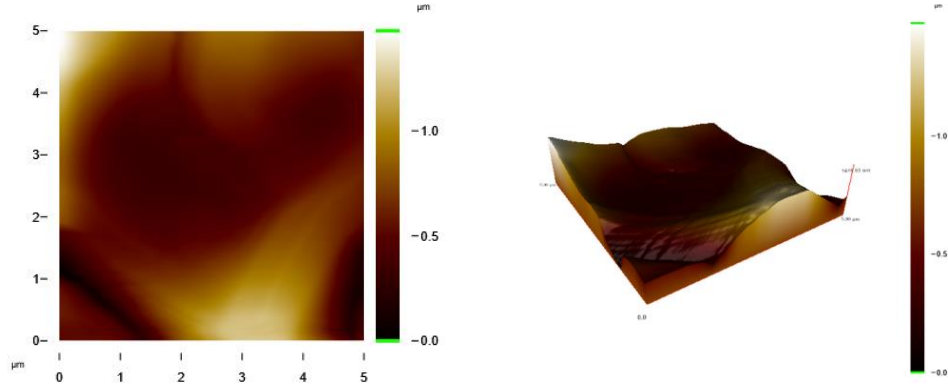
Şekil 4.24. HCl eklenmiş a) 5 geçiş b) 10 geçiş ve c) 15 geçiş ile üretilmiş TiO₂ ince filmlerin 500° C' de tavlama sonrası yüzey görüntüleri



a)



b)



c)

Şekil 4.25. HCl eklenmiş a) 5 geçiş b) 10 geçiş ve c) 15 geçiş ile üretilen TiO₂ ince filmlerin 550° C' de tavlama sonrası yüzey görüntüleri

Şekil 4.24 ve 4.25' te sırasıyla HCl eklenmiş olarak 5, 10 ve 15 geçiş sayılarında üretilen ve atmosfer ortamında 500 °C ve 550 °C' de tavllanmış numunelerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ile belirlenen yüzey morfolojileri gösterilmiştir. Yapılan ölçümler 5 × 5 µm² alanlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.24' te sırasıyla 500 °C' de tavllanmış 5, 10 ve 15 geçiş sayılı numunelerin yüzey pürüzlülükleri 83 nm, 104 nm ve 128 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.25' te ise sırasıyla 550 °C' de tavllanmış numunelerin yüzey pürüzlülükleri 140 nm, 150 nm ve 190 nm olduğu hesaplanmıştır. Yüzey pürüzlülüğün kalınlıkla ve tavlama işlemi ile artması, SEM görüntülerindeki değişim ile de paraleldir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada TiO₂ ince filmler, titanyum (IV)-bis(acetylacetonat)-diisopropoxide başlangıç maddesi kullanılarak, katkısız olarak ve HCl asit eklenerek iki farklı şekilde biriktirilmiştir. İnce filmlerin üretiminde ultrasonik sprey piroliz yöntemi kullanılmış ve filmler cam altlık üzerine biriktirilmiştir. Bu çalışmada ince filmlerin yapısal analizi XRD, yüzey morfolojisi SEM ve AFM, elementel analizi EDS ve optik analizi UV-VIS ile yapılmıştır. Üretim ve karakterizasyon sonrası elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.

Solüsyon bazlı üretim tekniklerinde kullanılan başlangıç çözeltisi önemlidir. Başlangıç çözeltisi seçimi oluşan filmin yapısal ve optik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Yine alttaş olarak kullanılacak camın kaliteli ve temiz olması homojen ve düzgün bir film oluşturmak için oldukça önemlidir. Yine üretim sırasındaki alttaş sıcaklığı filmin kalitesi için kritik bir unsurdur. Bu çalışmada; ideal TiO₂ ince film kaplamaları USP yöntemi ile oluşturmak için iki farklı başlangıç çözeltisi çalışılmış, diğer üretim parametreleri literatür çalışmaları değerlendirilerek tayin edilmiştir.

Çalışmamızda biriktirme işlemi cam altlıklar 225 °C sıcaklıkta sabit tutularak yapılmıştır. Cam altlıkların sıcaklığı kızılötesi termometre ile düzenli olarak kontrol edilmiştir. Cam altlıkların 225 °C'ye ısıtılmasının sebebi ise piroliz ile film yapısında istenmeyen çözücü maddelerin buharlaşmasını sağlamaktır. Kaplama yapılacak altlık ve başlangıç solüsyonunun özelliklerine göre alttaş sıcaklığı değiştirilebilir.

XRD analiz sonuçlarına göre iki farklı şekilde üretilen filmlerin $2\theta = 25.3^\circ$ de beliren ana pikleri ile TiO_2 ince filmlerin anataz fazında ve (101) yönelimli olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada TiO_2 ince filmlerde rutil ve brokite yapı gözlemlenmemiştir. Ayrıca diğer belirgin piklerde $2\theta = 37.8^\circ$ (004), 48.0° (200), 53.9° (105), 54.8° (211), 62.5° (204) TiO_2 'nin anataz fazına ait piklerdir. Faz analizinde görülen diğer pikler üretilen filmlerin polikristal yapıda olduğunun bir göstergesidir. Katkılı olarak üretilen filmlerde katkısız olarak üretilen filmlere göre kristalleşmenin çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi HCl asitin malzemenin yüzey tutuculuğunu artırmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde yüzey tutuculuğunu artırmak için HCl asit yerine PEG (Poli Etilen Glikol), asetik asit gibi malzemelerde katkılı olduğu bilinmektedir (Essalhi vd., 2016).

Katkılı ve katkısız olarak üretilen TiO_2 ince filmlerin EDS elementel analizinde kalınlık arttıkça Ti miktarının göreceli olarak arttığı görülmektedir. Katkılı ince filmlerin Ti oranının katkısız olan ince filmlere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeni HCl asitin yüzey tutuculuğunu arttırmasından kaynaklamakta ve yüzey üzerine daha fazla Ti atomunun tutunmasını sağlamaktadır.

UV-VIS ölçümlerinde 200 – 800 nm aralığındaki dalga boyları için absorbans değeri ölçülmüş ve absorbans katsayısı belirlenerek ince filmlerin yasak bant aralıkları hesaplanmıştır. HCl katkılı ve katkısız olarak üretilen TiO_2 ince filmlerin yasak bant aralığının 2.97 – 3.70 eV arasında olduğu hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığı artırıldığında, HCl asit ile Ph^1 1.4 'e azaltıldığında ve kalınlığın artması

ile yasak bant aralığı görünür bölgeye doğru azaldığı görülmüştür. Bu parametrelerin her biri değiştirilerek ve Ag, Nb ve Pt vb. metaller de katkılanarak yasak bant aralığı değiştirebilir. Yasak bant aralığındaki bu değişimler literatürle uyumludur.

SEM ile yapılan yüzey morfolojisi sonuçlarına göre; ultrasonik spreylendirme yöntemiyle, kaplama homojenliği, hızlı film üretilebilmesi ve morfolojisinin kontrol edilebileceği anlaşılmaktadır. Katkısız olarak üretilen ince filmler pürüzlü ve çatlak bir yüzeye sahip olduğu ve tavlama sıcaklığının artmasıyla yüzeyinin kalktığı görülmektedir. HCl katkılı üretilen TiO₂ ince filmler ise tanecikli yapıdadır. TiO₂ ince filmlerin yüzeyinin poroz bir yapıda olması yüzey alanı arttırdığı için boya duyarlı güneş hücrelerinde daha fazla boyanın emilimini sağladığı için istenen bir durumdur. Yüzey kesitlerinden ince filmlerin kalınlığı hesaplanmıştır. HCl asit katkılı ve katkısız olarak üretilen ince filmlerin sırasıyla 5, 10 ve 15 geçiş için ortalama kalınlıkları 1.9 µm, 2.5 µm, 3.8 µm ve 350 nm, 750 nm, 1.1 µm' dir.

Üretilen ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri AFM ile belirlenmiştir. Yapılan ölçümler 5 × 5 µm² boyutunda gerçekleştirilmiştir. HCl asit katkılı ve katkısız ince filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin sırasıyla 80 – 195 nm ve 1 – 4 nm arasında olduğu hesaplanmış ve katkılı ince filmlerin daha pürüzlü olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebinin ise tavlama sıcaklığı ve HCl asit katkılama ile kalınlığın artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu çalışmada TiO₂ ince filmlerin üretilmesi için; başlangıç solüsyonu katkısız ve Ph 1.4'e düşürmek için HCl eklenerek oluşturulmuştur. Diğer üretim parametreleri sabit tutularak, geçiş sayısı ile kalınlığı ve üretim sonrası tavlama sıcaklığı ile yapısal özellikleri kontrol edilmiştir. Farklı şartlarda üretilen bu TiO₂ ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri çalışılmıştır. XRD sonuçlarına göre solüsyon içerisine asit ekleyerek ve tavlama sıcaklığı arttırılarak üretilen TiO₂ ince filmlerin kristallenmesinin iyileştiği görülmüştür. En iyi kristallenmenin HCl asit eklenen ve 550° 'de tavlanan numune olduğu belirlenmiştir. Kristallenmenin yanında, tavlama sıcaklığı ve kalınlığa göre yasak

bant aralığı istenilen değerlerde ayarlanabilmektedir. TiO_2 ince filmlerin yzey morfolojileri incelendiğinde asit eklemenin ve tavlama sıcaklığını değiştirmenin yzey yapısını ve kalınlığı değiştirdiği görülmektedir. Kullanılacak uygulama alanına göre başlangıç solüsyonu ve tavlama sıcaklığı ayarlanarak TiO_2 ince filmlerin yzey morfolojisi ve kalınlığı ayarlanabilir. 500° dereceden sonra film yzeylerinde yzeyde deformasyonlar gerçekleşmiştir. Bu deformasyonların kullanılan cam altlıkların erime sıcaklığının 530° 'den sonra başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu retim parametreler işığında, güneş gözelerinde kullanılacak gözenekli TiO_2 yzeyler ya da, tampon katman olarak kullanmak için homojen TiO_2 yzeyler üretilir.

<https://divyaaggarwal.quora.com/Vaccum-Deposition-Technique>



KAYNAKLAR

- Akaltun, Y., Yildirim, M. A., Ateş, A., Yildirim, M., 2011. The Relationship between Refractive Index-Energy Gap and the Film Thickness Effect on the Characteristic Parameters of CdSe Thin Films. *Optics Communications* 284 (9): 2307–2311.
- Akat, E., 2012. Katıhal Fiziği Temelleri. Papatya Bilim Yayınevi Papatya Yayıncılık Eğitim A.Ş. 570 sayfa.
- Aly, S. A., Alaa. A. 2015. Influence of Film Thickness on Optical Absorption and Energy Gap of Thermally Evaporated CdS_{0.1}Se_{0.9} Thin Films. *Chalcogenide Letters* 12 (10): 489–496.
- Arabacı, E., 2001. ZnS Yarıiletken Bileşiğinin Sprey Piroлиз Yöntemi ile Elde Edilmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 80s, Eskişehir.
- Atay, F., 2001. Cd_{1-x}Ni_xS Filmlerinin Elektriksel, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 145s, Eskişehir.
- Ayieko, C. O., Musembi, R. J., Waita, S. M., Aduda, B. O., Jain, P. K., 2012. Structural and Optical Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis on Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Coated Glass Slides. *International Journal of Energy Engineering* 2 (3): 67–72.
- Bardakçı, S., 2007. Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan TiO₂ İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 72s, Sakarya.
- Başkurt, E., 2010. Silisyum Karbür İnce Filmlerin Reaktif Doğru Akım Manyetik Alanda Saçtırma Yöntemiyle Üretimi Ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 107s, İstanbul.
- Bilgen Y., 2008. Sol-Gel Yöntemiyle Üretilen Nano Kristal Zn:Ga İnce Filmlerinin Optik ve Mikro Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Gebze Üniversitesi, Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 59s, Gebze.
- Bilgin, V., 2003. ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 165s, Eskişehir.
- Carp, O., Huisman, C. L.; Reller, A., 2004. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (1–2): 33–177.

- Ceylan E., 2012. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen $Cd_{1-x}B_xS$ Filmlerinin Bazı Fiziksel ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Eskişehir.
- Ceylan H. M., 2013. $CuGaSe_2$ İnce Filmlerinin Yapısal Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 58s, Denizli.
- Chen, K. Y., Chen, Y. W., 2003. Synthesis of Spherical Titanium Dioxide Particles by Homogeneous Precipitation in Acetone Solution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 27 (2): 111–117.
- Çalışkan, H., 2009. SiO_2 ve ZrO_2 İnce Filmlerin Hazırlanması ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 108s, Ankara.
- Das, N. S., Ghosh, P. K., Mitra, M. K., Chattopadhyay, K. K., 2010. Effect of Film Thickness on the Energy Band Gap of Nanocrystalline CdS Thin Films Analyzed by Spectroscopic Ellipsometry. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 42 (8): 2097–2102.
- Dugandžić, I. M., Jovanović, D. J., Mančić, L. T., Zheng, N., Ahrenkiel, S. P., Milošević, O. B., Šaponjić, Z. V., Nedeljković, J. M., 2012. Surface Modification of Submicronic TiO_2 Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Visible Light Absorption. *Journal of Nanoparticle Research* 14 (10): 1157.
- Ebin, B., 2008. Demir Nano-Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 107s, İstanbul.
- Erdoğan, B., 2012 . Bor Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Optik, Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 92s, Tokat.
- Erkan, A., Bakir, U., Karakas, G., 2006. Photocatalytic Microbial Inactivation over Pd Doped SnO_2 and TiO_2 Thin Films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 184 (3): 313–321.
- Essalhi, Z., Hartiti, B., Lfakir, A., Siadat, M., Thevenin, P., 2016. Optical Properties of TiO_2 Thin Films Prepared by Sol Gel Method. *Environ. Sci* 7 (4): 1328–1333.
- Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B., Causa, M., 1993. Structure of titanium dioxide. *Physical Review B*, 47, 717.
- Feng, Z., Liang K., Guoliang, W., Sun, S. H., 2004. Crystallization Behavior of Li^+

- Doped SiO₂ – TiO₂ Films Prepared by Sol – Gel Dip Coating 264. 297–301.
- Gonzalez, A. E. J., Santiago, S. G., 2007. Structural and Optoelectronic Characterization of TiO₂ Films Prepared Using the Sol–gel Technique. *Semiconductor Science and Technology* 22: 709–16.
- Gürlük, G., 2009. NiTi Hafızalı Alaşım Şekli Film Kaplamaların Üretilmesi ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 105s, İstanbul.
- Harish, K. N., Bhojya, H. S., Naik, P. N., Kumar, P., Viswanath, R., 2012. Synthesis, Enhanced Optical and Photocatalytic Study of Cd–Zn Ferrites under Sunlight. *Catalysis Science & Technology* 2 (5): 1033.
- Ivanova, T., Harizanova, A., Surtchev, M., 2002. Formation and Investigation of Sol-Gel TiO₂-V₂O₅ System. *Materials Letters* 55 (5): 327–333.
- Jamieson, J. C., Olinger, B., 1969. Pressure-Temperature Studies of Anatase, Brookite Rutile, and TiO₂(II). a Discussion. *American Mineralogist* 54 (9–10). *International Union of Crystallography*: 1477–1481.
- Johnson, R. L., 2005. Characterization of Piezoelectric ZnO Thin Films and the Fabrication of Piezoelectric Micro-Cantilevers. Ames, IA (United States). 196.
- Jokanović, V., Spasić, A. M., Uskoković, D., 2004. Designing of Nanostructured Hollow TiO₂ Spheres Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2): 342–352.
- Kaya, Ö., 2002. Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-gel processing. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Kholmanov, I. N., Barborini, E., Vinati, S., Piseri, P., Podesta, A., Ducati, C., Lenardi, C., Milani, P., 2003. The Influence of the Precursor Clusters on the Structural and Morphological Evolution of Nanostructured TiO₂ under Thermal Annealing. *Nanotechnology* 14: 1168–1173.
- Kittel, C., 1996. Katıhal Fizikine Giriş (Çeviren: Bekir Karaoğlu). Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Şti, 434 sayfa.
- Köse, S., 1993. Sprey Piroliz Metodu ile Elde Edilen Cd_{1-x}Zn_xS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 112s, Eskişehir.
- Kumar, M., Kumar, D., 2010. The Deposition of Nanocrystalline TiO₂ Thin Film on Silicon Using Sol-Gel Technique and Its Characterization. *Microelectronic*

Engineering 87 (3): 447–450.

Küpelı, A., 2005. Güneş Pilleri ve Verimleri. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 175s, Eskişehir.

Latroche, M., Brohan, L., Marchand, R., Tournoux, M., 1989. New Hollandite Oxides: TiO₂ (H) and K_{0.06} TiO₂. Journal of Solid State Chemistry 81 (1): 78–82.

Mane, R. S., Roh, S. J., Joo, O. S., Lokhande, C. D., Han, S. H., 2005. Improved Performance of Dense TiO₂/CdSe Coupled Thin Films by Low Temperature Process. Electrochimica Acta 50 (12): 2453–2459.

Özdemir, A. R., 1992. Kalay Oksit (SnO₂) İnce Filmlerinde Elektriksel İletkenliğin ve Işık Geçirgenliğinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, Ankara.

Özer, T., 2010. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniğı ile Elde Edilen Cd_{1-x}Sn_xS Filmlerinin Bazı Fiziksel, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 91s, Eskişehir.

Öztürk, H. Y., 2010. Co Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 53s, Trabzon

Peskin, R., Raco R., 1963. Ultrasonic Atomization of Liquids. Journal of Acoustical Society of America, 33, 1010-1014.

Serhat, Y., 2012. Titanyum Oksit Yarıiletken Filminin Elde Edilmesi, Optik ve Kristal Özelliklerinin İncelenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi. 89s. Eskişehir.

Sönmezoğlu, S., 2010. Nano Tanecikli TiO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 117s, Tokat.

Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akin S., 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 28 (5): 389–401.

Tahir, M. B., Hajra, S., Rizwan, M., Rafique, M., 2017. Optical, Microstructural and Electrical Studies on Sol Gel Derived TiO₂ Thin Films. 55 (January): 81–85.

Tavşanoğlu, T., 2009. Deposition and Characterization of Single and Multilayered Boron Carbide and Boron Carbonitride Thin Films By Different Sputtering

Configurations. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 235s, İstanbul.

Thornton, J. A., 1983. Plasma-Assisted Deposition Processes: Theory, Mechanisms and Applications. 107: 3-19.

Tomakin, M., 2008. CdS İnce Film Örneklerinin Soğuk Altık Üzerine Üretilmesi, Yapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 106s, Trabzon.

Tosun, H., 2008. Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemiyle Elde Edilen CdO Yarıiletken Materyalinin Flor Katkısına Bağlı Olarak Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 95s, Eskişehir.

Tsai, S. C., Song Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., Lin, H. M., 2004. Ultrasonic Spray Pyrolysis for Nanoparticles Synthesis. Journal of Materials Science, 39, 3647-3657.

Vaiciulis I., Girtan M., Stanculescu A., Leontie L., Habelhames F., Antohe S., 2012. On Titanium Oxide Spray Deposited Thin Films for Solar Cells Applications. Proc. Rom. Acad. Ser. a-Mathematics Phys. Tech. Sci. Inf. Sci vol. 13 no. 4: 335-342.

Yang, W., Marino, J., Monson, A., Wolden, C., 2006. An Investigation of Annealing on the Dielectric Performance of TiO₂ Thin Films. Semiconductor Science and Technology 21 (12): 1573-1579.

Yeter, H. İ., 2012. Farkli Yüzeyler Üzerine Spray - Pyrolysis Yöntemi ile TiO₂ İnce Filmlerin Büyütülmesi. Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Erzincan.

Yu, K., Zhao, J., Guo, Y., Ding, X., Bala, H., Liu, Y., Wang, Z., 2005. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase Nanocrystals from Titanium N-Butoxide. Materials Letters 59 (19-20): 2515-2518.

Wang, W. N., Itoh, Y., Lenggoro, I. W., Okuyama, K., 2004. Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles Prepared from Nickel Nitrate Hexahydrate by a Low Pressure Spray Pyrolysis. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology 111 (1): 69-76.

Quora, 2018. Erişim Tarihi: 12.04.2018. <https://divyaaggarwal.quora.com>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ahmet Buğrahan BAYRAM

Doğum Yeri ve Yılı : Konya, 1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : ahmedbayramtr@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Özel Ufuk Koleji, 2007

Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

Yayınları

Kaleli, M., Yavru, A., Koç, M., Akyürekli, S., Bayram, A., 2017. Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanan Ga Katkılı CuInSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi 12(2), 19-32.

Kaleli, M., Bayram A., Pekeroğlu M., Koç, M., Akyürekli, S., Yavru C.A., Eren E., 2017. Deposition and Characterization of Titanium Dioxide Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method, 8th International Advanced Technologies Symposium, 19-22 October, Elazığ, 120.