

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

**NADİR TOPRAK ELEMENTİ KATKILI TiO₂ İNCE FİMLERİNİN
KARAKTERİZASYONU**

Gamze BALYACI

**Danışman
Doç. Dr. Nalan ÇİÇEK BEZİR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2017**



©2017 [Gamze BALYACI]

TEZ ONAYI

Gamze BALYACI tarafından hazırlanan "**Nadir Toprak Elementi Katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin 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.

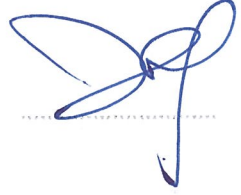
Danışman

Doç. Dr. Nalan Ç. BEZİR
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. İskender AKKURT
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Atilla EVCİN
Afyon Kocatepe 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.


Gamze BALYACI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
3. GENEL BİLGİLER.....	10
3.1. Yarıiletkenler.....	10
3.2. Yarıiletken İnce Filmler	11
3.3. Titanyumdioksit.....	12
3.4. Titanyumdioksitin Yapısal Özellikleri.....	12
3.5. Nadir Toprak Elementleri ve Özellikleri	15
3.6. İnce Filmler	16
3.7. İnce Film Üretim Teknikleri.....	18
3.8. Sol- Jel Yöntemi	19
3.8.1. Sol-Jel yönteminde kullanılan bileşikler	21
3.8.1.1. Metal oksitler	21
3.8.1.2. Alkoller-çözücüler.....	21
3.8.1.3. Katalizörler.....	22
3.8.2. Sol-Jel oluşumu	22
3.8.3. Sol -Jel tekniği ile film kaplama yöntemleri.....	25
3.8.3.1. Döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi.....	26
3.8.3.2. Daldırarak kaplama yöntemi.....	29
3.8.3.3. Püskürtme ile kaplama yöntemi	31
3.8.4. Sol-Jel yönteminin avantajları ve dezavantajları	32
3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	33
3.10. UV-VIS Spektrometresi	36
3.11. X Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	36
3.11.1. Laue yöntemi.....	39
3.11.2. Dönel kristal yöntemi.....	40
3.11.3. Toz yöntemi	41
3.12. Dta-Tg	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	45
4.1. Cam Alt Tabakaların Hazırlanması	45
4.2. Sol-Jel Çözeltilerinin Hazırlanması.....	45
4.3. Katkısız ve NTE Katkılı TiO ₂ Çözeltilerinin Hazırlanması	46
4.3.1. Katkısız TiO ₂ çözeltisinin hazırlanması.....	46
4.3.2. NTE katkı TiO ₂ çözeltisinin hazırlanması	47
4.4. Etüv.....	48
4.5. Katkısız ve NTE Katkılı TiO ₂ İnce Filmlerinin Üretimi	48
4.6. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler	49
4.6.1. UV-VIS spektrometresi.....	49
4.6.2. Toz kırınım difraktometresi (XRD).....	50

4.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	51
4.6.4. Dta-tg.....	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	53
5.1. Katkılı TiO ₂ İnce Filmlerin Optiksel İncelenmesi.....	53
5.2. Katkılı TiO ₂ İnce Filmlerinin SEM Analizleri	57
5.3. Katkılı TiO ₂ İnce Filmlerin XRD Analizleri.....	61
5.4. Katkılı TiO ₂ İnce Filmlerinin Termal Analizi	62
6. SONUÇ.....	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ.....	74



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NADİR TOPRAK ELEMENTİ KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Gamze BALYACI

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nalan ÇİÇEK BEZİR

Bu tez çalışmasında, farklı konsantrasyonlarda (%1, %2, %3) Ce, Dy, Eu katkıli Titanyum dioksit ince filmleri Sol- Jel Yönteminin döndürerek kaplama metodu ile üretilmiştir. Ce, Dy, Eu katkılanmasıyla yapısal, elektriksel ve optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

Titanyum dioksit Nano Teknolojide kullanılan ana malzemelerden biridir. Tityanyum dioksit, endüstride yaygın olarak kullanılan, çok ucuz, kullanışlı, geri dönüşümlü ve toksik olmayan bir materyaldir. Titanyum dioksitin üç farklı kristal yapısı vardır. Bunlar brokit, rutil ve anatazdır.

İnce film üretimi için birçok yöntem bulunmaktadır, Sol-Jel yöntemi ise bunlardan biridir. Bu çalışmada ince film üretim tekniklerinden olan basit ve kolay uygulanabilen sol-jel spin kaplama yöntemi kullanılmıştır.

Hazırlanan numunelerin karakterizasyonu X Işını Kırınım Analizi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), UV/VIS Spektrometerisi ve Diferansiyel Termal ve Termogravimetrik Analiz (DTA / TGA) vasıtasıyla yapılmıştır.

Üretilen filmlerin kristal yapısı ve tanecik boyutları X Işını Kırınımı (XRD) analizi ile incelenmiştir. XRD ölçümleri, Eu ve Dy katkıli numunelerin kristal yapısının çoğunluğu anataz faz olmak üzere rutil fazla karışık olduğunu, ancak Ce katkıli numunelerin ise sadece anataz fazda olduğunu göstermiştir.

Filmlerin yüzeylerinde oluşan yüzeyin parçacık büyüklüğü, dağılımı ve şekilleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM görüntüleri, Dy katkıli numunelerin ortalama film kalınlığının artan Dy konsantrasyonu ile azaldığını, Ce ve Eu katkıli numunelerin ortalama film kalınlığının ise bu katkı maddelerinin konsantrasyonu ile arttığını ortaya koymuştur.

Optik özellikler ve optik bant aralığı UV-VIS spektrofotometresi ile incelenmiştir. UV / VIS spektrometresi ölçümleri %1 ve %2 katkıli numunelerin emilimleri hemen hemen benzer özelliklere sahipken %3 katkıli numunelerin emilimlerinin farklı olduğunu göstermiştir. UV/VIS ölçümleri Eu, Dy ve Ce

katkılı ince filmlerin band aralığında azalma olduğunu göstermiştir. Tüm malzemeler için ölçülen optik band aralığı değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

DTA / TGA ölçümleri ise, üretilen ince filmlerin kimyasal reaksiyonları ve ağırlık kayıplarının beklenen sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO₂, Ce, Dy, Eu, İnce Film, Sol-gel

2017, 74 sayfa



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

CHARACTERIZATION OF RARE EARTH ELEMENTS DOPED TiO₂ THIN FILMS

Gamze BALYACI

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nalan ÇİÇEK BEZİR

This study, we fabricated TiO₂ thin films doped with different concentrations (% 1, 2, and 3 mole) of Ce, Dy, and Eu by spin-coating sol-gel method. The variations of the structural, electrical optical and electrical properties with the Ce, Dy, Eu doped were investigated.

Titanium dioxide is one of the main materials to be used in Nano Technology. Titanium dioxide is very cheap, handy, biodegradable and nontoxic material widely used in industry. TiO₂ has three kinds of different crystal structures; brookite, rutile and anatase.

There are many methods used for fabrication of thin films, the Sol-Gel is one of them. In this study, among the thin film production techniques, sol-gel spin coating method having basic and easy applicable was used.

Characterization of the prepared samples were performed by means of the X-ray diffraction (XRD) scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet visible (UV/VIS), and differential thermal and thermo gravimetric analysis (DTA/TGA).

Crystal sutructure and particle sizes of the films were investigated by X-ray diffraction (XRD) analysis. XRD measurements have shown that in Eu and Dy-doped samples crystal structure consists of mixed a little rutile and mostly anatase phases, but in Ce doped- samples have only anatase phase.

The particle size, distributions and shapes of the surface formed on the surfaces of the films were investigated by Scanning electron microscopy (SEM). SEM images have revealed that while average thin film thickness of the Dy-doped samples decreases with increasing concentration Dy the average film thicknesses of Ce and Eu increases with increasing concentrations of these dopants.

Optical properties and optical band gap were investigated by UV-VIS spectrophotometer. UV/VIS spectrometer measurements have shown that while absorbances of the samples doped % 1 and 2 mole of the dopants have nearly

the similar properties these properties differ from each other for %3 mole of the dopants. UV-VIS measurements indicated a reduction in band gap values of the films with Ce, Dy, Eu doped. Optical band gaps obtained for all materials were near at the literature values.

DTA/TGA measurements have shown the chemical reactions and weight losses of the sample have occurred at the expected temperatures.

Keywords: TiO₂, Ce, Dy, Eu, Thin Film, Sol-gel

2017, 74 pages



TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni ynlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrbesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Do. Dr. Nalan ÇİÇEK BEZİR'e teőekkrlerimi sunarım. Deney alışmalarında bizden yardımını esirgemeyen Do. Dr. Atilla EVCİN hocama teőekkr ederim.

4193-YL1-14No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan annem Mihriban BALYACI ve babam İsmail BALYACI'ya sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Gamze BALYACI
ISPARTA, 2017

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Enerji bant diyagramı.....	10
Şekil 3.2. TiO ₂ kristalinin (a) Anataz (b) Rutil ve (c) Brokit fazlardaki kristal yapısı	13
Şekil 3.3. NTE'lerin periyodik tabloda gösterimi	15
Şekil 3.4. İnce filmlerin üretim işlem basamakları.....	17
Şekil 3.5. Kimyasal filmlerin oluşum teknikleri.....	18
Şekil 3.6. Sol-jel kaplama işlem aşamaları	25
Şekil 3.7. Sol-jel yöntemi ile ince film kaplamanın şematik gösterimi	26
Şekil 3.8. Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları	27
Şekil 3.9. Döndürerek kaplama yönteminin işlem aşamaları.....	28
Şekil 3.10. Daldırma ile kaplama işlem aşamaları.....	30
Şekil 3.11. Püskürtme ile kaplama yöntemi.....	32
Şekil 3.12. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünümü.....	34
Şekil 3.13. Elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim	35
Şekil 3.14. UV-VIS Spektrometresinin temel bileşenleri	36
Şekil 3.15. XRD çalışma mekanizması şematik görünümü	37
Şekil 3.16. Kristal düzlemde X ışını kırınımının meydana gelmesi, Bragg yasası	38
Şekil 3.17. XRD siteminde X ışınlarının kristal örgüden saçılması.....	39
Şekil 3.18. Laue yöntemi için deneysel düzenek.....	40
Şekil 3.19. Döner kristal yöntemi deneysel düzeneği.....	40
Şekil 3.20. Toz yöntemi	41
Şekil 3.21. DTA alındığında oluşan endotermik ve ekzotermik pikler	42
Şekil 3.22. Optik sensörlü Tg düzeneğinin çalışma mekanizması	44
Şekil 4.1. Solün hazırlanmasının şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.2. Spin coating cihazında kaplama işlemi.....	49
Şekil 4.3. UV/VIS spektrometrisi	50
Şekil 4.4. XRD cihazı.....	51
Şekil 4.5. SEM cihazı	52
Şekil 4.6. DTA-TG cihazı.....	52
Şekil 5.1. %1 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO ₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı absorptans dalga boyu grafiği	53
Şekil 5.2. % 2 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO ₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı absorptans dalga boyu grafiği	54
Şekil 5.3. % 3 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO ₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı absorptans dalga boyu grafiği	54
Şekil 5.4. % 1 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO ₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı geçirgenlik dalga boyu grafiği.....	55
Şekil 5.5. % 2 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO ₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı geçirgenlik dalga boyu grafiği.....	55
Şekil 5.6. % 3 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO ₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı geçirgenlik dalga boyu grafiği.....	56
Şekil 5.7. %1, %2 ve %3 Dy katkılı TiO ₂ ince filmlerin SEM görüntüleri	58
Şekil 5.8. %1, %2 ve %3 Ce katkılı TiO ₂ ince filmlerin SEM görüntüleri.....	59
Şekil 5.9. %1, %2 ve %3 Eu katkılı TiO ₂ ince filmlerin SEM görüntüleri.....	60

Şekil 5.10. Saf ve %3 Eu, Dy, Ce katkılı TiO ₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı XRD grafiği	62
Şekil 5.11. %3 Eu, Dy, Ce katkılı TiO ₂ ince filmlerinin DTA-TG grafikleri.....	63



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. TiO ₂ 'in fazlarına ait bazı fiziksel parametreler.....	14
Çizelge 5.1. Katkılı ince filmlerin bant aralıkları.....	57
Çizelge 5.2. Katkılı TiO ₂ ince filmlerin film kalınlıkları	61



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A°	Örgü Sabiti
Ag	Gümüş
Au	Altın
B	Bor
C	Karbon
°C	Santigrat
Ce	Seryum
cm	Santimetre
CVD	Kimyasal Buhar Metodu
C ₆ H ₃₆ O ₄ Ti	Titanyum(IV)n-butoksit
CH ₃ COOH	Asetik Asit
CH ₃ OH	Metanol
C ₂ H ₅ OH	Etanol
C ₃ H ₇ OH	Propanol
C ₄ H ₉ OH	Bütanol
C ₄ H ₁₁ NO ₂	Dietanolamin
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
dak.	Dakika
d	Uzaklık
Dev.	Devir
Dy	Disprosyum
Eu	Evropiyum
eV	Elektron Volt
Eg	Bant Aralığı Enerjisi
Ec	İletkenlik Bendi
Ev	Valans Bandı
Hz	Hertz
HO(C ₂ H ₄ O) _n H	Polietilenglikol
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
ITO	İndium Kalay Oksit
K°	Kelvin
La	Lantan
mm	Milimetre
N	Azot
Nb ₂ O ₅	Niyobyum oksit
nm	Nanometre
OH	Hidroksil radikali
O ₂	Oksijen
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SnO ₂	Kalay oksit
TiO ₂	Titanyum Dioksit
TiCl ₄	Titanyum tetrachloride
TG	Termogravimetri
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
UV	Ultraviolet

u	Geri çekilme hızı
V	Volt
V	Vanadyum
W	Watt
XPS	X Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Ray Diffraction
ZrO ₂	Zirkonyum oksit
λ	Dalgaboyu
t	Zaman
T	Sıcaklık
ρ	Özdirenç
μm	Mikrometre
η	Viskozite



1. GİRİŞ

Günümüzde nanoteknolojiye olan ilgi giderek artmakta ve bu alanda yapılan çalışmalar hız kazanmaktadır. Hayatımızda sıklıkla kullanılan cihazların boyutlarının küçülüp özelliklerinin değişmemesi ya da artması ilgi çekici olmuştur. Nanoteknoloji sözlük anlamı olarak çok küçük yapısal maddelerin üretimi, anlaşılması, yeniden düzenlenmesi ve araştırılması demektir. Nano teknoloji fizik, kimya, biyoloji, tıp, elektronik ve savunma sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu teknoloji sayesinde daha kaliteli, kullanışlı, sağlıklı, daha az maliyetle daha çok ürün üretiminin sağlanması, zamandan tasarruf sağlanması gibi avantajlar sağlamıştır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler, nanoteknoloji kullanarak kaliteli, uzun ömürlü, hafif ve kullanışlı cihazlar üretmeyi amaçlamaktadır (Koç, 2012).

Nano kelimesi Yunancadan gelmektedir ve cüce anlamını taşımaktadır. Nano ölçü birimi olarak kullanılmaktadır. Bir nanometre, bir metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğun yerine geçer. Adı geçen uzunluk birimi molekül ve atomların arasında bulunan uzaklıkları açıklamak amacıyla kullanılır (Sönmezoğlu, 2010).

Kalınlık olarak nanometre boyutu ile mikrometre boyutu arasında değişen türlü katman malzemelerine ince film adı verilir (Tatar,2015). İnce filmler teknolojiye ve hayatımızda geniş bir kullanım alanına sahiptirler. 19. Yüzyıldan beri birçok yöntemle üretilmiş olan ince filmler teknolojinin gelişmesinde önemli yer almıştır (Özen, 2010).

İnce filmlerin yeteri kadar tanımlanabilmesi için mikroskobik film özelliklerinin iyi ve sağlıklı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir (Sönmezoğlu, 2010).

Nadir Toprak Elementleri, atom numaraları 57'den başlayarak 71'e kadar süren ve eş özellikler gösteren elementleri kapsamaktadır. Bu elementlerin neredeyse hepsi +3 değerlidir. Bütün Nadir Toprak Elementleri metaldir ayrıca suda çözündüklerinde güçlü elektrolit gösteren tuzlar meydana getirmektedir.

Günümüzde bu elementler cam sanayi, metalürji sanayi, mıknatıs üretimi gibi teknolojik alanlarda kullanılmaktadır (Şen ve vd., 2012).

Titan (%0,58), yer kabuğunda kütlece bolluk olarak onuncu elementtir. Başlıca cevherleri başta rutil (TiO_2) olmak üzere, ilmenit ($FeTiO_3$) ve demir cevherleridir. Titanın önemli bileşiği titania adı verilen titanyum dioksittir (TiO_2). Titanyum dioksit (TiO_2) nanotaneçikli metal oksit malzemeler arasında yer alır (Oyar, 2015).

Geniş bant aralığı olan TiO_2 , görünür bölgedeki geçirgenliği, büyük kırılma indisi ve yüksek dielektrik sabiti gibi elektriksel ve optiksel özelliklerinden ötürü değişik uygulamalarda azımsanamayacak önem kazanmıştır. Titanyum dioksitin farklı kimyasal, elektriksel ve optiksel özellikleri onun araştırmalarda sık kullanılmasına olanak sağlamıştır (Liu vd., 2001).

Titanyum dioksit kolay bulunabilmesi, ucuz olması, zehirsiz ve çevre dostu olması ve ayriyeten geniş bant aralığına sahip olması gibi özelliklerinden dolayı en çok aranan ve kullanılan yarı iletken fotokatalitik malzeme olmuştur (Mills ve Hunte, 1999).

TiO_2 ince filmleri buharlaştırma, sıçratma, lazer veya iyon demeti ile kaplama ve sol-jel yöntemi gibi birçok farklı yöntemlerle hazırlanabilir. Bu yöntemler arasında bulunan sol-jel, filmlerin homojen olarak elde edilmesi, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi, düşük maliyetli olması gibi özelliklerinden dolayı ince film elde etme yöntemlerinin en uygun ve en çok tercih edileni olmuştur. Yaygın olarak sol jel yönteminin döndürek kaplama ve daldırarak kaplama metodları kullanılmaktadır (Tüzemen, 2007; Sonewane vd., 2002, Vaha vd, 2010).

Katı halde olan malzemenin sıvı süspansiyonu içerisindeki hali sol olarak adlandırılır. Moleküller arasında bulunan elektriksel itme kuvvetleri ve Van Der Waals etkisi, yerçekimi kuvvetine oranla çok olduğundan solü oluşturan malzemeler dibe çökmez. Molekül çözelti içerisinde büyük boyutlara

ulaştığında oluşan maddeye de jel adı verilir. Genellikle bu süreçte sistem sıvı fazdan katı faza geçer (Brinker ve Scherer, 1990).

Genellikle sol-gel adımları; solüsyonun hazırlanması, jelleşme, kurutma, ısıtma, katılaşma ve tavlama aşamalarıdır. Solüsyonun jele dönüşmesi olayına jelleşme adı verilir. Solüsyon hazırlandıktan sonra kondenzasyon reaksiyonuyla sol jele dönüşür. Jelleşme adımından sonra kurutma ile sistemdeki solvent uzaklaştırılır. Son olarak katılaşma işlemiyle istenilen malzemeleri üretmek mümkünleşir (Celep, 2007).

TiO₂ fotokatalitik aktivite gösterebilmektedir. Bu fotokatalitik aktiviteyi arttırabilmek için, TiO₂ nin mikroyapısını kontrol edebilmek için metal ve metal olmayan iyonları katkılanmak gereklidir. TiO₂ nin fotoaktivitesini arttırmak için oldukça çok çalışmalar yapılmaktadır (Bezir vd., 2014; Bian vd., 2009).

Sol-jel yöntemi ince film üretmek için en elverişli yöntemlerden biridir. Sol-jel solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği bütün sistemleri içerir. Sol-jel adı verilen bu yöntemin teknolojiye önemli yeri vardır. Başka kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında çok sayıda avantaja sahip olması bu önemi arttırmaktadır. Bu avantajlar; düşük ısılarda homojen film üretilmesi, düşük kırılma indisine sahip kaplama yapılabilmesi, her çeşit geometriye sahip malzemeye uygulanabilmesi, kaplanan malzemenin her yerinin aynı kalınlıkta olması şeklinde sıralanabilir (Demirkıran ve Ekinçi, 2012; Leostean vd., 2013).

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan solüsyonlar ince tabakaların oluşumu için güçlü bir potansiyele sahiptir. Sol-jel prosesinin temel avantajları olarak düşük maliyet, kolay kontrol edilebilme, homojenlik, tek ve çok katmanlı kaplamalar yapmak sayılabilir (Bensouyad vd., 2010).

Bu tez çalışmasındaki amaç, günümüzde yaygınlaşarak kullanılan TiO₂ ince filmlerini; Nadir Toprak Elementlerinden olan Ce (Seryum), Dy (Disprosyum) ve Eu (Evropiyum) u %1, %2 ve %3 oranlarında katkılayarak nano tanecikli yapı olarak cam altlıklara büyütmeektir.

Bu nedenle ince film kaplama yöntemleri içerisinde avantajlarından dolayı günümüzde en çok tercih edilen sol-jel yönteminden döndürme ile kaplama metodu (spin coating) tercih edilmiştir.

Katkı yapılan Nadir Toprak Elementlerinin TiO_2 'nin fiziksel özelliklerinde yaptığı değişiklikleri gözlemek amacıyla üretilen TiO_2 ince filmlerin morfolojik, optik ve yapısal özellikleri tez çalışmasında incelenmiştir.

Bu tez altı bölüm olarak hazırlanmıştır. Birinci bölüm yani giriş kısmında araştırmanın amacına, önemine değinilmiştir. İkinci olan bölümde literatürde önceden incelenmiş olan çalışmalar hakkında bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde tez de yararlanılan yöntem ve metaryellere değinilmiş olup dördüncü bölümde de araştırma bulgularına yer verilmiştir. Beşinci olarak yazılan bölümde tartışma ve sonuçlara yer verilmiştir. Altıncı ve son bölüm olan sonuçlar kısmında ise ayrıntılı olarak sonuçlar incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölümde, TiO₂ ile ilgili geçmişten günümüze kadar birçok araştırmacı tarafından yapılan deneysel çalışmaların içeriği hakkında bilgiler verilmiştir.

O'Regan ve Grätzel (1991), yaptıkları çalışmada nano kristal yapılu TiO₂ üreterek rutenyum bipiridil kompleks boya çeşitleriyle boya hassasiyetli güneş pili üretmeyi başarmışlardır. O'Regan ve Grätzel'in ürettikleri bu pil %10 verim sağlamıştır. Bu çalışmalar İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsünde yapılmıştır.

Atashbar vd. (1998), sol- jel metodunu kullanarak TiO₂ ince filmler üretmişlerdir. Bu çalışmalarında oksijeni ayırt etmede kullanmak için Niyobyum Oksit (Nb₂O₅) ile bağlamışlardır. Daha sonra film yüzeylerinin kimyasal bileşimlerini X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile karakterize etmişlerdir.

Yu vd. (2000), yaptıkları araştırmada sol jel yöntemini kullanarak soda-lime cam üzerine yüksek fotokatalitik özelliğe sahip TiO₂ ince filmler üretmişlerdir. Ürettikleri filmleri X ışını fotoelektron spektroskopisi ile analiz etmişlerdir. TiO₂ filmlerinin 500 °C de (anastaz) kristal film özelliği gösterdiğini ve bu kristal (anastaz) halde en yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösterdiğini saptamışlardır.

Fujishima vd. (2000), Fotokatalitik TiO₂'nin kanser tedavilerinde kullanılabileceğini öne sürmüştür.

Tıgılı (2000), saf zirkonyum oksit (ZrO₂), saf TiO₂ ve ZrO₂-TiO₂ ince filmlerini sol-jel yönteminin daldırma ve döndürme metotlarını kullanarak hazırlamıştır. Daldırma metodu ile hazırladığı ince filmlerini 107 mm/dak daldırma hızıyla 9-10-11 katman olarak üretmiştir. Döndürme metoduyla hazırladığı ince filmleri ise 200 dev/dak döndürme hızıyla 7, 8, 9 katlı şekilde üretmişlerdir. Bu iki yöntemle, malzemeye ürettiği ince filmlerde katman sayısındaki artışla optik değerlerin ve ayriyetten kalınlığın arttığını görmüştür. Yaptığı bu deneylerde

ince filmin optik sabitlerinin kalınlığa, kaplama yöntemine ve konsantrasyona bağlı şekilde deęiŖeceęini ortaya ıkarmıŖtır.

Ghodsı vd. (2001), CeO_2-TiO_2 ince filmlerini sol-jel metodu kullanarak üretmiŖlerdir. Bu araŖtırmada 2500, 3000 ve 4000 rpm dönme hızlarında döndürme kaplama metodu kullanılmıŖtır. Üretilen filmlerin optiksel özellikleri üzerine zamanın etkisi araŖtırılmıŖtır. AraŖtırmanın sonucunda optiksel bant aralıklarının deęiŖmedięi anlaŖılmıŖtır.

Sakamoto vd. (2002), yaptıkları araŖtırmada 500 °C sıcaklığında sol-jel döndürme kaplama yöntemiyle ultraviyole emici CeO_2-TiO_2 kaplamalar üretmiŖlerdir. Filmlerin optiksel iletimini, kalınlığını ve sertliğini 28, 35, 40, 50 °C sıcaklığında ve 0, 24, 48, 96 gibi dakikalarda incelemiŖlerdir.

Lokhande vd. (2004), yaptıkları araŖtırmada TiO_2 ince filmlerini, ITO kaplı cam substratlar üzerine $TiCl_3$ çözeltisini oda sıcaklığında kimyasal biriktirme metodu ile üretmiŖlerdir. Numunelerin iyi yapıŖkanlıkta amorf yapıda olduğunu görmüŖlerdir.

Miao vd. (2004), yaptıkları alıŖmada RF helikon magnetron sıçratma yöntemini kullanarak tek-kristal, polikristalanataz ve rutil TiO_2 film üretmiŖlerdir. Bu filmlerin, bakteriyel aktivitelerini E. Coli hücreleri üzerinde denemiŖlerdir. Kristal ve polikristalanataz TiO_2 bakteriyel aktivite sergilerken, rutil TiO_2 bu aktiviteyi göstermemiŖtir. Buna neden olarak rutil fazın yasak bant aralığı değerinin, O_2/O_2^- redüksiyonuna lazım enerji potansiyelinden az olmasını göstermiŖlerdir.

Rincon vd. (2005), TiO_2 /karbon siyah alaŖımlarının fotokatalitik aktivitesi ve optiksel özellikleri TiO_2 kristalinin fonksiyonu olarak incelemiŖlerdir. Karbon kaplı TiO_2 , $TiCl_4$ oksit ve amonyak gibi katalizör olarak kullanmıŖlardır. Bu alıŖma sonucunda, metil menekŖesi boyasının fotokatalitikteki azalması sol jel bileŖimlerinin fiziksel karıŖımlarından üstün olduğu bulunmuŖtur.

Fu vd. (2005), yapmış oldukları çalışmada TiO_2 , Au katkılı TiO_2 ve V katkılı TiO_2 üretmiş ve bu TiO_2 lerin antibakteriyel tesirlerini B. Megaterium ve E. Coli bakteri hücreleri üzerinde denemişlerdir. Yapılan deneylerde, B. Megaterium bakterisi düşük yoğunluklarda TiO_2 ihtiva eden süspansiyonlar sayesinde yok edilirken, E.Coli hücreleri daha yüksek konsantrasyonlarda TiO_2 içeren süspansiyonlarda yok edilmiştir.

Setiawati ve Kawano (2008), Sol-jel yöntemiyle Sm ve Eu katkılı TiO_2 filmler üretmişlerdir. Bu katkılar sayesinde TiO_2 için anastaz faz sıcaklık aralığının uzatılmasını sağlamışlardır. Ayrıca Nadir Toprak Elementlerinin, anastaz fazının stabilizasyonu üzerinde büyük etkileri olduğu sonucuna varmışlardır.

Gökgöz (2010), etanol, titanyum(IV) n-butoksit, azo boya ve asetik asit içeren eriyiği kullanarak sol-gel yöntemiyle cam altlıklara TiO_2 ince filmleri üretmiştir. Yaptığı çalışmada üretilen filmlerin kalınlığının tabaka sayısına ve kurutma işlemine bağlı olduğunu keşfetmiştir.

Shi vd. (2011), sol jel yöntemi ile Nadir Toprak Elementlerinden olan La ve Eu katkılı nanopartiküller hazırlamışlardır. Nanopartiküllerin UV, SEM, XRD incelemelerini yapmışlardır. Bu çalışmanın sonucu olarak elektron-delik çiftlerinin iyi ayrılması sonucunda La ve Eu katkılı TiO_2 ' nin fotokatalitik etkinliğinin ciddi bir ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir.

Sönmezoğlu vd. (2011), titanyum dioksit-kalay oksit (TiO_2-SnO_2) ince filmini sol-jel yöntemiyle üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada bu filmlerin yapısal, optiksel özelliğinin filmin kalınlığına olan tesirini araştırmışlardır. Üretilmiş olan bileşik ince filmlerin kalınlıklarıyla, band aralığı ve optik sabitlerinin değiştiğini keşfetmişlerdir.

Koç (2012), TiO_2 ince filmlerini alüminyum, antimon ve bakır katkılayarak cam üzerine büyütüştür. Bu çalışmada katkılanan metallerin TiO_2 ' nin fiziksel özellikleri üzerinde yaptığı etki incelemiştir. İncelemeler sonucu ise filmlerin morfolojik, optiksel ve yapısal özelliklerinin katkılanan malzemeye göre değişiklik gösterdiğini bulmuştur.

Zhang vd. (2012), grafit benzer BCN ile TiO₂ ince filmlerini katkılamışlardır. Elde edilen numunelerin analizi XRD, XPS, SEM ve UV-VİS cihazlarıyla yapmışlardır. XRD sonuçlarına baktıklarında BCN-TiO₂'lerin kristal boyutlarının küçük olduğu anlamışlardır. XPS sonuçlarında ise boron (B), karbon (C), azot (N) katkılarının TiO₂'nin kristal örgüsüne katkısının olduğunu belirlemişlerdir. Sonuçlara baktıklarında BCN katkılamasının fotokatalitik katalizörlerin verimliliğini inanılmaz şekilde arttırdığını bulmuşlardır.

Mechiakh vd. (2012), yaptıkları çalışmada ITO altlıklar üstüne sol-jel tekniğinin dip coating yöntemiyle TiO₂ ince filmlerini üretmişlerdir. Üretilen filmlerin karakterizasyonunu FTIR, Raman, XRD, SEM ve elektrokimyasal potansiyel spektroskopisi yöntemleriyle yapmışlardır. XRD sonuçlarına göre TiO₂ filmlerin 2-10 cm/s daldırma hızında ve 400 °C tavlama sıcaklığından itibaren bir tabaka için amorf yapıda olduğunu, 400 °C' de 0.6 cm/s daldırma hızında anataz yapıda bulunduğunu bulmuşlardır. SEM sonuçlarına göre ise üretilen kaplamanın oldukça büyük alanda dahi üzerinde çatlaklık olmadan homojen bulunduğunu görüşlerdir. Ayrıca tavlama sıcaklığının değişiminin filmin yapısında herhangi bir etki yaratmadığını görmüşlerdir.

Ramya vd. (2013), yaptıkları çalışmada Eu-Ag katkılı TiO₂'nin antimikrobiyal özelliğini araştırmıştır. Bu çalışmalarında sol-jel yöntemini kullanmışlardır. Eu-Ag katkılı TiO₂ yüzeyler Pseudomonasaeruginosaya maruz bırakıldıktan sonra mikroskoplarla ölçüm yapmışlardır ve toplam yaşanabilir sayıyı karakterize etmişlerdir. Yapılan ölçümlerde Eu- Ag katkılı TiO₂ yüzeylerde mikrobik ataşmanların azaldığını görmüşlerdir.

Daniyan vd. (2013), yaptıkları çalışmada döndürerek kaplama metodunu kullanarak boş cam ve ITO cam üzerine TiO₂ ince filmleri üretmişlerdir. Üretilen filmlerin UV ölçümlerini incelemişlerdir ve ulaştıkları sonuç piyasada bulunan numunelerin enerji bant aralığının sentezlenenden daha büyük olduğudur.

Leostean vd. (2013), Sol jel yöntemini kullanarak Europium katkıli nanopartiküller hazırlamıştır ve bazı deneysel koşulların Eu katkıli TiO₂ nanopartiküllerinin özellikleri üzerine olan etkisini incelemek için bazı organik maddeler eklemiştir. Eu katkısının TiO₂ nanopartiküllerinin yapısal özelliklerini kuvvetle etkilemiş olduğunu gözlemlemiştir.

Sarıgül ve Sorar (2016), Sol-jel yöntemini kullanarak ITO ve Corning cam üzerine TiO₂ ince filmleri üretmişlerdir. İnce filmleri analiz ettiklerinde 1, 3, 5 katlı Corning cam üzerine hazırlanan TiO₂ filmlerinin amorf yapıda olduğu, 7 katlı olarak hazırlanan filmlerin ise anastaz kristal yapıda olduğunu görmüşlerdir.

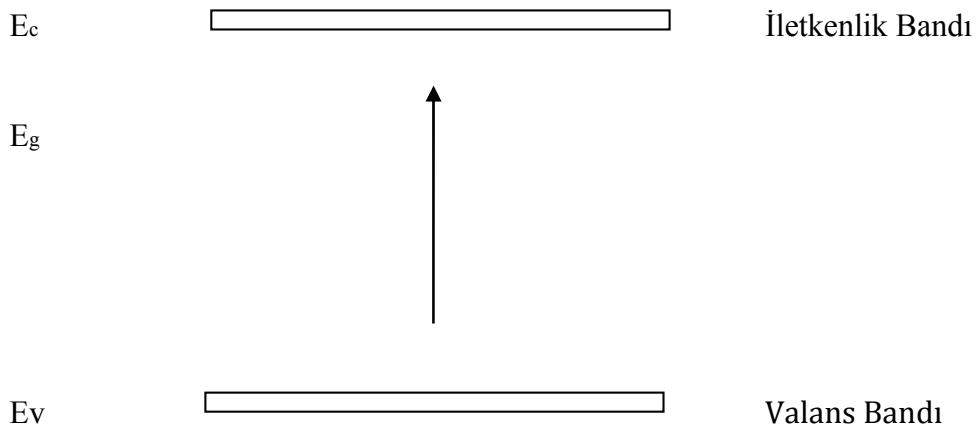


3. GENEL BİLGİLER

3.1. Yarıiletkenler

Maddenin en küçük parçası atom olarak adlandırılır. Atomun merkezinde bir çekirdek ve etrafında dönen elektronlar vardır. Çekirdekte ise nötron ve protonlar vardır. Elektronlar negatif yüklü iken protonlar pozitif yüklü, nötronlarda yüksüz olarak bulunurlar. Malzemenin atomik yapısı ise iletkenlik ve yalıtkanlık özellikleri hakkında bizi aydınlatır. Maddeler elektrik akımını iletme özelliğine göre üçe ayrılırlar. Bunlar iletken, yalıtkan ve yarıiletken maddelerdir. Atomun son yörüngesinde dört elektron varsa bu maddelere yarıiletken denir. Yarıiletkenler iletkenlik bakımından iletkenler ve yalıtkanlar arasında kalır. Yarıiletkenlerin öz dirençleri $\rho=10^{-2}$ ohm.cm ile 10^9 ohm.cm arasındadır. Yarı iletkenler element veya bileşik de olabilir. Yarıiletkenler kristal yapıda bulunur. Yarıiletkenlerin iletkenlikleri kalıcı ve geçici olarak geniş aralıkta belirli yöntemlerle değiştirilebilir (Kara, 2008; Demirtürk, 2016).

Valans elektronları valans bandında (E_v), iletim elektronları iletim bandında (E_c) bulunurlar. Bu iki bant arasındaki enerji farkı (Şekil 3.1) ise yasak bant aralığı (E_g) olarak adlandırılır.



Şekil 3.1. Enerji bant diyagramı (Kırmızıgül, 2008; Ayhan, 2012).

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı 4 eV' dan daima daha küçüktür. Mutlak sıfır sıcaklığında yarıiletkenlerin iletim bandı tamamen boş olarak bulunmakta, değerlik bandı elektronlarla tamamen dolu bulunmaktadır (Demirci, 2006).

Yasak enerji aralığı katıları iletken, yalıtkan ve yarıiletken olarak ayırmamızı sağlayan önemli bir büyüklüktür. Valans bandındaki elektronlar iletme katkıda bulunmazlar ama bu bandın üzerindeki ilk boş seviye iletkenlik bandıdır. Bir atomun valans bandında bulunan elektronların koparak iletkenlik bandına geçmesi için, yasak bant aralığını geçmesi kesinlikle şarttır. Bu geçiş için gerilim, ısı ve ışık gibi uyarılmalar gerekmektedir (Kabalıcı, 2015).

3.2. Yarıiletken İnce Filmler

İnce filmler, kalınlıkları 1 µm civarında olan yarıiletken malzemelerdir. Bu filmlerin teknolojik anlamda günümüzde birçok kullanım alanı mevcuttur (Özen, 2010).

İnce filmler hacimli malzemelerin üzerine kaplandığında bu malzemelere sahip olmadığı birçok özellik kazandırabilir. İnce filmler oluşturulmak istenildiğinde ilk olarak oluşturulacak olan filmin kaynağı oluşturulur. Daha sonra bu kaynak malzem altlığa taşınır ve kaplama oluşturulmuş olur (Babür, 2013).

Günümüzde, II-VI grubu yarıiletkenlerle ilgili yapılan çalışmalar, yarıiletken ince filmlerin üzerine farklı yarıiletken kaplanması ve ayriyeten iletkenliğin artırılmasına yönelik olmuştur. Film oluşumunu etkileyen çözeltinin pH'ının etkisi değişik depolama sıcaklıkları için incelenebilir (Yıldırım, 2013).

Elektronik cihazlar, yarı iletken cihazlar ve kaplamalar ince film yapılarından elde edilen uygulamalar sınıfındadır. Hayatımızın birçok alanında kullanılan yarıiletken malzemeler ve yarıiletken ince filmlerin analizlerinin yapılması

teknolojinin gelişmesi için önemli ve gereklidir. Bu yarı iletken filmler güneş pili, manyetik film, sensör, askeri savunma teknikleri, lazer, transistör ve birçok elektronik aygıt üretimi alanından özenle kullanılmaktadır (Tatar, 2015).

3.3. Titanyumdioksit

Titanyum, 1971 yılında kimyacı ve maden bilimci olan William Gregor tarafından keşfedilmiştir. Bu keşiften dört yıl sonra Martin Klaproth bu elemente Titanyum adını vermiştir (Leyens vd., 2003).

Titanyum yeryüzünde kütlece bolluk olarak bakıldığında 9. sırada bulunur ve yüzyıllardır endüstride kullanılmaktadır. Titanyum metal halinde inanılmaz bir sertlik ve dayanıklılık sergilemektedir. Ayrıca doğada birçok titanyum minerali bulunmaktadır (Gültekin, 1993).

Yerkabuğunda çok dağılmış olarak bulunur bu sebeple işlenecek cevheri sınırlı sayıdadır. Sayılabilecek önemli cevherleri rutil (TiO_2), ilmenit ($FeTiO_3$) ve demir cevherleridir. Saf titan demirden kat kat sağlam olmakla birlikte erime noktası da yüksektir. Kimyasal dayanıklılığı onun kimyasal madde üretiminde kullanılmasına olanak tanır. Günümüzde titanyum oksit en beyaz boya maddesi olarak bilinir (Gökgöz, 2010).

3.4. Titanyumdioksitin Yapısal Özellikleri

Periyodik cetvelin IV-VI grubu yarıiletkenlerden olan TiO_2 , IV. sütununda bulunan Titanyum atomuyla VI. sütunda bulunan Oksijen atomunun birleşmesiyle meydana gelir. Titanyumdioksitin kaynama noktası $3287\text{ }^\circ\text{C}$, erime noktası ise $1850\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Ayrıca titanyumdioksitin özgül ağırlığı ise 4.51 g/cm^3 ve bant aralığı $3,2\text{ eV}$ dur. Atom numarası 22, atom ağırlığı 47.9 dur (Koç, 2012; wikipedia.org erişim tarihi;24.12.2016).

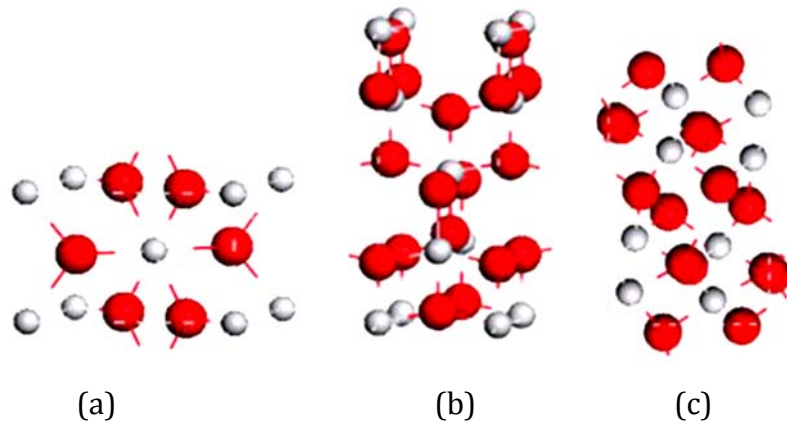
Titanyum dioksit (TiO_2), rutile, anataz ve brookite olarak üç farklı kristal yapısına sahiptir. Rutile form tetragonal sistemde kristallenir. Kimyasal bileşimi TiO_2 ve ergime sıcaklığı 1858°C 'dir. Rengi ise sarımsı kırmızı, kızıl ve siyahtır.

Anataz form trigonal sistemde kristallenir. Kimyasal bileşimi FeTiO_3 ve rengi siyahtır. Ayriyeten yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Brokit formun kristal biçimi ise ortorombiktir. Renk olarak çok zayıf-belirsiz renk ve şeffaflıkta, açık kahverengi-koyu kahverengi, kırmızımsı kahverengi-siyahtır (Şam vd.,2007).

Yarı kararlı anataz faz $700\text{ }^\circ\text{C}$ den daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve bundan yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olan rutil faza dönüşür. Bu nedenle, rutil ve anataz faz daha sıklıkla kullanılır. Rutil yapı, anataz yapıya göre $1.2\text{--}2.8$ kcal/mol daha kararlı yapıdadır. Anataz yapıda hücre başına 12, rutil yapıda ise hücre başına 6 atom içerir (Sönmezoğlu, 2010).

Bu iki yapıda atomlar arası uzaklık farklıdır. Anataz fazda Ti-Ti atomlarının arasında bulunan uzaklık rutil fazdakinden büyük ama Ti-O atomlarının arasında olan uzaklıktan küçüktür (Fahmi vd., 1993; Linsebigler vd., 1995).

Şekil 3.2.'de TiO_2 kristalinin farklı fazlardaki kristal yapıları gösterilmiştir ve Çizelge 3.1. de ise TiO_2 'nin fazlarına ait bazı fiziksel parametreler verilmiştir.



Şekil 3.2. TiO_2 kristalinin (a) Anataz (b) Rutil ve (c) Brokit fazlardaki kristal yapısı (Koç, 2012).

Çizelge 3.1. TiO₂'in fazlarına ait bazı fiziksel parametreler (Mo ve Ching, 1995).

	Anataz Faz	Rutil Faz	Brokit Faz
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Molekül/Birim hücre	4	2	8
Örgü sabitleri (Å)	a=3,784 c=9,515	a=4,593 c=2,958	a=9,184 b=5,447 c=5,145
O-Ti-O bağ açısı (°)	77,7; 92,6	81,2; 90,0	77,0~105
Yoğunluk (g/cm³)	3,79	4,13	3,99
Hacim/Molekül (Å³)	34,061	31,216	32,172

Bu kristal yapılar arasındaki farklılıklar fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki büyük ölçüde değiştirir (Fahmi vd., 1993). Tavlama esnasında ise yarı kararlı olan anataz ve brokit fazdan, kararlı faz olan rutil faza geçiş olur (Burns vd., 2004).

Titanyumdioksit ince filmlerin kimyasal ve optiksel özelliklerini sıcaklıkla değiştirmek mümkündür (Liu vd., 2001).

TiO₂, ekonomik olması, yüksek foto iletkenliğe sahip olması, kolaylıkla bulunabilmesi, yüksek kırılma indisine sahip olması, geniş band aralığı ve bunun gibi birçok üstün özelliklerinden dolayı sık sık kullanılan yarıiletken malzemelerden biri olmuştur. TiO₂ sayılan bu özellikleri nedeniyle, lityum pilleri, gaz sensörleri, lazer, güneş pili yapımında, antibakteriyel olarak, elektronik sanayisinde, havacılık sanayisinde, biouyumlu ve biyosensör malzeme olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerinin yanında fotokatalitik özelliğinden de yararlanılmaktadır (Setiawati ve Kawano, 2008; Ningthoujama, 2009; Shokuhfar, 2012).

3.5. Nadir Toprak Elementleri ve Özellikleri

Nadir Toprak Elementleri periyodik tabloda atom numarası 57 olan Lantandan atom numarası 71 olan Lutesyuma kadar olan elementleri kapsar. Ayrıca bu elementlerle benzeyen kimyasal özellikleri bulunan atom numarası 21 olan Skandiyum ve atom numarası 39 olan İtiryum elementlerini de içerir. Bu elementlere lantanidler de denilir (Şen vd., 2012).

1800 yıllarının sonuna doğru Nadir Toprak Elementleri ile ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bilim adamları kimyasal davranışlarına göre Nadir Toprak Elementlerini üçe ayırmıştır ama günümüzde bu ayırım atom numaralarına göre sınıflandırmayla devam etmiştir (Gültekin, 1998).

Bu elementler, Ağır Nadir Toprak Elementleri ve Fafif Nadir Toprak Elementleri diye iki grupta incelenir. Atom numarası 57 - 63 arasında olanlar hafif nadir toprak elementleri, 64 ile 71 (Şekil 3.3) arasında olanlar ise Ağır Nadir Toprak Elementleri sınıfına girer. Bu elementleri büyük bir kısmı +3 değerlidir. Bunlar Şekil 3.3. de gösterilmiştir (Şen vd., 2012).

Diğer Ametaller																		Yarı Metaller		Alkali Toprak Metaller	
H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	89-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo				
Lantanit(57-71)		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
Aktinit(89-103)		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Şekil 3.3. NTE'lerin periyodik tabloda gösterimi (<http://-periyodik-tablo-nedir.org>)

Nadir Toprak Elementleri önemli cevher minerallerinden sayılan bastneazit, monazit, britolit ve ksenotimden üretilmektedir. Günümüzde dünyada Nadir Toprak Elementlerinin en önemli üretim kaynağı bastneazit minerali sayılmaktadır. Çin ve ABD en önemli üreticilerdendir. Nadir Toprak Elementleri üretim olarak konsantre şeklinde üretilir (DPT,2001).

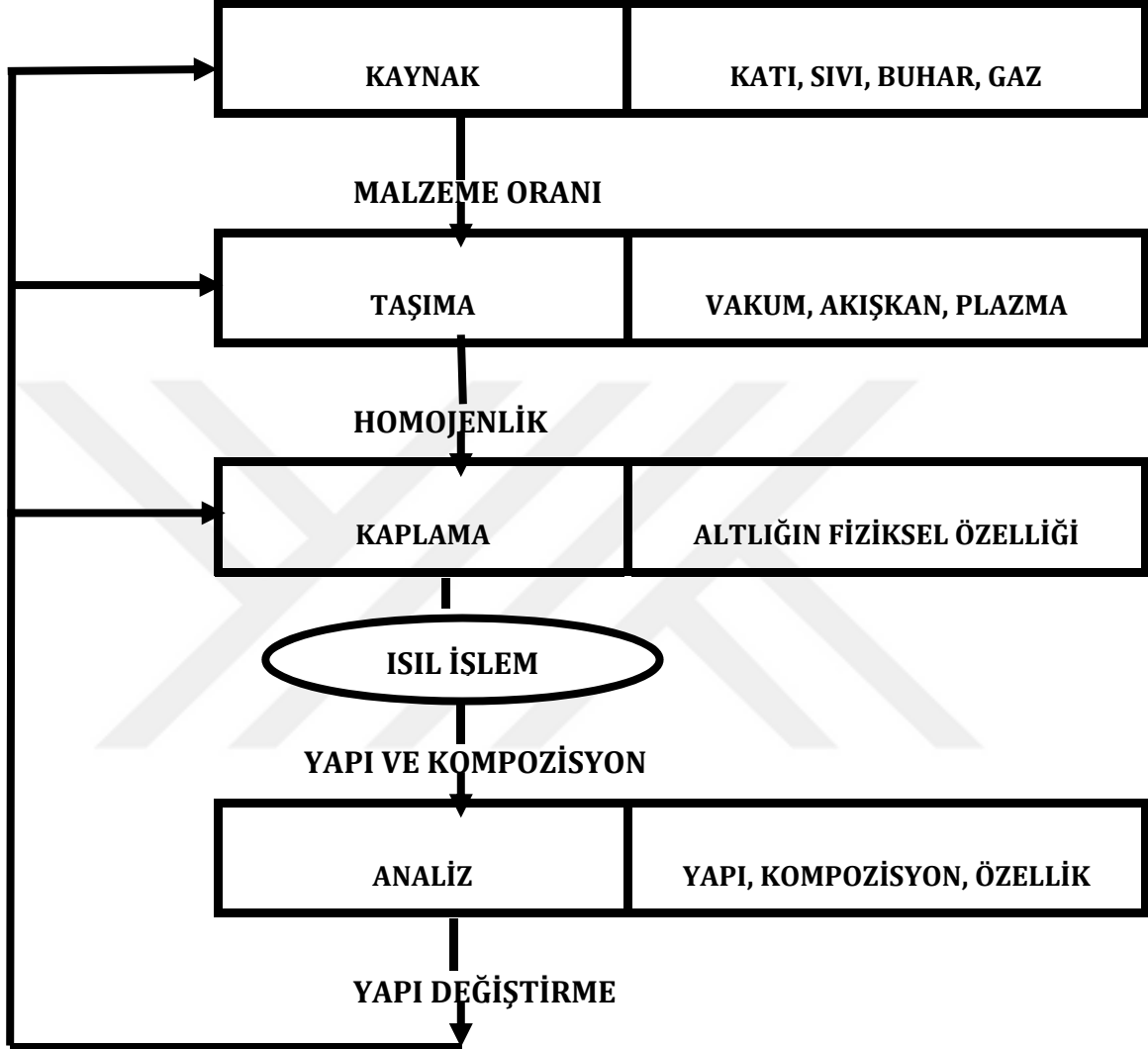
Adının aksine Nadir Toprak Elementleri doğadaki birçok elementten daha fazla bulunmaktadır. Geçmiş yıllarda oksitlerin metallere indirgenmesi oldukça zor olduğu için bu ismi almışlardır. Doğada saf metal halde bulunmayıp bileşik halinde bulunmaktadır. Nadir Toprak Elementleri dayanıklı, hafif ve kararlı olmasından dolayı bilgisayar, televizyon, pil, rüzgar tribünü, radar, petrol rafineri, cam, seramik, uçak sanayi ve tıbbi araçlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Yıldız, 2016).

3.6. İnce Filmler

İnce filmler, özel altlıklar üzerine kalınlıkları yaklaşık 1 µm' nin altında olan kaplamalara denilmektedir. İnce filmler teknolojiye özellikleri dikkate alınarak kullanılmaktadır. Örnek vericek olursak; optik özelliklerinden dolayı yansıtıcılarda, elektriksel özellikleri sayesinde elektronik cihazlarda kullanılmaktadır (Hasançebi, 2006).

En başlarda ince filmler dekorasyon amacıyla kullanılmıştır. Sonra gümüş tuzları kullanılarak cam üzerine gümüş filmler üretilmiştir. İlk metal filmler ise 1838'de elektroliz yöntemiyle üretilmiştir. Günümüzde ise bu ince filmler teknolojinin gelişmesinde büyük rol oynamıştır. Daha sonra elde edilen filmlerin optiksel özellikleri ile elektriksel özellikleri incelenmiştir ve bu filmler elektronik endüstrisinin önemli bir parçası olmuştur (Bal, 2006).

İnce filmler üretilirken ilk önce film kaynağı sağlanır, malzemeler altlık tabana taşınır ve ardından kaplamalar oluşturulur. Bu kaplamalara bazen ısıl işlemler uygulanabilir ve en son olarak oluşturulan ince filmlerin analizi yapılır. Bu aşamalar aşağıda Şekil 3.4. 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. İnce filmlerin üretim işlem basamakları (Babür, 2013)

İnce filmlerin oluşumları üç kademe olmaktadır;

- Birinci kademe; kaplama malzemesinin fiziksel buharlaştırma yönteminde katı kaynaktan, çözelti ile kaplama yönteminde sıvı kaynaktan, kimyasal buharlaştırma yönteminde ise gaz kaynaktan moleküller, atomik ve iyonik parçacıklar şeklinde ayrılması işlemidir.

Baskı
Laminer
Merdaneli
Akış

Şekil 3.5. Kimyasal filmlerin oluşum teknikleri (Nalçacıgil, 2011).

Şekil 3.5.'de ince film kaplama yöntemleriyle ilgili bilgi verilmiştir. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) buharlaştırma ve saçtırma olarak kendi içerisinde ayrılır. Buharlaştırma yöntemi kendi içinde Rezistanla buharlaştırma, endüktif buharlaştırma, lazer ile buharlaştırma, elektron demeti ile buharlaştırma, ark ile buharlaştırma gibi dallara ayrılır. Saçtırma ise Planar saçtırma, manyetik alanda saçtırma, triyod saçtırma ve iyon demetiyle saçtırma olarak ayrılır.

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) termal büyütme, elektroliz, sol-jel ve anadizasyon olarak ayrılır. Aralarında en çok tercih edilen ve en kullanışlı olan sol jelin ise döndürme, daldırma, püskürtme, baskı, laminar, merdaneli ve akış yöntemleri olarak ayrılır.

Üretilecek ince filmin özellikleri, boyu, cinsi, bu filmlerin kullanım alanları, kalınlığı, kullanılan malzemenin ne olduğu, homojenliği, maliyeti, kaplama yapılacak sıcaklık gibi etkenler en uygun ince film kaplama tekniğinin belirlenmesinde önemli yere sahiptir. İnce filmler üretiminde bu etkenler göz önünde bulundurularak kullanılacak teknik seçilir. Ayriyeten kaplamanın nitelikleri kaplamanın ne tür malzeme ile yapılacağıyla ve kaplama olacak olan malzemeler arasında bulunan ilişkiyle alakalıdır. Optik, manyetik, elektrik, mekanik ve kimyasal alanların gelişmesi sonucu ince film kaplama yöntemleride oldukça gelişmiştir (Blees vd. 2000; Sönmezoğlu vd., 2012).

Bu tez çalışmasında, basit bir metot olması, geniş yüzeylere uygulanabilmesi, doğa dostu olması, çevreyi kirletmemesi, oluşan yapının homojen olması, malzemedeki kaplama kalınlığının her yerde aynı olması, kullanılan makine ve aletlerin kolay bulunabilmesi, sıcaklık ve vakum gerektirmemesi gibi birçok özelliğinden dolayı sol-jel yöntemi tercih edilmiştir.

3.8. Sol- Jel Yöntemi

Sol-jel tekniği ince film üretim tekniklerinden en çok tercih edilenidir. Kavram olarak sol, katı olan malzemenin sıvı içerisinde olan süspansiyonunun ismidir. Katı olan maddeler sıvı içinde dağınık vaziyette duruyorsa sisteme sol adı verilir. Bu moleküllerin çözelti içinde genişleyerek büyük boyutlara ulaşmasından oluşan maddeye de jel adı verilir (Sönmezoğlu, 2010). Sol-jel yöntemi ise ilk başlarda solüsyon biçiminde olan kaplama yapılmak istenen malzemenin jel halini almasına denir (Nalçacıgil, 2011).

Sol-jel yöntemi 1800'lü yılların sonuna doğru ortaya çıkmaya başlamış ve ince film elde etmek için kullanılan kullanışlı bir yöntem olmuştur. Büyük olasılıkla sol-jel sürecinde sıvı fazdan katı faza geçiş olur. Bu yöntem sayesinde birçok cam malzeme üretilebilir. Sol-jel yöntemiyle üretilmiş filmin kalınlığı film yüzeyin her tarafında eşit olup saf olan kaplama meydana gelir (Sönmezoğlu vd., 2012).

Sol-jel yöntemi yaklaşık bundan 50 yıl önce optik kaplamalar yapmak amacıyla kullanılmıştır ve son 10-15 yılda bu teknolojinin gelişmesiyle daha çok dikkat çekmiştir (Mechiakh vd., 2011).

Uygulama olarak sol-jel yöntemi oksit jellere dayanır. Sol-jel tekniğinde bileşenlerden ez az biri sol yapıcı olmalıdır. Genel olarak bu yöntemde metal alkoksit, alkol ve su içeren çözelti kullanılır. Bu yöntemin amacı metal, plastik, cam ve seramik altlıkların kaplanarak, kaplanan malzemenin yüzey özelliklerini iyileştirmek, ayriyetten yeni elektriksel, kimyasal, optiksel ve mekaniksel özellikler kazandırmaktır (Babür, 2013).

Sol-jel yönteminde metal organik olan bileşikler alkol bazlı çözelti içinde çözülür ve oluşmuş olan çözelti hidroliz olur. Daha sonra polimerleşmeden sonra oluşan çözelti dehidrolize olur. Bu işlemlerden sonra oluşan çözelti kaplanılmak üzere alttaş üzerine şırınga yardımıyla damlatılır böylece kaplama işlemi yapılmış olur (Karabat, 2014).

Sol-jel yöntemiyle kaplama yapılan filmlerin çizilmeye, aşınmaya dayanıklı olmaları, antibakteriyel özellik kazandırılması, kaplama yapılacak malzemenin optik özelliklerinin değiştirilmesi, elektriksel olarak yalıtkanlık sağlanması gibi özelliklerinden yararlanılmaktadır. Sol-jel yöntemi, büyük alanların kolaylıkla kaplanabilmesi, saf bir kaplama elde edilmesi, kaplamanın yüzeye iyi yapışabilmesi, kaplamanın düşük sıcaklıkta yapılması, homojen olarak filmin oluşması gibi birçok özelliğe ve avantaja sahip olduğu için günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır (Leostean, 2013; Demirkıran, 2012; Atashbar vd., 1998).

Sol-jel kaplama tekniği 3'e ayrılmaktadır. Bunlar;

1. Daldırarak Kaplama Yöntemi (Dip Coating)
2. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi (Spray Pyrosis)
3. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating)

Bu çalışmamızda hazırlanan ince filmler, sol-jel yöntemlerinden biri olan döndürerek kaplama metodu (spin coating) ile hazırlanmıştır.

3.8.1. Sol-Jel yönteminde kullanılan bileşikler

Sol-jel yönteminde kullanılan bileşikler aşağıda verilen şekilde sıralanabilir.

3.8.1.1. Metal oksitler

Metal oksitler sol oluşumu için kullanılan başlangıç maddesidir. Büyük çoğunluğu $M(OR)_x$ formülüyle ifade edilir. Formülde M kaplanılacak olan metal malzemeyi, O oksijeni, R alkil grubunu, x ise metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir. Metal oksitler, OR grubu sayesinde reaksiyon vericidir. Metal oksitlerin reaksiyona katılım oranı çok yüksektir. İnce filmlerin üretiminde kaplamayı homojen olarak elde etmek için Titanyum alkoksitlerinin Titanyum tuzlarına göre her zaman kullanışlı olduğu ve güzel sonuçlar verdiği görülmüştür (Gökgöz, 2010).

3.8.1.2. Alkoller-çözücüler

Alkoller genel olarak bir OH grubu ile bir alkilin birleşmesiyle oluşmuş olur. Bunlar her zaman sol-jel yönteminin başlangıç aşamasında kullanılırlar ve bu aşamada metal oksitlerle reaksiyona girerler. Alkoller genellikle metal oksitleri çözmek için kullanılırlar. $C_2H_{2n+1}OH$ alkollerin formülüdür ve n sayısı değiştiğinde değişik alkoller meydana gelir. CH_3OH metil alkol (metanol), C_2H_5OH etil alkol (etanol), C_3H_7OH propil alkol (propanol), C_4H_9OH butil alkol (butanol) dır. (Kasapoğlu, 2014; Sönmezoğlu, 2010).

3.8.1.3. Katalizörler

Katalizörler, reaksiyona katılmayan ama reaksiyonun hızını arttıran malzemelerdir. Sol-jel yönteminde bazlar ve asitler katalizör olarak kullanılmaktadır. Asit katalizörler ikiye ayrılır. Bunlar organik ve inorganik asitlerdir. Asetik asit organik asite, nitrit asit inorganik asite örnektir. Baz katalizöre örnek ise amonyum hidroksit verilebilir. (Koç, 2012; Gökgöz, 2010).

3.8.2. Sol-Jel oluşumu

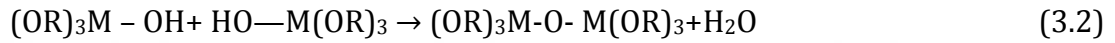
Sol- Jel yöntemi genellikle aşağıdaki basamaklardan oluşur (Toygun vd., 2013):

- Ön başlatıcı (metal oksit) hidrolizi
- Sol- jel türlerinin alkol veya su kondenzasyonu
- Jelleşme aşaması
- Yaşlanma aşaması
- Kurutma aşaması
- Yüksek ısı işlem



Yukarıdaki ifadeler hidroliz reaksiyonunun genel ifadesidir. Metal atomuna hidroksil (OH) iyonu bağlandığı için bu reaksiyona hidroliz reaksiyonu adı verilir. Bu ifadelerde R alkil grubu, ROH alkol grubu bileşimini göstermektedir. Katalizör ve H₂O özelliklerine göre OR grubu OH' a dönene değin reaksiyon sürer. Ayrıntılı olarak hidroliz, çözünmüş halde olan Ti katyonundan birkaç tane su molekülüyle protonların uzaklaştırılma işlemidir (Koç, 2012; Sönmezoğlu, 2010).

Yoğunlaştırma reaksiyonunda ise, ilk tepkimede hidroliz olan bu malzemeler oksijen köprüsüyle birbirine bağlanır.



Eğer bileşenlerden biri hidrolize uğrar ise;



Yukarıdaki şekillerdeki reaksiyonlar oluşur. Bu reaksiyonlar sonucunda reaksiyon ürünleri hidrolize uğramış olurlar. Ürünler tekrardan birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu gerçekleştirir (Koç, 2012; Gökgöz, 2010).

Sol-jel yönteminde yoğunlaştırma aşamasında çözelti ilk olarak sol'e dönüşür. Yoğunlaşmanın devam etmesi ile birlikte oluşan bağlanmalar, diğer taneciklere de bağlanır ve polimerleri oluşturur. Bu oluşumlar çözeltideki polimerlerin oluşması ve çözeltinin katı polimer ağı ile kaplaması bitene kadar devam eder. Buna da jel adı verilir (Evcin,2006).

Jelleşme, oluşan çözeltinin akışkanlığının birden bire kaybolması ve çözeltinin elastik bir hale geçmesidir. Yoğunlaşma ve hidroliz reaksiyonlarının sonunda kümeler büyür, bağlanır ve jeli meydana getirir. Büyüyen kümeler içinde buldukları kabın genişliğince dağılır ve kap devrildiği zaman dökülme yapmaz. Bu esnada jel oluşmuş demektir. Yayılmış olan ama birbirine bağlanmamış olan kümeler sol fazında olur. Bu kümeler ağ ile bağıntılı şekle gelir ve jel yoğunluğu artar. Daha sonra, dallanan kümeleri meydana getirmek

amacıyla son bağ iki küme arasında oluğu sırada jel oluşur (Toygun vd., 2013).

Son ürünün şekli ve boyutu bu aşamada belirlendiğinden dolayı bu aşamanın önemi oldukça büyüktür ve iyi kontrol edilmelidir. Ayrıca partiküllerin yoğunluğunun jelleşme süresinin artmasıyla beraber arttığı da bilgi dahilindedir (Dilsiz ve Akovalı, 2002).

Yaşlanma, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarıyla sol yapıdan jel oluşturulmasından sonraki aşamadır. Islak jelin bir süre durdurulup içinde olan birçok değişik kimyasalın gerçekleştirdiği reaksiyonlarla kararlı yapıya ulaşması için geçen süre yaşlanma olarak isimlendirilir. Ayrıca yaşlanma kristalizasyonun da oluşmasını sağlayan basamaktır. Bu aşamanın en önemli kısmı ise yaşlanma aşamasında yapıdan uzaklaştırılan maddelerin son ürünün özelliklerini doğrudan etkilemesi ve değiştirmesidir (Toygun, 2013).

Kurutma prosesi sol-gel oluşumunun beşinci basamağıdır. Bu basamak birkaç aşamaya ayrılabilir. Birincil olarak; gövde, buharlaşmış olan sıvı hacmi ile eş oranda büzüşür. Bununla beraber sıvı ve buhar ara yüzeyi gövde dış kısmında kalır. Gövde büzülürken katlaşır ve böylelikle ikincil basamak başlamış olur. Gövdede bulunan sıvı, yüzeye az mesafe olan hava dolu gözeneklerden ayrılır ve tekrardan içeriye doğru çekilir. Sonuçta, sıvı izole olur, kuruma işlemi yalnızca dışarıda bulunan buharın difüzyonuyla, aynı zamanda gövde içinde bulunan sıvı buharlaşması ile süreklilik sağlayabilir. Jelde bulunan gerilim, sıvının viskozitesiyle doğru orantılı, jelin geçirgenliğiyle ise ters orantılıdır. Kurutma aşamasında gövdede bulunan küçük gözenekler, yüksek kapiler kuvvetten dolayı çatlama yolu açabilir. Yani küçük gözeneklere sahip olan jeller çok kolay kırılabilir. Bu kırılma ve çatlama önlemek kurutmanın yavaş yapılarak gerilimin giderilmesiyle mümkündür (Toygun, 2013).

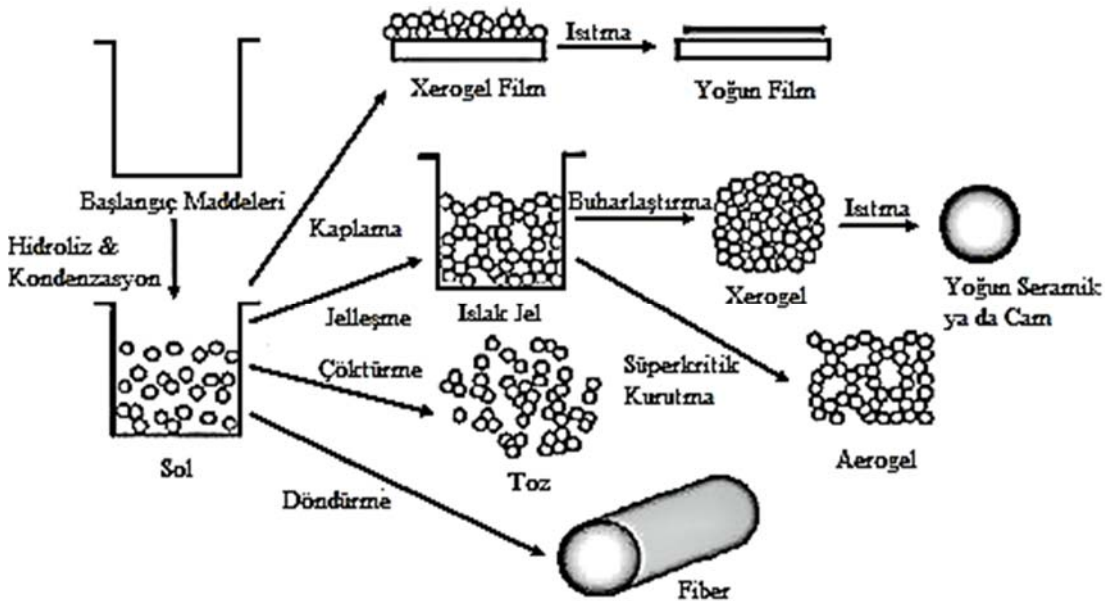
Sol- jel yönteminde büyük önem arz eden kurutma basamağının, uygulanma yöntemine göre jel; criogel, xerogel ve aerogel gibi üç değişik ara ürün meydana gelir. Sinterleme sol-gel yönteminin altıncı ve son aşamasıdır. Sinterleme ara

yüzey enerjisiyle meydana gelen yoğunlaşma basamağıdır. Materyal, ara yüzey alanını azaltarak ve gözeneklilik yok olacak ölçüde hareket eder. Sinterleme sıcaklığı ortamı, hızı oluşacak son ürünün yapısı üzerinde etkilidir (Toygun; 2013; Clapsaddle vd., 2004).

2.8.3. Sol -Jel tekniği ile film kaplama yöntemleri

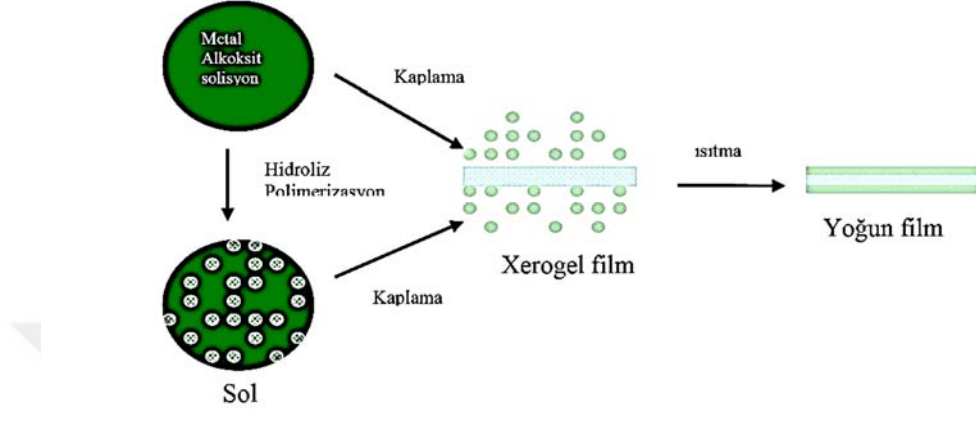
Sol-jel ince filmleri üretmek için kullanılan en uygun yöntemlerden birisidir (Şekil.3.6.). Sol-Jel yöntemi başlangıç aşamasında solüsyon şeklinde olan kaplama yapılacak olan malzemenin belirli aşamalardan sonra jel halini alması olayıdır. Bu yöntemin ana amacı, metal ve cam gibi malzemelerin kaplama yapılarak optiksel, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi yeni özellikler yüklemek ve yüzey özelliklerini iyileştirmektir. Sol-jel kaplama tekniği 3'e ayrılır. Bunlar (Evcin, 2006; Babür, 2013);

1. Daldırarak Kaplama Yöntemi (Dip Coating)
2. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi (Spray Pyrosis)
3. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating)



Şekil 3.6. Sol-jel kaplama işlem aşamaları (Toygun, 2013).

Şekil 3.7. de Sol-jel yöntemiyle ince film kaplamanın şema olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.7. Sol-jel yöntemi ile ince film kaplamanın şematik gösterimi (Hasançebi, 2006).

Bu çalışmamızda ince filmler, sol-jel yöntemlerinden biri olan döndürerek kaplama metodu (spin coating) ile hazırlanmıştır.

3.8.3.1. Döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi

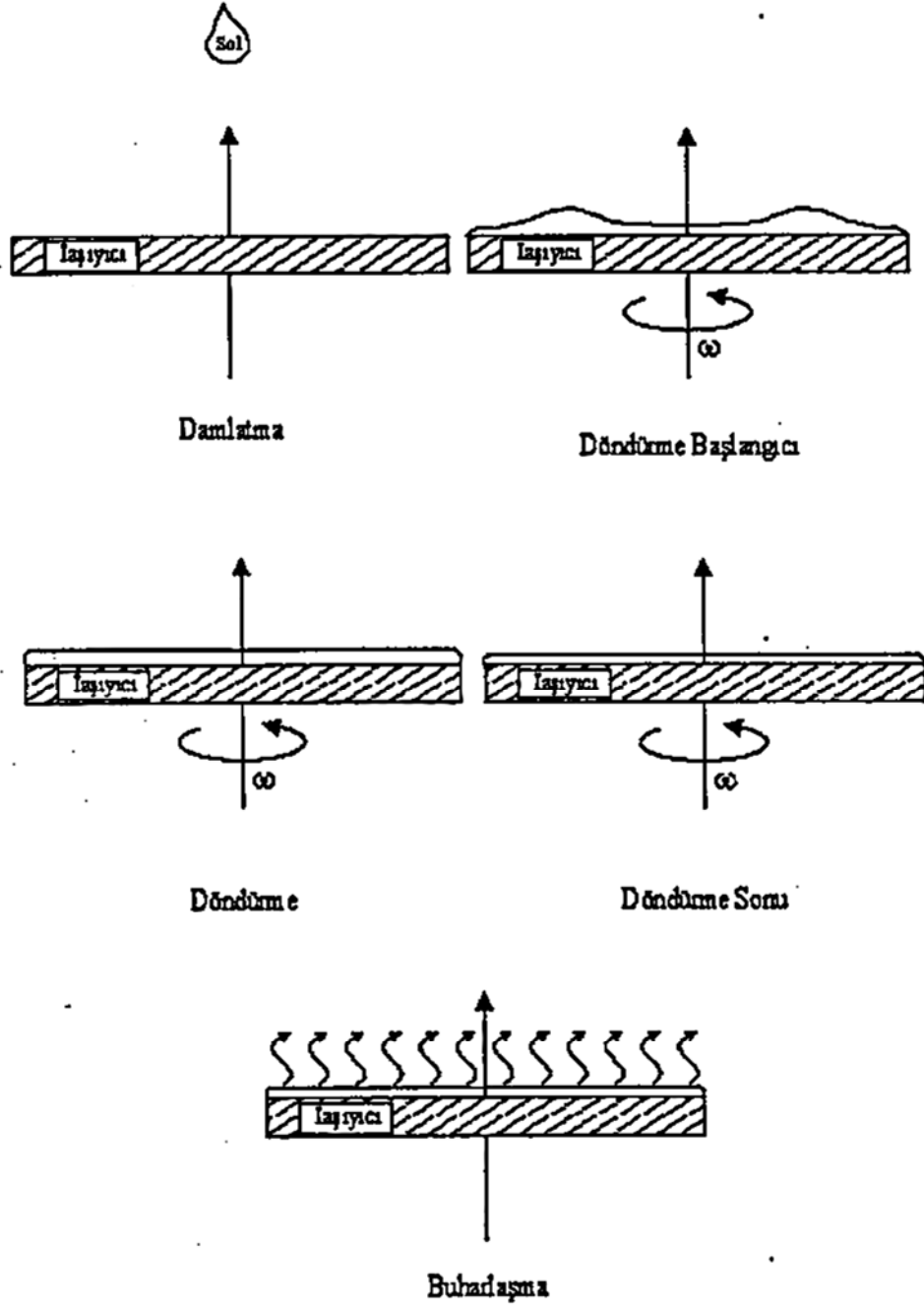
Döndürerek kaplama diğer adıyla spin coating yöntemi senelerden beri ince film kaplamada sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Döndürerek kaplama yöntemi aracılığıyla nanometre mertebesinde mikron mertebesine varan değişik kalınlıklarda film üretilebilmektedir. Bu yöntem çözelti damlalarının kaplanacak altlık malzemenin üzerine damlatıldıktan sonra altlığın belirli ve yüksek bir hızda döndürülmesi esasına dayanır ve altlığın sadece bir yüzüne kaplama yapılır (Tombak, 2012; Karabat, 2014; Tıgılı, 2000).

Döndürerek kaplama yöntemi (Şekil 3.8.);

- Birikim (Damlatma) aşaması

- Döndürme Başlangıcı aşaması
- Döndürme aşaması
- Döndürme sonu (Durdurma)
- Buharlaştırma aşaması

Gibi aşamalarla gerçekleşir.



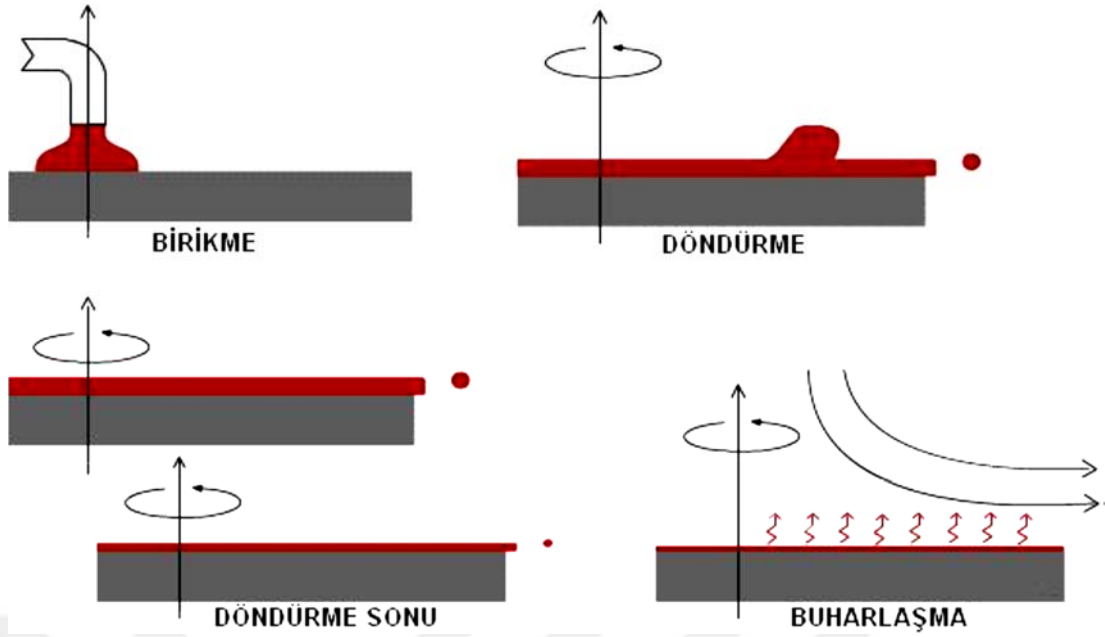
Şekil 3.8. Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları (Tıǒlı,2000).

İlk aşama olan birikim aşamasında hazırlanan çözeltili sabit hızla dönmekte olan kaplanacak altlığın üzerine damlatılır. İkinci aşama olan döndürmede ise, çözeltili merkezci kuvvetin etkisi ile altlık üzerine ince film şeklinde yayılır. Üretilen ince filmlerin kalınlığı altlığın dönme hızı, dönme süresi ve kuruma oranı ile çözeltilinin viskozitesine doğrudan bağlıdır (Sönmezoğlu vd., 2012).

Döndürme sonu da denen durdurma aşamasında fazla gelen çözeltili yüzeyden taşar. Üretilen filmin kalınlığı azaldıkça taşan sıvıda azalma gösterir. Bu olaya sebep olarak filmin incelmesiyle birlikte akışkanlığa karşı olan direncin bir yandan büyümesi sebep gösterilebilir. Bununla birlikte, uçucu özelliği olmayan madde kıvamındaki artma, vizkoziteye karşı olan direncin yükselmesine neden olur. Son aşama ise buharlaştırma aşamasıdır. Buharlaştırma aşaması üretilen filmlerin incelme en önemli ve en son aşamadır. Altlık üzerinde buharlaşmanın da etkisiyle fazla gelen çözeltili film yüzeyinden uzaklaşır (Babür, 2013; Sönmezoğlu vd, 2012).

Bu aşamaların hepsi tamamlandığında film tek tabaka olarak oluşmuş olur. Fakat ince film çoklu tabakalar halinde isteniyorsa bu işlemler sırasıyla tekrar edilebilir (Babür, 2013).

Aşağıdaki şekilde (Şekil 3.9.) bu aşamalar gösterilmiştir;



Şekil 3.9. Döndürerek kaplama yönteminin işlem aşamaları (Gökgöz, 2010)

Döndürerek kaplama yönteminde hazırlanan çözelti tabaka üzerine uygulanırken boşluk ve hava kabarcıkları olmamasına çok dikkat edilmelidir. Kaplamada boşluk ve hava kabarcığı oluşursa çözelti düzgün yayılmaz. Ayrıca hazırlanan çözelti kaplanacak olan alt tabakanın ya tam merkezine ya da merkezine yakın bir bölgeye damlatılmalıdır. Eğer düzgün bir kaplama elde edilmek isteniyorsa alt tabakanın temizliğine, döndürme sayısına ve devir sayısına ayrıca dikkat edilmelidir (Nalçacıgil, 2011).

Döndürerek kaplama yönteminin teorisi, hızla dönmenin meydana getirdiği merkezci kuvvet ile sıvının akışkanlığının belirlediği viskoz kuvvetleri arasında olan dengeye bağlıdır. Dönme hızı, dönme süresi, çözeltinin akışkanlığı ve film kalınlığı kontrollü bir şekilde tayin edilebilir (Tombak, 2012).

Spin Coating'in kazançları arasında basitlik, tekrar yapılabilirlik, homojen film oluşturulabilmesi, değişik altlık üzerine yapılabilme, tutunma kolaylığı ve az maliyetli olma sayılabilir. Spin Coating yönteminin en önemli dezavantajı pürüzlü olmayan ve düz yüzeylerin kullanılması mecburiyetidir (Karabat, 2014; Sönmezoğlu vd, 2012).

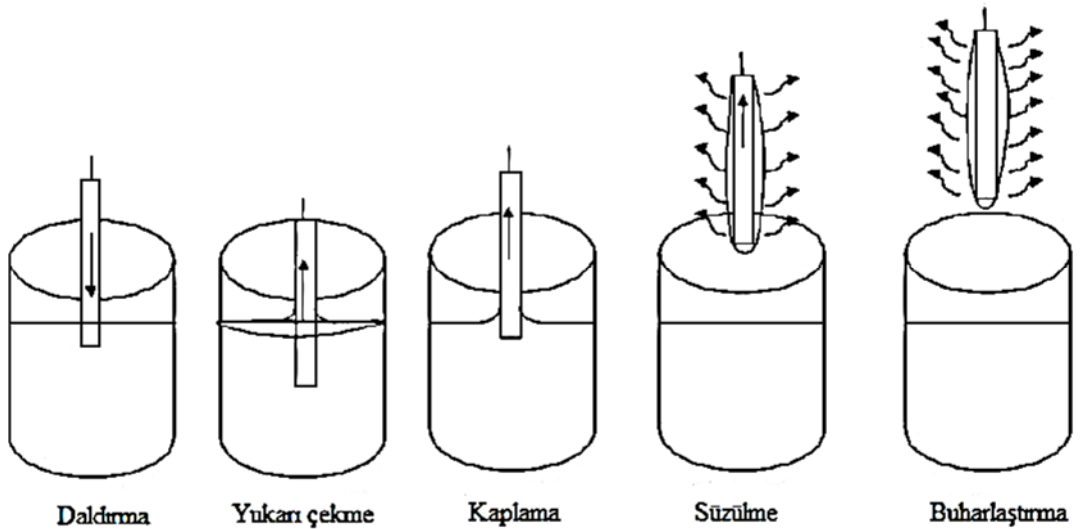
3.8.3.2. Daldırarak kaplama yöntemi

Daldırarak kaplama yöntemi sol-jel metodunun en önemlilerinden bir tanesidir. Bu yöntemde cam bir altlık, hazırlanmış olan çözeltinin içerisine belirli bir hızla daldırılıp aynı hızla geri çıkarılır. Daldırarak kaplama yönteminde kaplama yapılırken altlık hazırlanan sole batırılıp çıkarıldığı an zamanla film kalınlığı değişme göstermez. Kaplamanın kalınlığı aşağıdaki denklemde anlaşılacağı gibi altlığın geri çekilme hızına, çözelti ile yaptığı açıya, çözelti vizkozite ve konsantrasyonuna bağlı bulunmaktadır (Hasançebi, 2006; Babür, 2013; Tombak, 2012).

Dip Coating yöntemi beş aşamalı şekilde meydana gelir.

- Daldırma Aşaması
- Yukarı Çekme Aşaması
- Kaplama Aşaması
- Süzülme Aşaması
- Buharlaştırma Aşaması

Bu işlemler sonucu ince filmler oluşur (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10. Daldırma ile kaplama işlem aşamaları (Babür, 2013)

İlk aşama olan daldırma aşamasında, hareketli olan altlık, sole batırıldığı zaman akışkanlar mekaniği yasaları gereğince kaplanacak yüzey üzerinde sol içeren sınır tabakası oluşur. Daha ileriki aşamalar olan kaplama ve süzülme aşamalarında ise bu sınır tabaka, dış ve iç tabaka olarak 2 ye ayrılır. Oluşan iç tabaka altlık ile harekete geçtiği sırada dış tabaka ise zıt tarafa doğru devinime başlar ve sole doğru dönüş yapar. Daldırma ile kaplama yönteminde film kalınlığı yukarı - aşağı devinim yapan tabakaları ayrıştıran baş akıntının şiddetiyle doğrudan ilişkilidir. Daldırarak kaplama yöntemiyle kaplanan ince filmlerin kalınlığı Landau - Levich tarafından bulunan formüller hesaplanır. Bu formül aşağıda verilmiştir. (Koç, 2012; Babür, 2013).

$$t = c_1 \left(\frac{\mu u}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

Yukarıdaki denklemde ise;

t: Filmin Kalınlığı

c1: Orantı Sabiti

η : Sıvının Vizkozitesi

ρ : Yoğunluk

u: Geri Çekilme Hızıdır.

Daldırarak kaplama yöntemiyle arzu edilen kalınlıkta kaplama yapılabilir. Kaplama yapılacak malzemenin kalınlığı, daldırılıp çıkartılma süresine bağlı olmamakla beraber daldırma hızıyla orantılıdır. Malzeme ne kadar hızlı daldırılıp çıkarılırsa film o kadar kalın olur. Tam tersi ise film ne kadar yavaş daldırılıp çıkarılırsa film o kadar ince olur. Kaplama işlemi yapıldıktan sonra kaplanan malzemenin buharlaşması beklenir ve daha sonra kurutma aşaması gerçekleştirilir (Nalçacıgil, 2011).

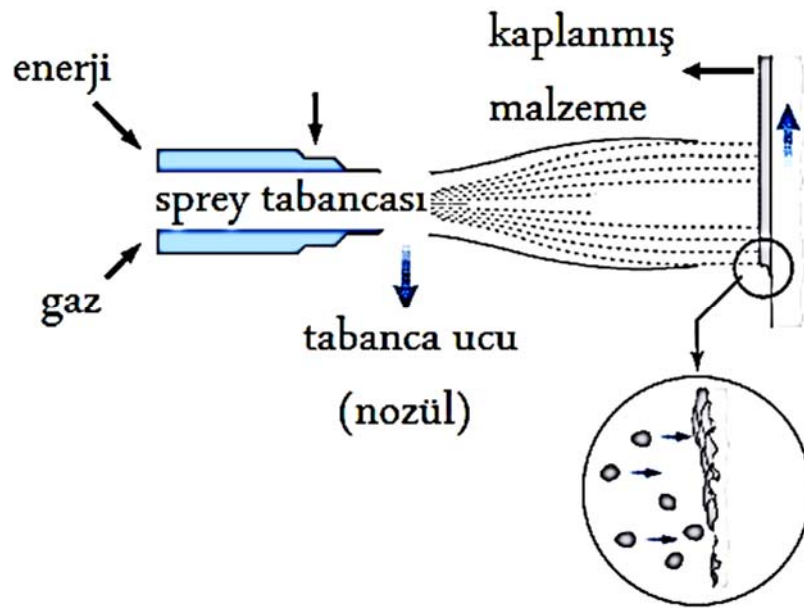
Daldırarak kaplama yönteminin en önemli avantajları kalınlığın düzgün olarak elde edilmesi, bu kalınlığın kolay kontrol edilebilmesi, ekonomik ve kolay oluşu sayılabilir. Daldırma yönteminin birçok avantajı vardır ama bu avantajlarının yanı sıra büyük yüzeyler için geniş daldırma kaplarına gerek olması ve çok

ölçüde kaplama çözeltisine ihtiyaç duyulması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Koç, 2012; Tatar, 2015).

3.8.3.3. Püskürtme ile kaplama yöntemi

Püskürtme ile kaplama yöntemi, kaplama için hazırlanan çözeltilerin karıştırılarak genellikle sıcak taban üstüne azot gazı ya da hava yardımı ile püskürtülmesi işlemidir. Püskürtme ile kaplama yönteminde önceden hazırlanmış olan çözelti, sprej tabancasıyla püskürtülerek altlıklar kaplanır. Genel olarak sıcak ve cam altlıklar tercih edilir (Bal, 2006; Demirci, 2006).

Bu yöntemde (Şekil 3.11.) kullanılan tabanca, çözeltinin yoğunluğu, çözeltinin miktarı, altlık sıcaklığı, çözeltinin püskürtme hızı, püskürtme uzaklığı, püskürtme süresi kaplamayı doğrudan etkileyen önemli faktörlerdir. Aşağıdaki püskürtme ile kaplama yöntemi şema ile göstermiştir (Nalçacıgil, 2011).



Şekil 3.11. Püskürtme ile kaplama yöntemi

Yöntemin basit olması, ekonomik olması, vakum ortama ihtiyaç duyulmaması gibi özelliklerinden dolayı püskürtme ile kaplama yöntemi avantaja sahiptir. Bunlardan hariç hazırlanan çözeltilere istenilen türde ve miktarda katkı yapılarak

oluşturulacak ince filmlerin fiziksel özellikleri kolayca değiştirilebilmektedir. Püskürterek kaplama yönteminin avantajlarının yanında, kaplanan filmlerin kalınlığının filmin her yerinde aynı olmaması gibi dezavantajları da bulunmaktadır(Kırmızıgül, 2008; Bal, 2006; Demirci, 2006).

3.8.4. Sol-Jel yönteminin avantajları ve dezavantajları

Sol-Jel yöntemi günümüzde teknolojik açıdan çok önemlidir ve diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajı bulunmaktadır. Fakat bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da vardır. Bunlar aşağıda madde madde verilmektedir (Leostean ve ark., 2013; Demirkıran, 2012; Sönmezoğlu vd., 2012; Babür,2013; Koç, 2012; Gökgöz, 2010; Atashbar, 1998).

Sol-jel yönteminin avantajları;

- Kaplamada elde edilen filmin kalınlığı filmin her alanında eşittir.
- Homojen, saf olan bir kaplama düşük sıcaklıkta oluşturulabilir.
- Hazırlanmış olan ortamla etkileşime girmez.
- Gerekli olan aletler kolaylıkla bulunabilir.
- Her türlü boyutta ve şekilde numune kaplanabilir.
- Kaplanan filmlerin mikro yapısı kolayca kontrol edilebilir.
- Kaplama kalınlığı kontrol edilebilir.
- Birden fazla numune aynı anda kaplanabilir.
- Yöntem olarak kolaydır.
- Büyük oranda enerji tasarrufu sağlar.
- Kirliliğe neden olmaz.
- Çok katlı kaplama yapma imkanı vardır.
- Üretilen numuneler gözenekli yapıdadır.
- Vakuma ihtiyaç yoktur.

Yöntemin dezavantajları ise;

- Malzemenin maliyeti oldukça fazladır.

- Kaplama anında malzeme kaybı çok olur.
- Kimyasalların sağlığa zararı dokunur.
- Kaplama süresi uzun olur.
- Çözeltinin ömrü kısadır.

3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

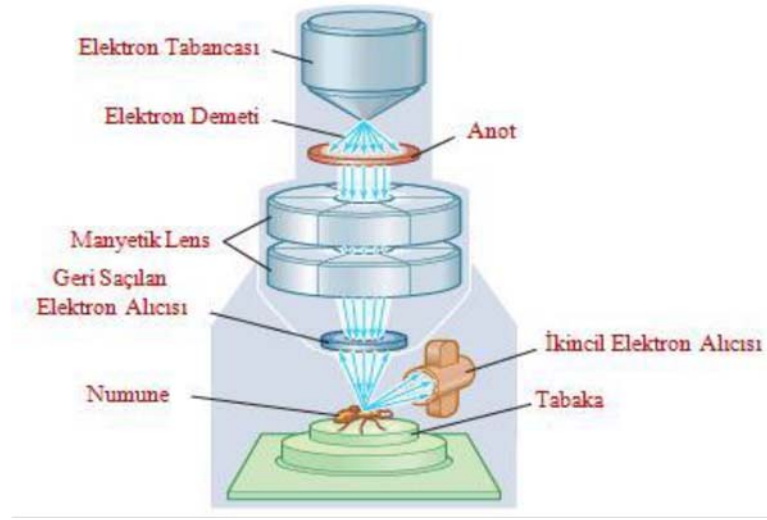
Taramalı Elektron Mikroskobu yüksek çözünürlükte görüntüler elde etmek amacıyla kullanılan bir mikroskop türüdür. SEM'de örnekleri görüntülemek amacıyla yüksek enerjili olan elektronlardan yararlanır. Üretilen numunelerin mikro yapısal özelliklerinin analizini yapmak için taramalı elektron mikroskobu kullanılır. SEM'in yüksek çözünürlükte ve kolay gözlemlenebilir olması, yüksek büyütme oranı ve derinlemesine odaklanma gibi özelliklerinden dolayı birçok araştırma dalında kullanılır (Karabat, 2014).

SEM de görüntüler aşağıdaki gibi alınır;

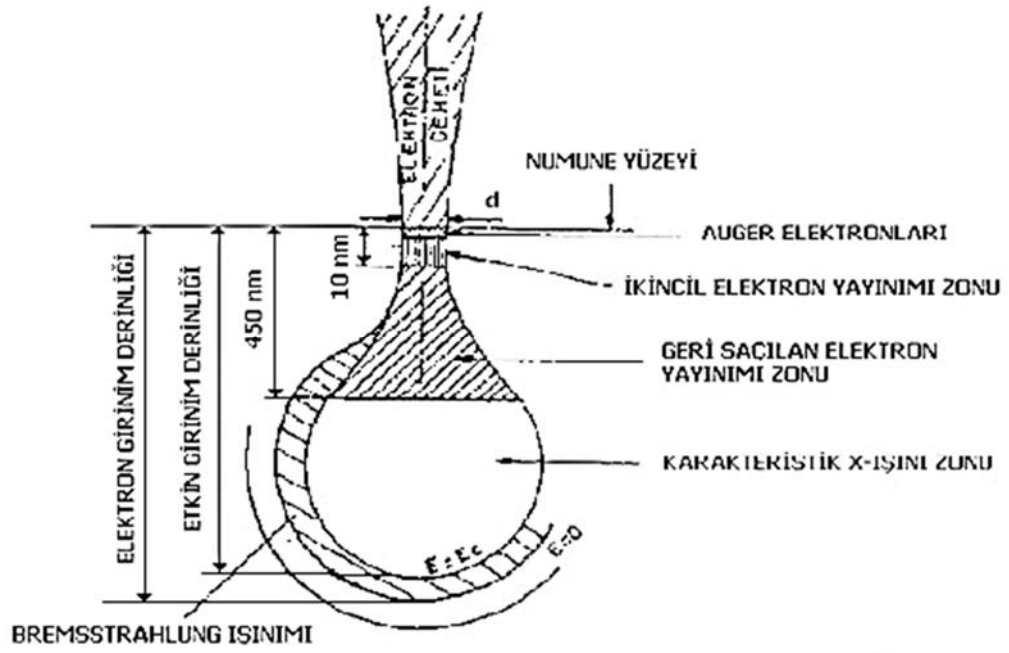
İlk olarak analizi yapılacak olan malzemenin üzerine yüksek voltaj yardımıyla hızlandırılan elektronlar yollanır. Elektron demetlerinin yardımıyla numune taratılır. Taratılma esnada elektron ve numune atomları arasında girişimler oluşur. Bu girişimler sonucunda bazı etkiler oluşur. Oluşan bu etkiler bazı algılayıcılarda toplanır. Toplanan etkiler sinyal güçlendiricilerden aktarıldıktan sonra katot ışınları tüpü ekranına transfer edilir ve böylece görüntü elde edilmiş olur (Yıldırım, 2013; Karabat, 2014).

İncelenecek numune atomlarıyla elektron demetleri arasındaki inelastik girişimler oluşur. Oluşan bu girişimler neticesinde numunede X ışınları ve devamlı ışımalar meydana gelir. Işımalar, dalga boyu ya da X ışını analitik sistemde değerlendirilir ve böylece numunenin bileşimi ile ilgili bilgi elde edilir (Karabat, 2014).

Şekil 3.12. de Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik görünümü verilmektedir.



Şekil 3.12. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü (Tatar, 2015). SEM ile numunelerin 10,000 kat civarında büyütülmüş görüntüsü ve malzemelerinin yüzey görüntüsü alınabilmektedir. Taramalı Elektron Mikroskobu sayesinde üretilen numunelerin üzerindeki makro ve mikro yapılar kolaylıkla değerlendirilir. Taramalı Elektron Mikroskobu 3 ana bölümden meydana gelmektedir. Optik kolon, numune haznesi ve görüntüleme sistemi bu ana bölümlerdir. Mikroskopta optik kolonun alt tarafında örnek için hazne vardır. Ayriyeten optik kolonda anot plaka, objektif merceği, bobin, elektron tabancası, birden fazla apatür ve yoğunlaştırıcı mercek bulunmaktadır. Anot plaka gerilimi, yoğunlaştırıcı mercek ince elektron demetlerini (Şekil 3.13.) oluşturur. Objektif merceği ise elektronların numuneye odaklanması görevini ve tarama bobinleri ise tarama görevini yaparlar. Numuneler ve Optik kolon vakkumda tutulur. Görüntü sisteminde ise bobinler ve dedektörler bulunmaktadır. Dedektörler girişim sonunda oluşan ışınları ve elektronları toplamayla görevlidir. Bobinler ise, elektron demetlerini tarar (Koç, 2012).

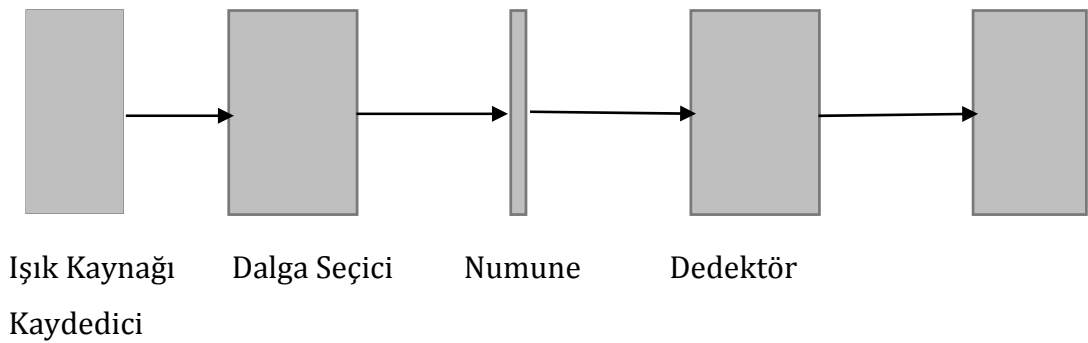


Şekil 3.13. Elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim (Yıldırım, 2013).

Yaptığımız tezde üretilen ince filmlerin yüzey morfolojilerinin karakterizasyonu Afyon Kocatepe Üniversitesinde bulunan Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) da bulunan LEO 1430 VP model SEM cihazı ile yapılmıştır.

3.10. UV-VIS Spektrometresi

UV-VIS Spektrometresi dedektör, ışık kaynağı, monokromatör, optik sinyal kaydedici veya galvanometre olmak üzere beş bölümden oluşur (Şekil 3.14.).



Şekil 3.14. UV-VIS Spektrometresinin temel bileşenleri (Kasapoğlu, 2014)

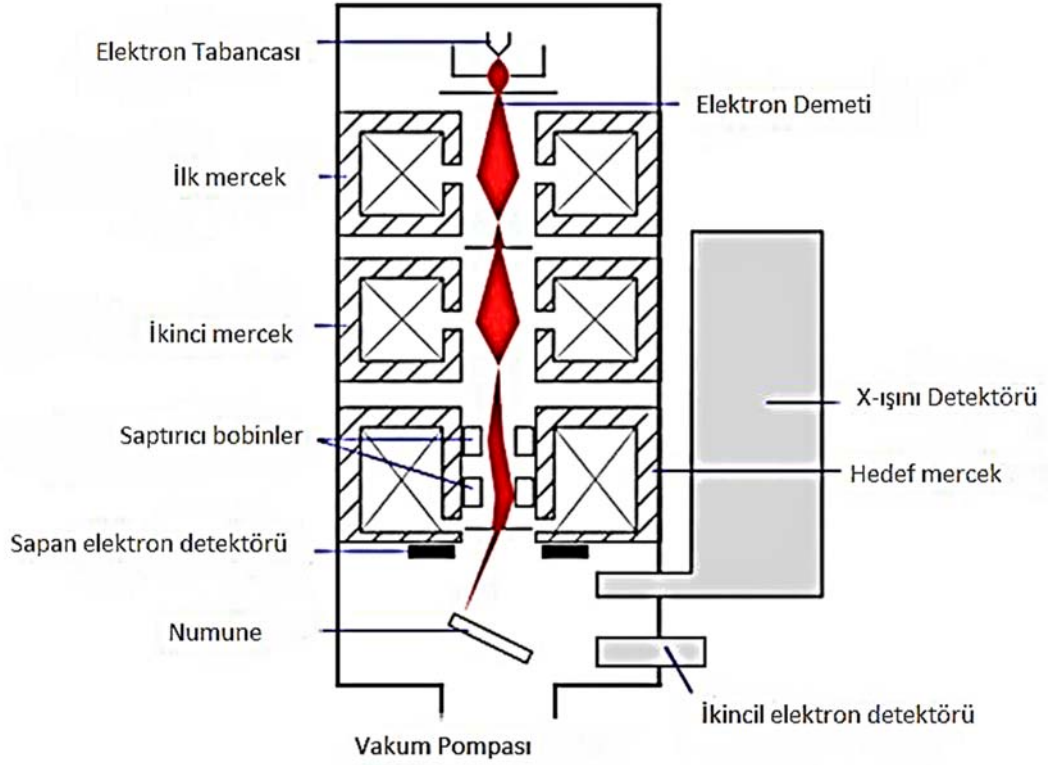
Spektrometrede çoğunlukla ışık kaynağı olarak ksenon ark lambalar, tungsten telli lambalar, döteryum ve hidrojen lambalar tercih edilip kullanılmaktadır. İlk olarak ışık kaynağından ışın elde edilir. Bu ışınlar dalga boyu seçiciye giderler. Dalga boyu seçicisi olarak kullanılan parçalar prizma ya da optik ağ adı verilen parçalardır. Dalga boyu seçici ışınları numune üzerine düşürür ve yasak enerji aralığı enerjisinden büyük olan fotonlar soğurur. Lakin küçük ise, bu fotonlar soğurulmadan geçer. Dedektörler ise ışın şiddetiyle orantılı bir şekilde sinyaller elde eder. Spektrometrede alınacak optik ölçümler, üretilen filmlerin geçirgenliği, kırılma indisi, sönüm katsayısı, dielektrik sabitini ve kalınlığını kapsamaktadır (Babür, 2013; Gökgöz, 2010; Hasaıçebi, 2006).

Yaptığımız tez çalışmasında üretilen ince filmlerin optiksel analizleri üniversitemizde bulunan Perkin Elmer UV-VIS lambda 20 spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Bu spektrometre ile filmlerin geçirgenliği ve ışığı soğurması ölçülerek analiz edilmiştir.

3.11. X Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X ışınları 1895'te Alman W. C. Rontgen tarafından bulunmuştur. Sahip olduğu özellikler hakkında yeterli bilgiye sahip olunmadığı için bu ışınlar X ışınları adı verilmiştir. X-ışınları 0,1 – 100 ^oA arasında dalgaboylarına sahip yüksek enerjili dalgalar olarak bilinirler. X- Işını Kırınımı (XRD), kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılmaktadır. X-Işını Kırınımı yöntemiyle numunenin kristal yönelimleri, kristal diziliş olup olmadığı, taneciklerin ortalama büyüklükleri, atomlar arası boşluklar, kristal kusurlar gibi çeşitli özelliklerine ulaşılabilir (Koç, 2012; Babür, 2013).

Bu yöntemde kristal yapıya üzerine gönderilen ışın demetlerinin numunenin örgü düzleminde belirli açıyla saçılması ile oluşan spektrum meydana gelir (Şekil 3.15). Oluşturulan pikler yardımıyla örgü içerisindeki yerleri tayin edilir (Hasaıçebi, 2006).



3.15. XRD çalışma mekanizması şematik görünümü(Kasapoğlu, 2014)

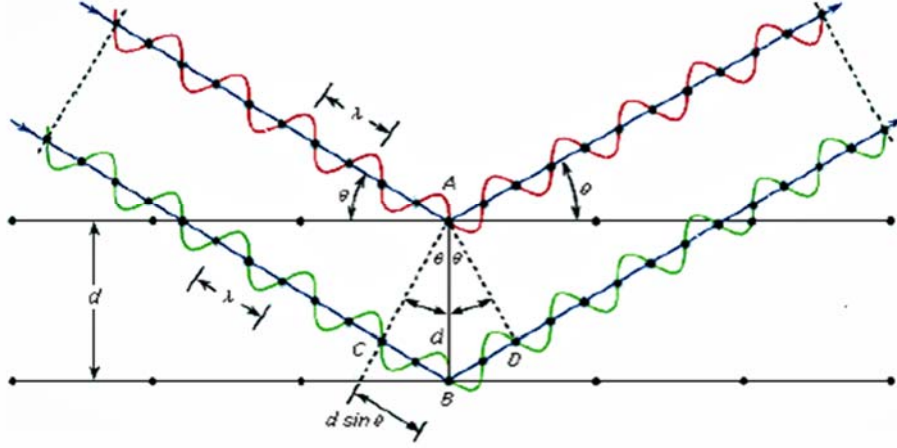
X ışını kırınımı (XRD), Bragg Kanunu ile açıklanır. X ışını ile kristal düzlemin tayini ve örgü sabitlerinin bulunması, X ışını dalgalarının girişim yapması ve bu dalgalara anlam verilmesi kuralına dayanır. Yüzeyle herhangi bir θ açısı ile X-ışını demeti gönderilir. Gönderilen X ışınlarından birinin üst tabakadan, diğerinin alt tabakadan yansıdığı düşünülürse, ikinci olan ışın $2d$ kadar fazla yol alır. Bu $2d$ mesafesi gelen X ışınlarının dalga boyunun tam katlarına eşitse iki ışın aynı fazda olmuş olur. Bragg kanunu aşağıdaki denklemde verilmiştir (Babür, 2013).

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (3.5)$$

Bu ifade bize kristal olan yapının yapısal özellikleri hakkında bilgi veren parametrelerin hesaplanmasında yardımcı olur (Özen, 2010).

Bragg yasasını (Şekil 3.16.) açıklarsak; arasında d mesafesi bulunan birbirine paralel düzlem ele alınsın. Bu düzlemlere λ dalgaboyuna sahip X-ışınlarının θ

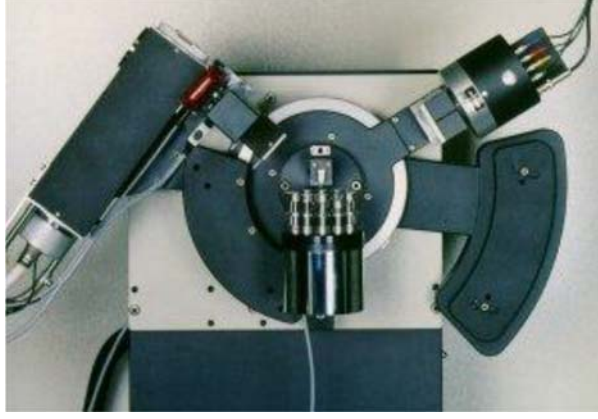
açısıyla gelmiş olduğunu, ama kırılmadığı var sayılsın. Düzlemde bulunan atomlardan X ışınları Snell yasası gereğince yansıma yaparlar. Aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi paralel demetler arasındaki yol farkı $|CB| + |BD|$ 'dir. Bu yol farkı $2d\sin\theta$ e eşittir (Koç, 2012).



3.16. Kristal düzlemde X ışını kırınımının meydana gelmesi, Bragg yasası (Koç, 2012)

XRD de dalga boyu sabit olup numune döndürülürse seri girişim deseni meydana gelir. Yani X-ışını üretilmiş numune üzerine gönderilip numuneden yansıyan ışınların şiddeti, hareketli dedektör ile kaydedilir (Babür, 2013).

XRD yönteminde ölçüm tekniği gönderilen ışınların, atomların oluşturduğu düzlemden yansımasıdır. Şekil 3.17. de ışını üreten başlık ile dedektör birbirine belirli bir açıyla bağlanmıştır. Bu açı değiştirilebilmektedir. Şekildeki orta hazne numune yüklemesi için olan bölümdür (Tatar, 2015).



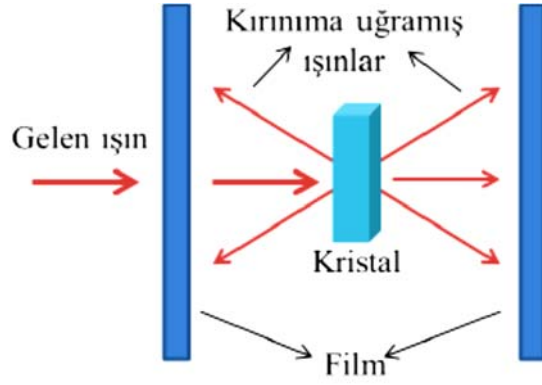
Şekil 3.17. XRD sitesinde X ışınlarının kristal örgüden saçılması (Tatar, 2015)

Kırınımın olabilmesi için Bragg yasasında λ ve θ uyumlu olmalıdır. θ ve λ nın değişim durumlarına göre 3 çeşit kırınım tekniği vardır. Bunlar Laue Yöntemi, Toz Kırınım Yöntemi ve Dönel Kristal Yöntemidir (Koç, 2012).

Yaptığımız tezde üretilen ince filmlerin yüzey XRD ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) da bulunan Bruker marka D 8 Advance Model cihaz ile yapılmıştır.

3.11.1. Laue yöntemi

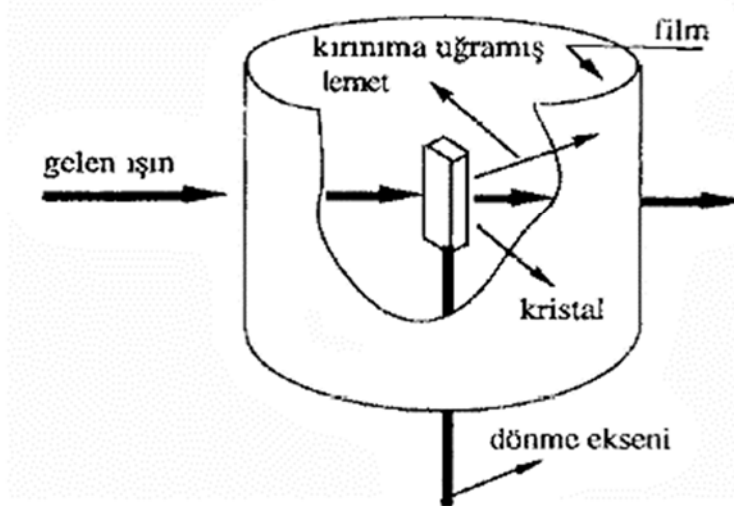
Laue yöntemi olarak adlandırılan bu yöntemde sürekli dalga boylu X ışını bir kristale dik şekilde düşürülür. Bu yöntemde Bragg açısı daima sabit tutulur ve bazı dalga boyları için Bragg Yasası sağlanır. Bragg yasasını sağlamış düzlemlerde λ nın kesikli olan değerlerini bulur ve saçar. Kırınımına uğramış demetler film üzerinde noktalar deseni meydana getirir. Laue yönteminin deneysel düzeneğini gösteren şekil (Şekil 3.18.) aşağıda verilmiştir (Koç, 2012; Kırmızıgül, 2008).



Şekil 3.18. Laue yöntemi için deneysel düzenek

3.11.2. Dönel kristal yöntemi

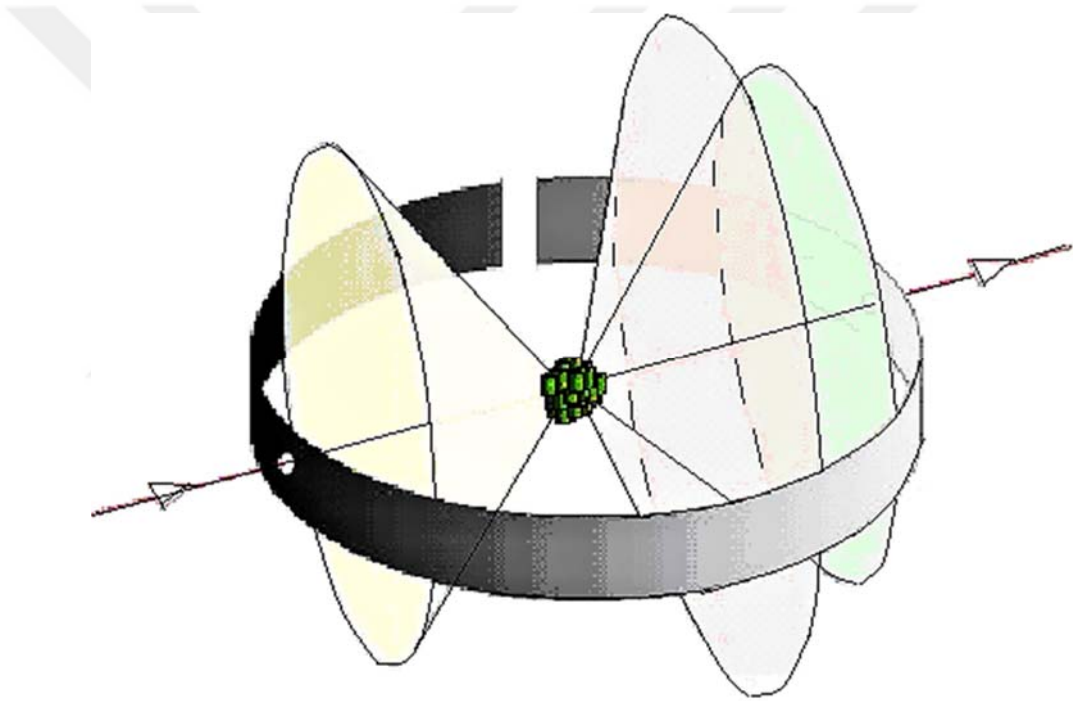
Dönel kristal yönteminde tek dalga boyulu X ışını kullanılır. Dönme eksenini ile eş eksenli silindirin içine film yerleştirilir (Şekil 3.19.). Gelen ışın süzgeçten geçirilir ve tek renkli hale getirilir. Kristal, eksen kendi etrafında döndürüldükçe, bazı düzlemler Bragg yansıması için gerekli konumu oluştururlar. Gelen ışınlar dalga boyu sabit olduğu için, ışının düşmüş olduğu düzlem için θ ve d uzaklığı Bragg yasasına uyduğu anda kırınım olur (Mansur, 2007).



Şekil 3.19. Döner kristal yöntemi deneysel düzeneği (Mansur, 2007)

3.11.3. Toz yöntemi

Toz yöntemine diğer adıyla Debye- Scherrer yöntemide denilmektedir. Toz yönteminde incelenecek kristal çok ince toz haline getirilir. Toz haline getirilen bu kristaller, cam bir tüpün (Şekil 3.20.) içerisine yerleştirilir. Kırınımın kaydedileceği film, cam tüpün dönme eksenini ile eş eksende olan silindirin içine konulur. Birçok kristal tanesi, tüp içinde rastgele yönelir. Buda her daim Bragg yasasını sağlayacak kristal bulunmasına olanak sağlamaktadır. (Yıldırım, 2013; Mansur, 2007; Kırmızıgül, 2008)

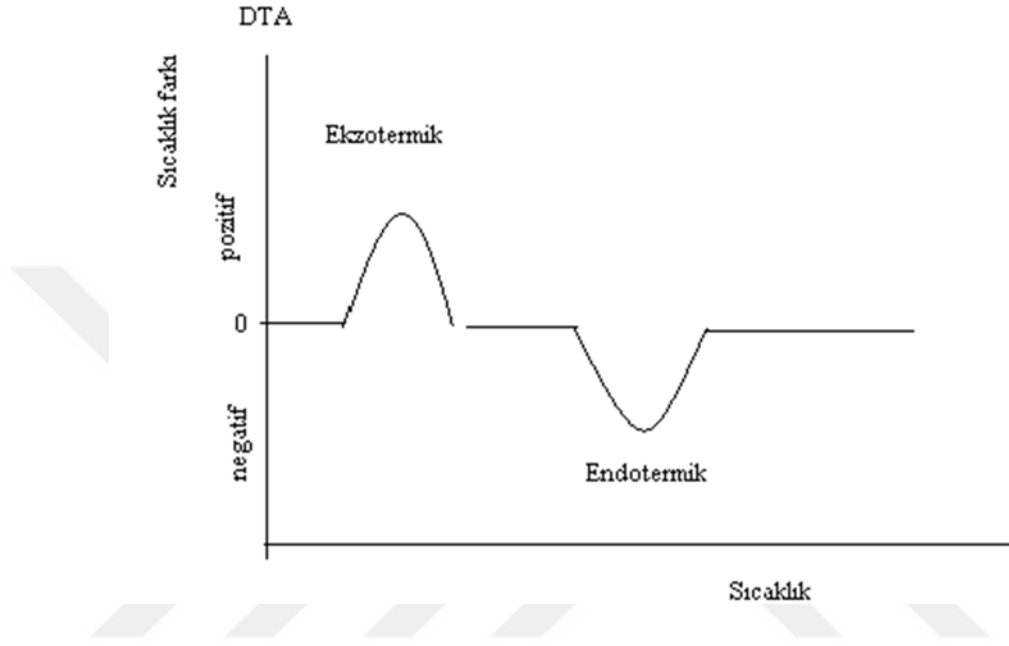


Şekil 3.20. Toz yöntemi (Kırmızıgül, 2008)

3.12. DTA-TG

Diferansiyel Termal Analiz yani DTA numunedeki sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen tepkimeleri tespit etmek için kullanılan yöntemdir. DTA da numune ile referans maddeye eşit sıcaklık programı tatbik edilir ve bunların arasında bulunan fark sıcaklığın fonksiyonu olacak şekilde kaydedilir. Numune ve termal olarak inert olan madde aynı yerde ısıtılır. Düzgün bir şekilde sıcaklık

arttırılır. Isının açığa çıktığı ya da ısının absorblandığı tüm numunelere uygulanabilir. Absorbsiyon ve kristalizasyon, polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik bir olay, desorbsiyon, süblimleşme, erime, buharlaşma bozunma, dehidrasyon ve indirgenme ise endotermiktir olaylardır. Şeki 3.21’de verilmiştir (Ünlü, 2007).



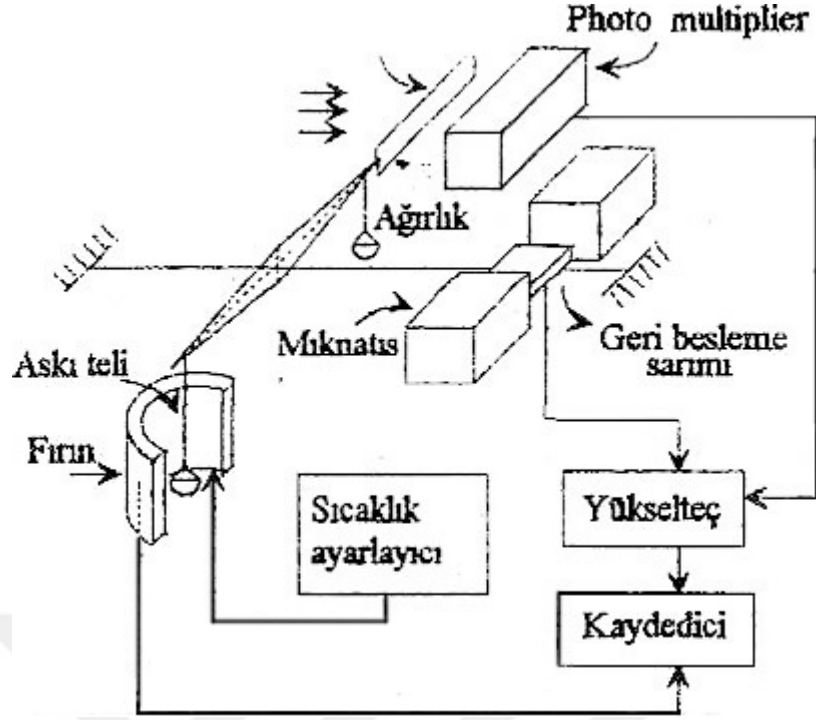
Şekil 3.21. DTA alındığında oluşan endotermik ve ekzotermik pikler

Bu teknikte referans maddesi ve numunenin içerisine diferansiyel termoçift batırılır. Bu işlemle sıcaklık ölçümü gerçekleştirilir. Bu iki maddenin sıcaklıkları eşitken net voltaj çıkışı sıfırdır. Sıcaklıkları farklı iken ise voltaj farkı sıcaklık farkıyla aynı değerdedir. Sıcaklık farkının zaman ve sıcaklık farkının madde sıcaklığına ilişkin değişimini sergileyen grafikler DTA termogramlarıdır. Fırın ile numune ve referans madde arasındaki ısı akışı eşit olduğu zaman, sıcaklık farkı sıfır olur. Bu durumda cihaz temel hattı çizmiş olur (Yorulmaz, 2005).

DTA eğrileri nicel ve nitel analizler için elverişlidir. Oluşan piklerin ne sıcaklıkta görüldüğü ve şekli numunenin tayini hakkında bilgi vericidir. Pik alanları genelde madde miktarı ve reaksiyon ısıyla doğru orantılıdır. Çoğunlukla alümina, silisyum karbür ve cam boncuklar referans maddesi olarak tercih edilir (Yaman, 2016).

Termogravimetri (TG) yönteminde ise sıcaklık kontrollü bir şekilde azaltılır ve arttırılır. Bu işlem sonunda analizi yapılacak maddenin kütlesinde bazı değişimler meydana gelir. Değişimler zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Bu yöntemin kullanım alanı sınırlıdır. Adı geçen yöntemde sıcaklığın artmasıyla birlikte kütle değişimi gözlenir. TG yönteminin analiz edebileceği reaksiyonlar oksitlenme, bozunma, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonlardır (Ünlü, 2007).

Termogravimetrik analizde, numunenin kütlesinde meydana gelen değişimin sıcaklığa olan grafiği çizilir. Çizilen bu grafiklere termogramda denir. Çizilen grafikte ordinatta kütle, apsiste ise zaman veya sıcaklık vardır. Termogramdaki değişik basamaklara bakılarak asıl madde, ara ve son ürün tahmininde bulunulur. Bu termogramlar tek veya birden fazla ısıtma hızında kayda alınabilir ve bundan yararlanılarak termal enerjinin kütleyi nasıl etkilediği tayin edilebilir. Numunenin bu yöntemle incelenebilmesi için sıcaklık değişiminin numunenin kütlesinde bir değişim yaratması gerekmektedir. Bu kütle değişiminin ana nedeni sıcaklıkla kimyasal ve fiziksel bağların yeni oluşması, kopması gösterilir. Uçucu olan bileşenlerin uçması ve yapışmasıyla kütle değişimi olur. Termogravimetri cihazında kütle ölçmeye yarayan otomatik tartım mekanizmasında fotoselden faydalanılır. Optik sensörlü bir TG düzeneğinin çalışma mekanizması aşağıdaki şekilde açıkça göstermiştir. Bu analizde fırında bulunan hassas terazi ile numune sıcaklık programıyla ısıtılır. Bu arada kütle kaydedilir. Kaynaktan gelen ışınlar ince delikten geçirilir. Bu ışınlar çift fotosele düşürülür. Sistemde bulunan özel terazi denge durumunda iken fotosel üzerindeki ışın şiddeti aynıdır. Fakat terazi denge durumu değiştiğinde ışın şiddetide değişir ve burada bir değişim sinyali oluşur. Değişim sinyali direkt olarak kaydediciye yönlendirilir ve bu sinyal kütledeki değişimin ölçüsüdür (Şekil 3.22.) (Yorulmaz, 2005).



Şekil 3.22. Optik sensörlü Tg düzeneğinin çalışma mekanizması

Yaptığımız tezde üretilen ince filmlerin DTA-TG ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) da bulunan LINSEIS marka Diferansiyel Termal Analiz (Dta-tg) cihazı ile yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Cam Alt Tabakaların Hazırlanması

Kaplama yapılacak olan altlıkların temiz olması, homojen ve düzgün olması elde edilecek olan ince filmin kalitesi ve genel özellikleri için oldukça önemlidir. İyi bir ince film üretilmek isteniyorsa kullanılacak altlık malzeme kaplama yapılmadan önce dikkatlice temizlenmelidir. Kullanılacak altlık malzeme ne kadar temiz olursa elde edilen ince film o kadar kaliteli olarak elde edilir.

Altılık malzemenin, uygulanacak olan sıcaklığa da dayanıklı olması gerekmektedir. Ayrıca altlık temizliği yapılırken altlığın yapısına zarar vermeyen çözücü malzemeler kullanılmalıdır. Yapılan bu çalışmada, yüzeyi homojen, düzgün ve kusuru az olan 76mm x 26mm x 1mm'lik ve 76mm x 26mm x 2mm'lik cam altlıklar kullanıldı.

Cam altlıklar ilk olarak deterjanlı suyla güzelce yıkandı. Ardından yıkanmış olan cam altlıkların üzerinde yağ ve leke kalmaması için 10 dakika kadar saf su içerisinde bekletildi. Saf sudan çıkartıldıktan sonra temiz bir ortamda kurulandı. Kuru halde bulunan camlar başka bir kaptaki H_3PO_4 çözeltisinde de 10 dakika kadar bekletildi ve kaptan çıkartılarak kurutuldu. Bu aşamalardan sonra cam altlıkları son kalıntılardan kurtarmak için saf su içerisinde 10 dakika bekletildi. Son olarak temizlenmiş camlar 200 °C fırında 10 dakika kurumaya bırakılmıştır. Temizlenmiş olan cam alt tabakalar artık kaplama işlemine hazırdır. Temizlenen altlıklar organik yağlar bulaşmaması için çıplak elle tutulmamış, kaplama yapılana kadar kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

4.2. Sol-Jel Çözeltilerinin Hazırlanması

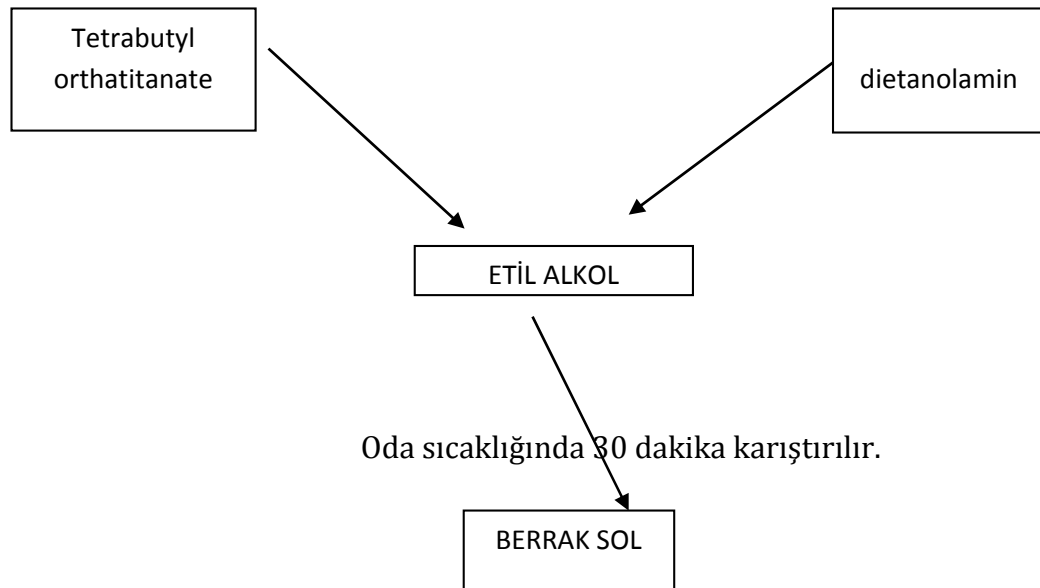
Bu tez çalışmasında, sol-jel ince film kaplama yöntemlerinden döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi kullanılarak katkısız ve %1- %2- %3 oranlarında Ce, Dy ve Eu katkılı TiO_2 ince filmleri ayrı ayrı üretilmiştir.

4.3. Katkısız ve NTE Katkılı TiO₂ Çözeltilerinin Hazırlanması

Tez çalışmamızda katkısız ve %1- %2- %3 oranlarında Ce, Dy ve Eu katkılı çözeltilerin hazırlanışı aşağıda anlatılmıştır.

4.3.1. Katkısız TiO₂ çözeltilisinin hazırlanması

Katkısız TiO₂ çözeltisi hazırlanırken ilk olarak; beher içinde bulunan 300 ml etil alkole belirlenen oranda yani 10.7gr tetrabutyl orthatitanate (C₁₆H₃₆O₄Ti) ve 7.84 gr dietanolamin (C₄H₁₁NO₂) eklenir. Daha sonra bu karışım berrak sol elde edilene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıda sürerken TiO₂ çözeltilisine 0.7 ml polietilenglikol HO(C₂H₄O)_nH yavaşça bir halde damla damla eklenir. Bu işlemler tamamlandıktan sonra oluşan sol şeffaf ve pürüzsüz olmalıdır. Solde çökeltme olmamalıdır. Solün nemden etkilenmesini önlemek amacıyla içinde bulunan beherin ağzı bir kapakla kapatılır ve karıştırma işlemine devam edilir. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra sol ince film kaplaması için hazır hale gelmiş olur (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Solün hazırlanmasının şematik gösterimi

Yukarıdaki şekilde TiO₂ ince film oluşturmak için sol hazırlama işlemi şematik olarak gösterilmiştir.

Elde edilen çözeltinin daha berrak ve homojen olması için birkaç damla glacial asetik asit eklenmiştir. Sonuç olarak, homojen bir çözelti elde edilmiştir.

4.3.2. NTE katkılı TiO₂ çözeltisinin hazırlanması

Bu aşamada saf TiO₂ çözeltisine Nadir Toprak Elementlerinden olan Ce, Dy ve Eu katkılanmıştır. Aşağıda TiO₂'ye Ce, Dy ve Eu katkılanması sırasına göre anlatılmaktadır.

İlk olarak hazırlanan katkısız TiO₂ çözeltisine Ce katkılamak için Seryum Nitrat kullanıldı. % 1 Ce katkısı yapmak için 0,136 gr Seryum Nitrat tartıldı. Tartılmış Seryum Nitrata 0.2 ml etil alkol ilave edildi ve Seryum Nitratın çözünmesi sağlandı. Çözünmüş olan Seryum Nitrat daha önceden hazırlanmış olan TiO₂ çözeltisine eklendi ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Karıştırma işleminin sonunda homojen bir karışım elde edildi. Gerekli miktarlar ayarlanarak bu işlemler %2 ve %3 Ce katkıları içinde tekrarlanmıştır. %2 Ce katkısı için 0,27 gr, %3 katkısı için ise 0,41 gr Seryum nitrat kullanılmıştır.

İkinci olarak hazırlanan katkısız TiO₂ çözeltisine Disprosiyum katkılanması yapıldı. % 1 Dy katkısı yapmak için 0,11 gr Disprosiyum tartıldı. Tartılan Disprosiyuma 0.2 mL etil alkol ilave edildi ve Disprosiyumun çözünmesi sağlandı. Çözünmüş olan Disprosiyum daha önceden hazırlanmış olan TiO₂ çözeltisine eklendi ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Karıştırma işleminin sonunda homojen bir karışım elde edildi. Gerekli miktarlar ayarlanarak bu işlemler %2 ve %3 Dy katkıları içinde tekrarlanmıştır. %2 Dy katkısı için 0,29 gr, %3 Dy katkısı için ise 0,32 gr Disprosiyum kullanılmıştır.

Son olarak ise hazırlanan katkısız TiO₂ çözeltisine Evropiyum katkılanması yapıldı. % 1 Eu katkısı yapmak için 0,135 gr Evropiyum tartıldı. Tartılan Evropiyuma 0.2 ml etil alkol ilave edildi ve Evropiyumun çözünmesi sağlandı. Çözünmüş olan

Evropiyum daha önceden hazırlanmış olan TiO₂ çözeltisine eklendi ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Karıştırma işleminin sonunda homojen bir karışım elde edildi. Gerekli miktarlar ayarlanarak bu işlemler %2 ve %3 Eu katkıları içinde tekrarlanmıştır. %2 Eu katkısı için 0,269 gr, %3 Eu katkısı için ise 0,41 gr Evropiyum kullanılmıştır.

4.4. Etüv

Etüv üzerine film kaplanacak alt tabaka olarak kullanılan cam altlıkların ısıtılmasında kullanılır. Alüminyum folyo ile izole edilmiş olan ısıtıcının gücü 2500 W' tır. Isıtıcı 220V ve 50 Hz de alternatif akımla çalışır.

4.5. Katkısız ve NTE Katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin Üretimi

Yapmış olduğumuz tez çalışmasında ince film üretim tekniklerinden biri olan döndürerek kaplama yöntemini kullanarak katkısız ve %1, %2, %3 oranlarında Ce, Dy, Eu katkılı TiO₂ ince filmleri ayrı ayrı üretilmiştir.

İlk olarak üzerinde ince film kaplaması yapılacak olan cam altlıklar uygun boyutlarda kesilmiştir. Daha sonra bu camlar yukarıda anlatılan uygun temizleme işlemlerinden geçirilmiştir. Temizlik işleminden sonra camlar kaplanmaya uygun hale gelmiştir. İnce film oluşturmada yukarıda detaylı olarak açıklaması verilmiş olan değişik oranlarda Ce, Dy, Eu içeren çözeltiler kullanılmıştır.

Kaplama işlemine başlarken temizlenmiş ve döndürme ile kaplama cihazına (Şekil 4. 2) konan ve 2000 devir/dakika hızla dönmekte olan altlık üzerine şırınga yardımıyla 1 mg %1 Ce katkılı TiO₂ çözeltisi damlatıldı (Şekil 4.2.). Daha sonra bu işlemler 1 mg olmak üzere %2 ve %3 Ce katkılı çözelti için tek tek yapıldı.



Şekil 4.2. Spin coating cihazında kaplama işlemi

Aynı şekilde %1, %2, %3 Dy katkı ve %1, %2, %3 Eu katkı olarak hazırladığımız TiO₂ çözeltileri için yukarıdaki işlemler tekrar edildi ve ince filmler üretilmiş oldu.

Üretilen ince filmler 100 °C de 30 dakika etüve konuldu. Daha sonra hazırlanan tüm ince filmler 500 °C lık fırında 3 saatlik ısıl işleme tabi tutuldu.

4.6. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

Tezin bu bölümde deneyde kullanılan cihaz ve düzenekler hakkında bilgi sahibi olunacaktır.

4.6.1. UV-VIS spektrometresi

Yaptığımız tez çalışmasında üretilen ince filmlerin optiksel analizleri üniversitemizde bulunan Perkin Elmer UV-VIS lambda 20 spektrofotometre

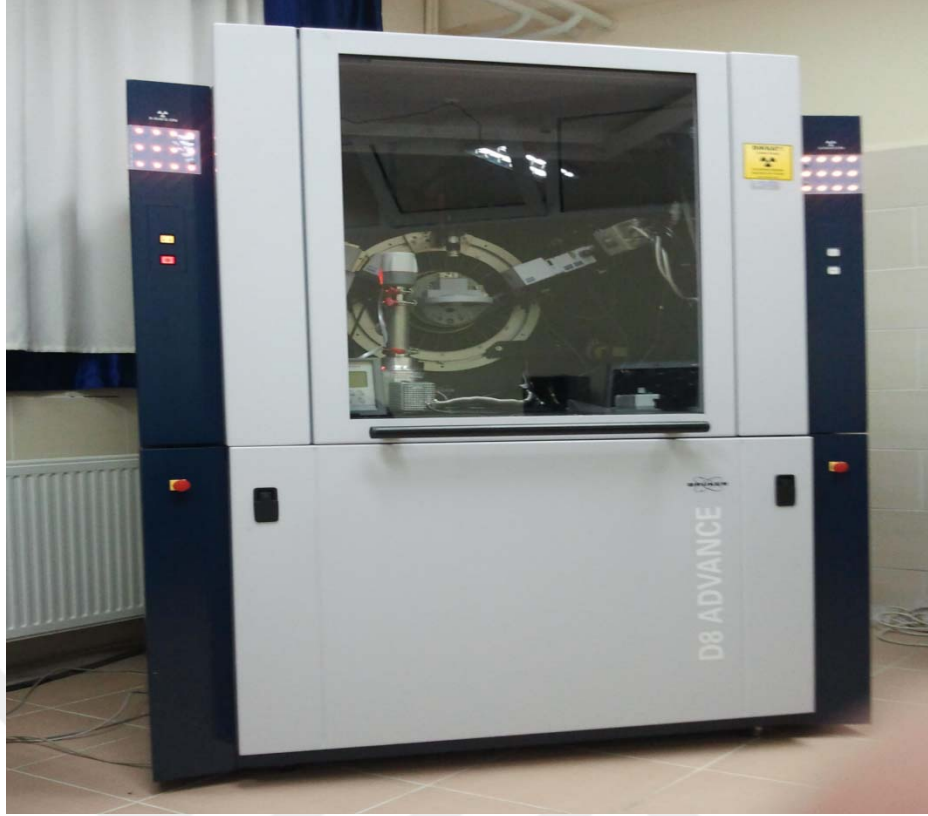
cihazı ile yapılmıştır. Bu spektrometre ile filmlerin geçirgenliği ve ışığı soğurması ölçülerek analiz edilmiştir. Bu cihazın resmi (Şekil 4.3.) aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.3. UV/VIS spektrometresi

4.6.2. Toz kırınım difraktometresi (XRD)

Yaptığımız tezde üretilen ince filmlerin yüzey XRD ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) da bulunan Bruker marka D 8 Advance Model cihaz ile yapılmıştır. Bu cihazın resmi (Şekil 4.4.) aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.4. XRD cihazı

4.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

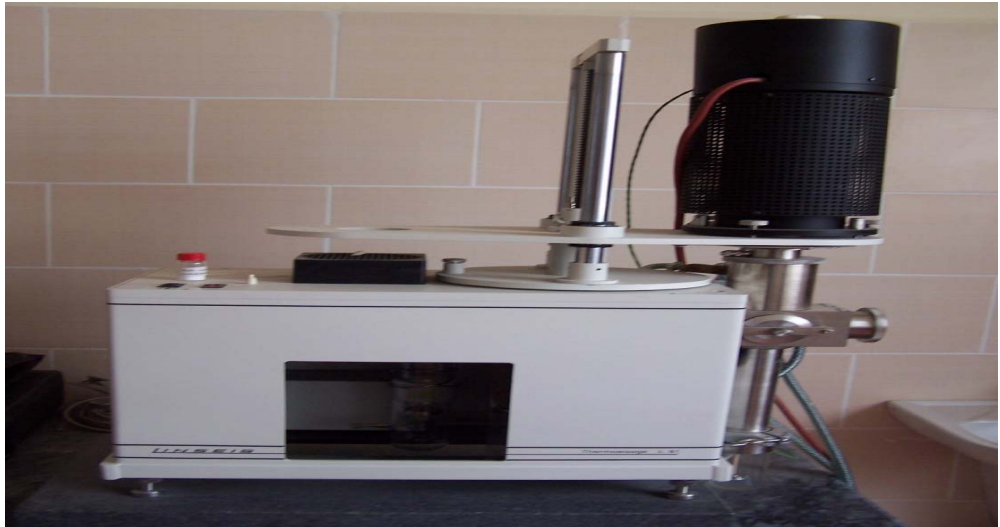
Yaptığımız bu tez çalışmasında üretilen ince filmlerin yüzey morfolojilerinin karakterizasyonu Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) da bulunan LEO 1430 VP model SEM cihazı ile yapılmıştır. Bu cihazın resmi (Şekil 4.5.) aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.5. SEM cihazı

4.6.4. Dta-tg

Bu tez çalışmasında üretilen ince filmlerin DTA-TG ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) da bulunan LINSEIS marka Diferansiyel Termal Analiz (Dta-tg) cihazı ile yapılmıştır. Cihazların resmi (Şekil 4.6.) aşağıda verilmiştir.



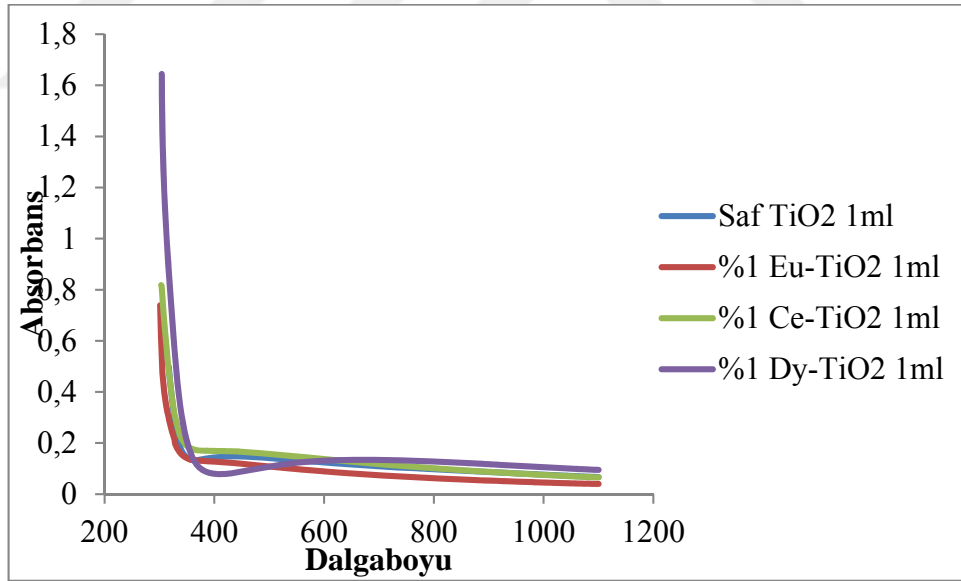
Şekil 4.6. DTA-TG cihazı

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu bölümde elde edilen ince filmlerin ölçümlerinin alınması, bu ölçümlere bağlı olarak ince filmlerin yapısal, fiziksel ve optiksel olarak değişimlerinin araştırılması verilmiştir.

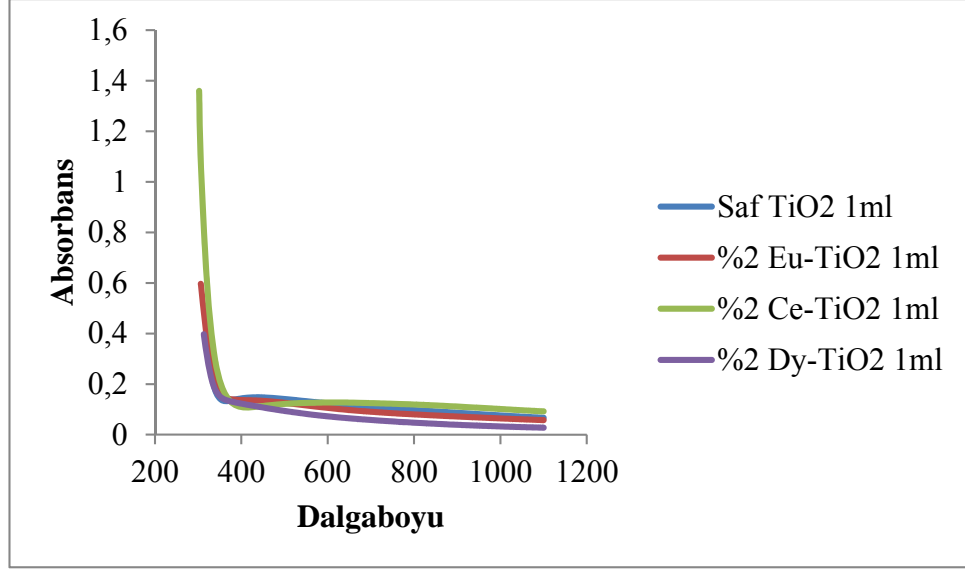
5.1. Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Optiksel İncelenmesi

Bu çalışmamızda elde ettiğimiz katkısız ve %1, %2, %3 oranlarında Ce, Dy, Eu katkıli TiO₂ ince filmlerinin UV/VIS ölçümleri oda sıcaklığında PERKİN ELMER UV-VIS cihazı kullanılarak yapıldı. Kaplanan katkıli TiO₂ ince filmlerin 190- 1100 nm aralığında dalga boylarına göre absorpsiyon – dalga boyu ve geçirgenlik dalga boyu grafikleri elde edildi. Farklı katkı oranları ile hazırladığımız ince filmler için 500 °C sıcaklığında tavlama yapmamızın sebebi filmleri optimize etmekle birlikte iyileştirmektir.



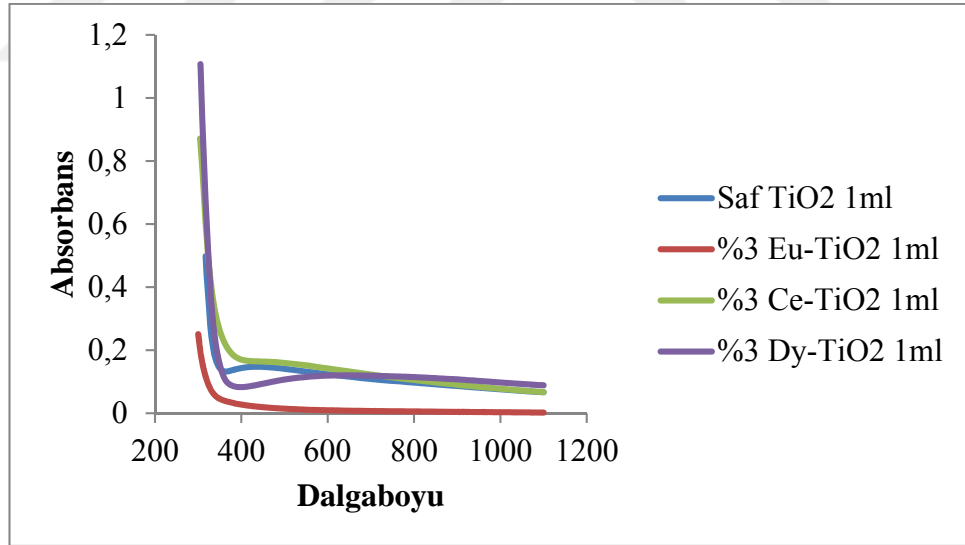
Şekil 5.1. %1 Eu, Dy ve Ce katkıli TiO₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı absorpsiyon dalga boyu grafiği

Şekil 5.1' e bakıldığında % 1 Eu, Dy ve Ce katkıli TiO₂ ince filmlerin absorpsiyonunun katkı konsantrasyonundan etkilenmediği görülmüştür.



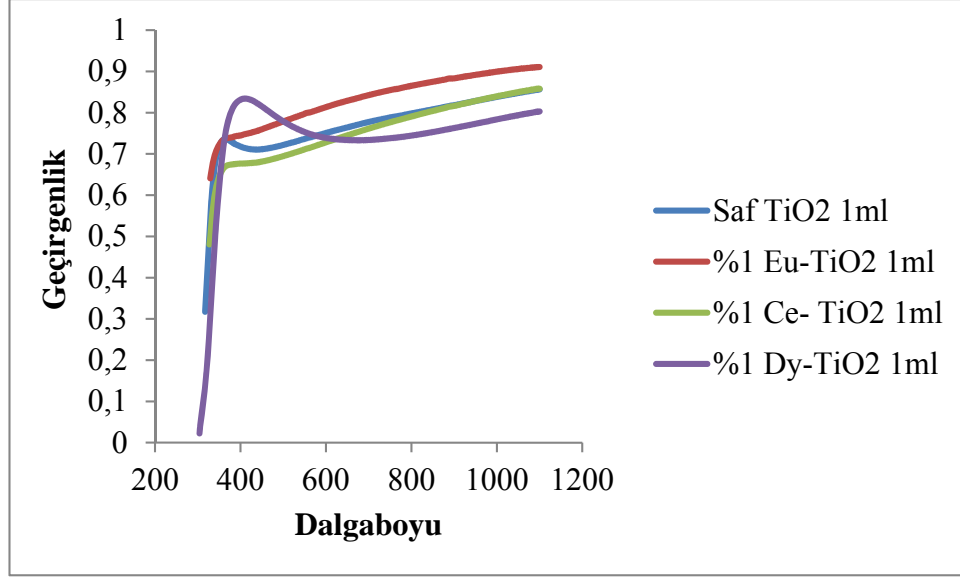
Şekil 5.2 % 2 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı absorbans dalga boyu grafiği

Şekil 5.2. incelendiğinde % 2 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO₂ ince filmlerin absorbasyonunun katkı konsantrasyonundan etkilenmediği görülmüştür.



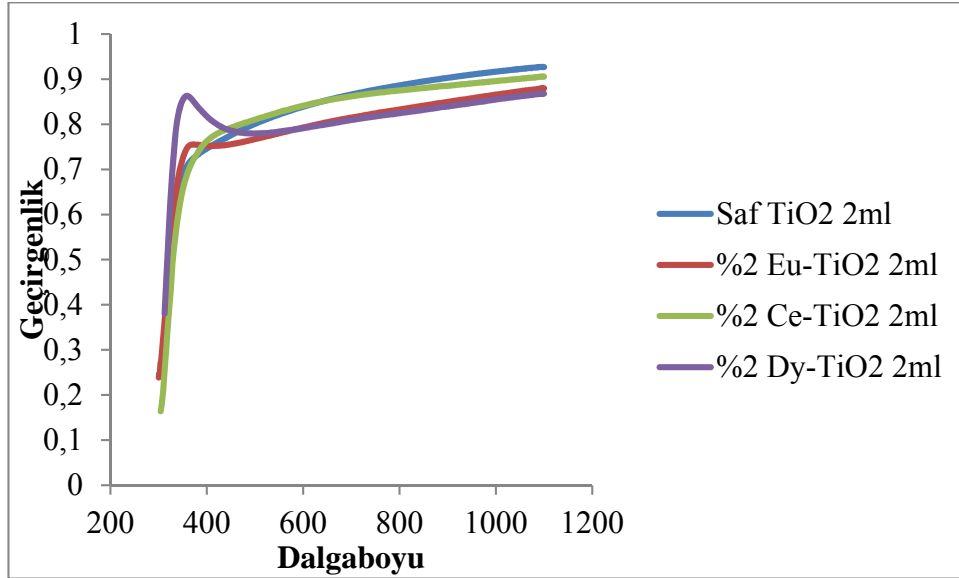
Şekil 5.3 % 3 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı absorbans dalga boyu grafiği

Şekil 5.3 incelendiğinde % 3 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO₂ ince filmlerin absorbasyonunun katkı konsantrasyonundan etkilendiği görülmüştür.



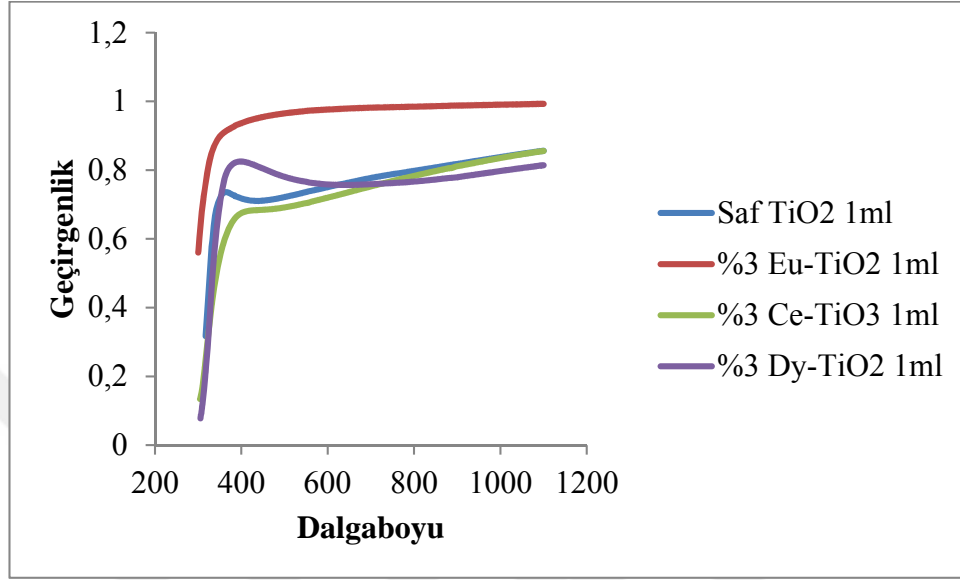
Şekil 5.4 % 1 Eu, Dy ve Ce katkıli TiO₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı geçirgenlik dalga boyu grafiği

Şekil 5.4' dan anlaşılacağı gibi katkı maddelerin eklenmesiyle, katkısız filme göre geçirgenlikleri değişim göstermiştir. Katkısız ince filmin geçirgenliğiyle karşılaştırıldığında % 1 Eu ve Dy katkıli ince filmlerin geçirgenliğinin arttığı, Ce katkıli ince filmlerin geçirgenliğinin ise azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 5.5 % 2 Eu, Dy ve Ce katkıli TiO₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı geçirgenlik dalga boyu grafiği

Şekil 5.5' den anlaşılacağı gibi katkı maddelerin eklenmesiyle katkısız filme göre geçirgenlikleri değişim göstermiştir. Katkısız ince filmin geçirgenliğiyle karşılaştırıldığında % 2 Eu ve Dy katkılı ince filmlerin geçirgenliğinin arttığı, Ce katkılı ince filmlerin geçirgenliğinin ise azaldığı gözlenmiştir



Şekil 5.6 % 3 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı geçirgenlik dalga boyu grafiği

Şekil 5.6' dan anlaşılacağı gibi katkı maddelerin eklenmesiyle katkısız filme göre geçirgenlikleri değişim göstermiştir. Katkısız ince filmin geçirgenliğiyle karşılaştırıldığında % 3 Eu ve Dy katkılı ince filmlerin geçirgenliğinin arttığı, % 3 Ce katkılı ince filmlerin geçirgenliğinin ise azaldığı gözlenmiştir.

Grafiklerden de görüldüğü gibi elde edilen ince filmlerin yasak enerji aralıklarına katkı türü ve konsantrasyonu etki etmiştir. Üretilen katkılı TiO₂ ince filmlerin yasak enerji aralıkları Çizelge 5.1.de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Katkılı ince filmlerin bant aralıkları

Katkılı İnce Filmler	Bant Aralığı
% 1 Eu Katkılı TiO ₂	2.91 eV
% 2 Eu Katkılı TiO ₂	2.61 eV
% 3 Eu Katkılı TiO ₂	2,44 eV
%1 Ce Katkılı TiO ₂	2.60 eV
% 2 Ce Katkılı TiO ₂	2.38 eV
% 3 Ce Katkılı TiO ₂	2.29 eV
% 1 Dy Katkılı TiO ₂	2.19 eV
% 2 Dy Katkılı TiO ₂	2.67 ev
% 3 Dy Katkılı TiO ₂	2.06 eV

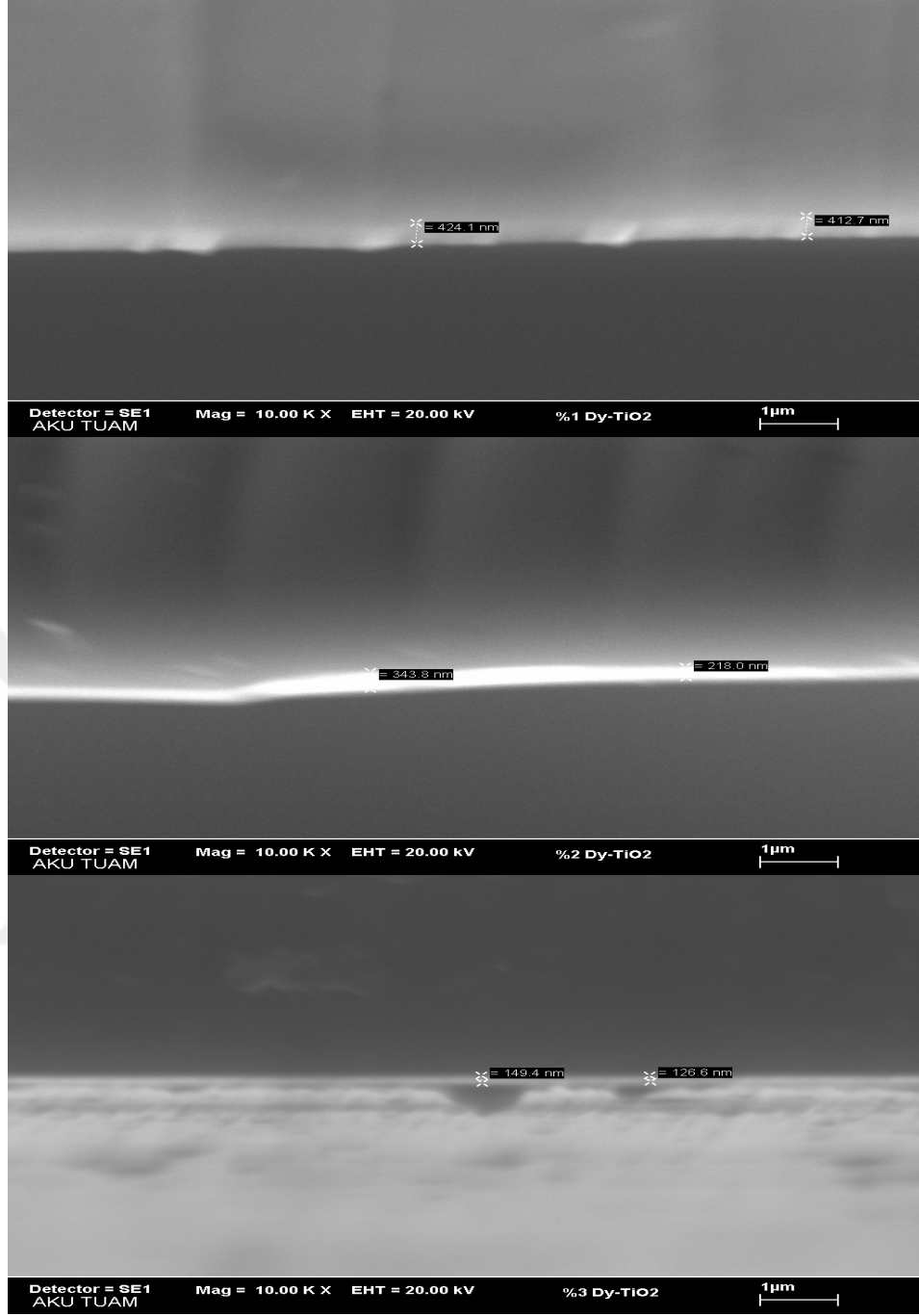
Çizelgeden de görüldüğü gibi ve katkılı ince filmlerin hesaplanan bant aralıkları yaklaşık 2 eV ile 2,91 eV arasındadır. Literatürde katkısız TiO₂'nin yasak enerji aralığı yaklaşık 3,2 eV civarında iken katkilama yapıldığında bu aralık yaklaşık 2.06 eV değerlerine kadar düşmüştür ve literatürle uyumludur (Evcin vd. 2015; Boulbar vd., 2013; Stengl vd., 2008).

5.2. Katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin SEM Analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobu bize ince filmlerin yapıları hakkında bilgi verir. Ürettiğimiz Eu, Dy, Ce katkılı ince filmlerin yapısal özellikleri ile ilgili bilgilere ulaşmak için SEM analizini kullandık.

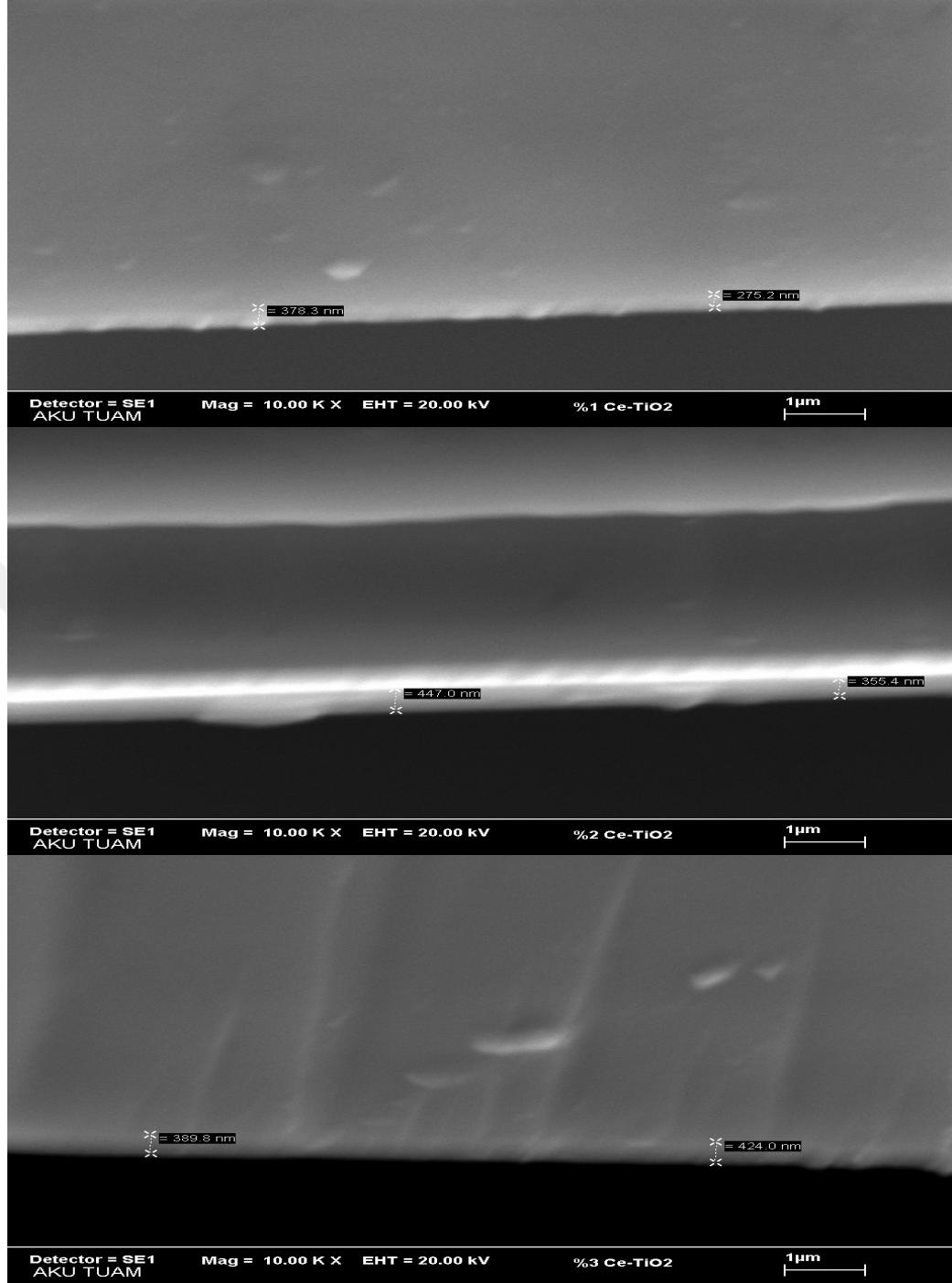
Üretilen Eu, Ce ve Dy katkılı ince filmlerin SEM görüntüleri incelenmiş ve farklı katkı maddeli ince filmlerin sonuçları tek tek gösterilmiştir.

Şekil 5.7'de % 1, %2 ve % 3 Dy katkılı TiO₂ ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu şekil bize ince filmlerin kalınlıklarıyla ilgili bilgi verir.



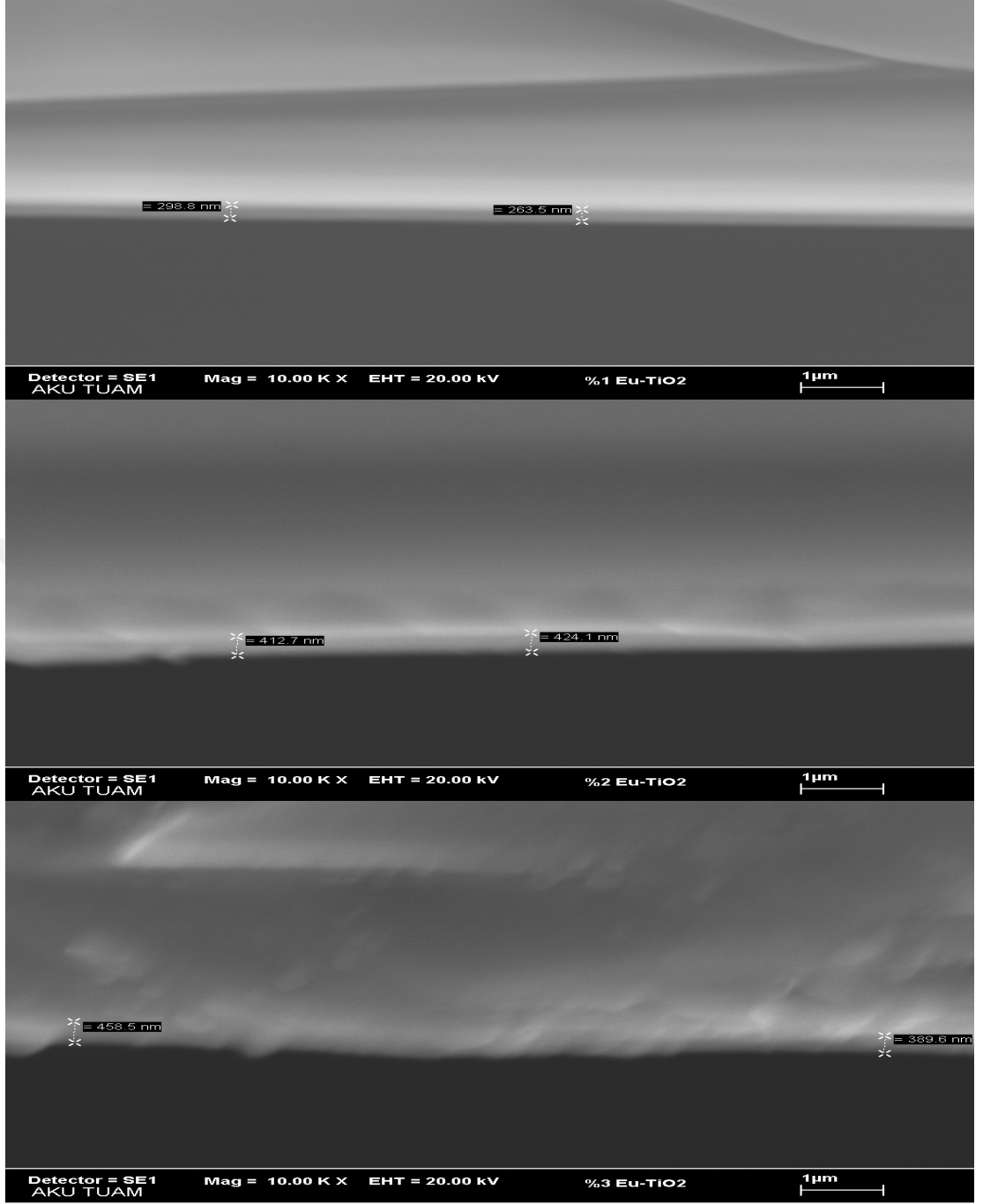
Şekil 5.7. %1, %2 ve %3 Dy katkılı TiO₂ ince filmlerin SEM görüntüleri

Yapılan ölçümler sonucu SEM görüntülerinden %1 Dy katkılı TiO₂ ince filmin kalınlığı 413 nm, %2 Dy katkılı TiO₂ ince filmin kalınlığı 232 nm ve %3 Dy katkılı TiO₂ ince filmin kalınlığı ise 138 nm (Çizelge 5.2.) olduğu anlaşılmıştır. SEM sonuçlarına bakarak Dy konsantrasyonunda ki artış ince film kalınlığında azalmaya neden olmuştur diyebiliriz.



Şekil 5.8 . %1, %2 ve %3 Ce katkılı TiO₂ ince filmlerin SEM görüntüleri

Şekil 5.8' de % 1, %2 ve % 3 Ce katkılı TiO₂ ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden %1 Ce katkılı TiO₂ ince filmin kalınlığı 327 nm, %2 Ce katkılı TiO₂ ince filmin kalınlığı 402 nm ve %3 Ce katkılı TiO₂ ince filmin kalınlığı ise 407 nm (Çizelge 5.2.) olduğu görülmüştür. Sonuçlara bakarak Ce konsantrasyonundaki artışın ince film kalınlığında arttırdığını söyleyebiliriz.



Şekil 5.9. %1, %2 ve %3 Eu katkılı TiO₂ ince filmlerin SEM görüntüleri

Şekil 5.9. de % 1, %2 ve % 3 Eu katkılı TiO₂ ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu SEM görüntülerinden %1 Eu katkılı TiO₂ ince filmin kalınlığı 280 nm, %2 Ce katkılı TiO₂ ince filmin kalınlığı 418 nm ve %3 Eu katkılı TiO₂ ince filmin kalınlığı ise 423 nm (Çizelge 5.2.) olduğu görülmüştür. Bu sayısal değerler dikkate alınırca Ce katkılı numunelerle Eu katkılı numunelerin sonuçları benzerlik göstermektedir. Ce katkılı ince filmlerde olduğu gibi Eu katkılı ince

filmlerde de Eu konsantrasyonu arttıkça film kalınlığında artış olduğu gör÷lmektedir. Bu benzer sonuç literat÷rlede uyum sağlamaktadır.

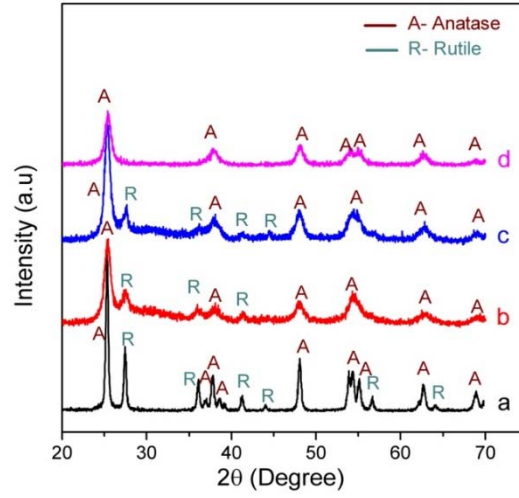
Ayrıca filmlerin y÷zeylerine baktığımızda çatlakların oluğunu, yani film y÷zeylerinin homojen olmadığı tespit edilmiştir (Stengl vd., 2008; Evcin vd., 2015).

Çizelge 5.2. Katkılı TiO₂ ince filmlerin film kalınlıkları

Katkı Malzemesi	Kalınlık (nm)
%1 Dy Katkılı TiO ₂	413 nm
%2 Dy Katkılı TiO ₂	232 nm
%3 Dy Katkılı TiO ₂	138 nm
%1 Ce Katkılı TiO ₂	327 nm
%2 Ce Katkılı TiO ₂	401 nm
%3 Ce Katkılı TiO ₂	407 nm
%1Eu Katkılı TiO ₂	280 nm
%2 Eu Katkılı TiO ₂	418 nm
%3 Eu Katkılı TiO ₂	423 nm

5.3. Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin XRD Analizleri

Eu, Ce, Dy katkılı TiO₂ ince filmlerin kristal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için XRD analizinden yararlanılmıştır. X- Işını Kırınımı (XRD), kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Aşağıdaki şekilde (Şekil 5.10) saf ve %3 Eu, Dy ve Ce katkılı TiO₂ ince filmlerin 500 °C sıcaklıkta karşılaştırmalı grafiği verilmiştir.



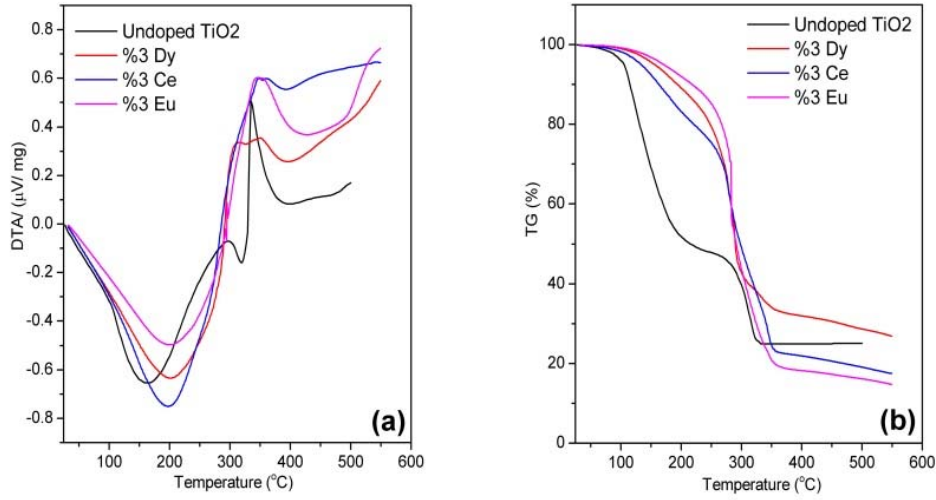
Şekil 5.10. Saf ve %3 Eu, Dy, Ce katkılı TiO₂ ince filmlerinin karşılaştırmalı XRD grafiği

Grafikte “a” olarak adlandırılan figure saf TiO₂’ yi, “b” olarak adlandırılan figure % 3 Eu katkılı TiO₂’ yi, “c” olarak adlandırılan figure % 3 Dy katkılı TiO₂’ yi ve “d” olarak adlandırılan figure ise % 3 Ce katkılı TiO₂ yi temsil etmektedir.

Grafiğe baktığımızda “a” figüründen anlaşıldığı gibi saf TiO₂ karışık anatas ve rutil kristal yapıya sahiptir. Grafikte “b” ve “c” figüründe %3 Eu ve %3 Dy katkılı TiO₂ ince filmler numunelerinin rutil forma ait pik yüksekliklerinin azaldığı ve anatas yapının baskın hale geldiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlarla benzerdir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum sağlamaktadır. “d” figüründe ise Ce katkılı TiO₂ ince filminin tamamen anatas yapıda olduğu görülmektedir (Leostean vd., 2013; Ningthoujam vd., 2009; Evcin vd., 2015.).

5.4. Katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin Termal Analizi

Termal analiz yöntemiyle ince filmin oluşumu sırasında kütle kaybının olup olmadığı, sıcaklığı enerjisi hakkında birçok bilgiye ulaşılabilir. Bu çalışmada DTA ve TG sonuçları incelenecektir.



Şekil 5.11. %3 Eu, Dy, Ce katkılı TiO₂ ince filmlerinin DTA (a)-TG(b) grafikleri

Termogravimetrik analizde her numune için kilo kaybının yaşandığı belirtilmiştir. TG eğrileri numunedeki ağırlık kaybını gösterir ve DTA ölçüm sonuçlarını teyit eder. 25 °C ile 500 °C aralığında yaşanan kütle kaybının nedeni her bir numunde absorbe edilen su moleküllerinin uzaklaşmasıdır.

Şekil 5.11 (a) da saf TiO₂' nin 50 °C - 500 °C arasında toplam kütle kaybı % 75.50' dir. Katkılı TiO₂ içinde bu analiz 50 °C - 500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. % 3 Ce katkılı TiO₂ kütlesinde % 82.57, % 3 Dy katkılı TiO₂ kütlesinde 73.14 ve % 3 Eu katkılı TiO₂ kütlesinde ise % 85.25 kütle kaybı olmuştur (Şekil 5.11 (b)).

400 °C 'de, kristal suyun kademeli bir şekilde kaybedilip, Dispersiyum nitratin tamamen Dy₂O₃ dönüştüğünde kütle kaybı sonlanır. Seryum ve Evropiyum nitratin kimyasal dönüşüm reaksiyonu ise 360 °C' de gerçekleşir.

Şekil 5.11 (a) katkılı TiO₂ için dönüşüm sıcaklığını ikinci ekzotermik pik olan 375°C olarak belirtir. İkincisi ise amorf fazın anatase faza dönüşmesine atfedilir. Eu, Dy ve Ce katkılı TiO₂ ince filmlerinin dönüşüm sıcaklıkları 360 °C olarak

gözenmektedir. Litaratürde yapılan çalışmalarla benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca 500 °C ve üzerinde önemli bir kütle kaybı bulunmamaktadır.



6. SONUÇ

Bu tez çalışmamızda Sol-jel yönteminin döndürme ile kaplama tekniğini kullanarak saf ve Eu, Dy ve Ce katkılı TiO₂ ince filmleri ürettik. İnce filmler, özel altlıklar üzerine kalınlıkları yaklaşık 1 µm' nin altında olan kaplamalara denilmektedir. Filmlerin analizinden sonra elde edilen hesaplamalarla ve grafiklerle ince filmler yorumlanmıştır. Kaplanan ince filmlerin karakterizasyon ölçümlerinden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir;

XRD ölçümlerine göre, Evropiyum ve Disporsiyum katkılı ince filmlerin kristal yapısı çoğunluğu anataz fazda olmak üzere rutil fazla karışık oluşmaktadır. Seryum katkılı ince filmlerin kristal yapısı ise sadece anataz fazdadır.

SEM görüntülerine bakıldığında, Disporsiyum katkılı ince filmlerin kalınlığının Disporsiyum konsantrasyonunun artışıyla azaldığı görülmektedir. Evropiyum ve Seryum katkılı ince filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise katkı konsantrasyonundaki artışın film kalınlığını arttırdığı gözlemlenmiştir.

Optik ölçümler değerlendirildiğinde ise % 1, % 2 Evropiyum, Seryum ve Disporsiyum katkılı ince filmlerin absorpsiyonunun katkı konsantrasyonlarından etkilenmedi fakat % 3 Evropiyum, Disporsiyum ve Seryum katkılı ince filmlerin absorpsiyonunun bu katkı konsantrasyonlarından etkilendiği görülmüştür. İnce filmlerin geçirgenliğinden bahsedecek olursak katkı maddesinin geçirgenliği her numune için etkilediği söyleyebiliriz.

Deney yapılırken kaplama yapılacak olan cam altlığın temizliği filmin kaliteli ve homojen bir şekilde oluşmasını etkilemektedir.

Kaplama yapılacak çözelti hazırlanırken eklenecek maddenin doğru miktarlarda olması ve çözelti hazırlanırken eklenme sırasına özen gösterilmelidir.

Döndürerek kaplama yönteminde hazırlanan çözelti tabaka üzerine uygulandığında boşluk ve hava kabarcıkları olmamasına çok dikkat edilmelidir.

Hazırladığımız çözelti kaplanacak olan alt tabakanın ya tam merkezine ya da merkezine yakın bir bölgeye damlatılmalıdır.

Tüm ince filmlerin bant boşluğu enerji değerleri beklendiği gibi literatürle iyi bir uyum içindedir.



KAYNAKLAR

- Atashbar, M. Z., Sun, H. T., Gong, B., Wlodarski W. and Lamb, R., 1998. XPS Study of Nb-doped Oxygen Sensing TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Thin Solid Films*, 326, 238-244.
- Ayhan S., 2012. n-Si /Metal Kompleksi /Au Yapıların Aygıtsal Özellikleri ve Panaf Metal Kompleksinin Optiksel Özelliğinin Araştırılması. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 71s, Diyarbakır.
- Babür G., 2013. Sol-jel Yöntemiyle Elde Edilen Bor Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, BAP Sonuç Raporu, 96s, 2011/37.
- Bal, H., 2006. Püskürtme yöntemiyle elde edilen In₂O₃'ün elektriksel özellikleri, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi 78s, Eskişehir.
- Bensouyad H., H. Sedrati, H. Dehdouh, M. Brahimi, F. Abbas, H. Akkari, R. Bensaha 2010. Structural, Thermal And Optical Characterization of TiO₂-ZrO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method, *Thin Solid Films* 519 (2010) 96-100.
- Bezir N.Ç., Evcin A., Akkurt İ., Günoğlu K., Oktay A., 2013. Ce Katkılanmış TiO₂ İnce Filmlerin Radrasyon Soğurma Özelliklerinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 17(3), 38-41.
- Bian L., Song M., Zhou T., Zhao X., Dai Q., 2009. Band gap calculation and photocatalytic activity of rare earths doped rutile TiO₂. *Journal Of Rare Earths*, 27, 3, s. 461.
- Blees, M. H., Winkelman, G. B., Balkenende, A. R., Toonder, J. M. J., 2000. The effect of friction on scratch adhesion on testing: application to a sol-gel coating on polypropylene. *Thin Solid Films*, 359, 1-13.
- Boulbar, L.E., Millon, E., Boulmer-Leborgne, C., Cachoncinlle, C., Hakim, B., Ntsoenzok, E., 2013. Optical properties of rare earth-doped TiO₂ anatase and rutile thin films grown by pulsed-laser deposition. *Thin Solid Film*. 553, 13-16.
- Brinker, C. J., Scherer, G.W., 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 2656.
- Burns, A., Hayes, G. Lia, W., Hirvonen, J., Demareed, J. D., Shah, S. I., 2004. Neodymium Ion Dopant Effects on the Phase Transformation in Sol-Gel Derived Titania Nano structures. *Materials Science and Engineering B*, 111, 150-155.

- Celep Ş., 2007. Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 171s, Adana.
- Clapsaddle B.J., Sprehn D.W., Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L., 2003. A versatile sol-gel synthesis route to metal-silicon mixed oxide nanocomposites that contain metal oxides as the major phase. Journal of Non-Crystalline Solids, UCRL-JRNL-201444
- Daniyan A., Umoru L.E., Olunlade B., 2013. Preparation of Nano-TiO₂ Thin Film Using Spin Coating Method. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2013, 1, 138-144.
- Demirci, B., 2006. İndiyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 62s. Eskişehir.
- Demirkıran N, Ekinci E., 2012. Effect of the Composition of Sol-gel Coating Solution on Responses of Hydrogen Peroxide; Karaelmas Science and Engineering Journal 2 (2), 18-23 .
- Demirtürk T., Elektronik Ders Notları 2, Pamukkale Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı.
- Dilsiz, N., Akovalı G., 2002. Study of sol-gel processing for fabrication of low density alumina microspheres. Materials Science and Engineering A, 332, 91-96.
- Evcin, A. 2006, "Kaplama Teknikleri Ders Notları", Kocatepe Üniversitesi, Afyon
- Evcin, A., Çiçek, B.N., Kayalı, R., Kaşıkçı, M., Oktay, A., 2015. Characteristic Properties of Dy-Eu-Ag co-Doped TiO₂ Nanoparticles Prepared by Electrospinning Processes, Acta Physica Polonica A, 128, 2-b, 304-306.
- Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B. Causa, M., 1993. Theoretical Analysis of the Structures of Titanium Dioxide Crystals. Physical Review B, 47, 11717 - 11724.
- Fu, G., Vary, P.S., Lin, C.T., 2005 Anatase TiO₂ Nano composites for Antimicrobial Coatings. Journal of Physical Chemistry B, 109(18): 8889-8898.
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. C, 1: 1-21.
- Ghodsı, F.E., Tepehan, F.Z., Tepehan, G.G., 2001, Study of Time Effect on the Optical Properties of Spin-Coated CeO₂-TiO₂ Thin Films. Solar Energy Materials & Solar Cells, 68, 355-364.
- Gökgöz E.E., 2010. Renklendirilmiş Organik TiO₂ İle Kaplanmış Camların Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Süleyman

Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 78s, Isparta.

Gültekin A.H., 1993. Titanyum Mineral Yatakları, Kayaçlarda Titanyum: İçeriği ve Bölümlenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, s.42, 21-37.

Gültekin A.H., 1998. Nadir Metal Yatakları Jeolojisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, s.27, 27-41.

Hamurcu Y., 2014. Elektrokimyasal Olarak Büyütülen ZnSe İnce Filmlerinin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin ve Heteroeklem Uygulamalarının Araştırılması Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 58s, Kilis.

Hasançebi Ö., 2006. Sol-jel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Ankara.

Kabalıcı E., 2015. Yarı İletken Malzemeler ve Özellikleri. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik- Mimarlık Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Ders Notları, Nevşehir.

Kara K., 2008. Atmalı Fitreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle P-Tipi ZnO (Çinko Oksit) Üretimi ve Yapısal Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66s, Adana.

Karabat M.F.,2014. P Tipi SilisyumTabanlı Altık Üzerine CuO Maddesinin Kaplanarak Elde Edilen Yapıların Akım İletim Mekanizmaları, Bingöl Üniversitesi- Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,65s, Bingöl.

Kasapoğlu A.E., 2014. Sol-Jel Spin Kaplama Metodu İle Büyütülen ZnO ve ZnO:Fe İnce Filmlerinin Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 69s, Erzurum.

Kırmızıgül F., 2008. CdO İnce Filmlerinin Püskürtme Yöntemi İle Hazırlanması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97s, Adana

Koç M.,2012. Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Alüminyum, Antimon ve Bakır Katkılı Nano Tanecikli TiO₂ İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s,Konya.

Leostean C., Stefan M., Pana O., Cadis A.I., Suci R.C., Silipas T.D., Gautron E., 2013. Properties of Eu Doped TiO₂ Nanoparticles Prepared By Using Organic Additives. Journal of Alloys and Compounds 575 (2013) 29–39.

- Leyens, C., Peters, M., 2003. Titanium and titanium alloys. Wiley-VCH, s.5.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., 1995. Photocatalysis in TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results. Chemical Reviews, 95(3), 735 – 758.
- Liu, X., Yang, J., Wang, L., Yang, X., Lu, L. and Wang, X., 2000, An Improvement on Sol-Gel Method for Preparing Ultrafine and Crystallized Titania Powder. Materials Science and Engineering: A, 289, 241-245.
- Liu, X., Yin, J., Liu, G. Z., Yin, Z. B., Chen, G. X. and Whang, M., 2001. Structural Characterization of TiO₂ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition on GaAs (100) Substrates. Applied Surface Science, 174, 35-39.
- Lokhande, C.D., Lee, E.H., Jung, K.D., Joo, O.S., 2004. Room Temperature Chemical Deposition of Amorphous TiO₂ Thin Films From Ti(III chloride solution. Journal of Materials Science, 39, 2915-2918.
- Mansur F., 2007. Püskürtme Yöntemi İle Hazırlanan SnO₂ İnce Filmlerinin Özellikleri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 81s, Adana.
- Miao, L., Tanemura, S., Kondo, Y., Iwata, M., Toh, S., Kaneko, K., 2004. Microstructure and Bactericidalability of Photocatalytic TiO₂ Thin Films Prepared by rfHelicon Magnetron Sputtering. Appl. Surf. Sci., 238: 125-131.
- Mechiakh, R., Gheriani, R. and Chtourou, R., 2011. Preparation of Nanocrystalline Titanium dioxide (TiO₂) Thin Films by the Sol-Gel Dip Coating Method. Journal of Nano Research, 16, 105-111.
- Mills A., Hunte Le S., 1999. An overview of semiconductor photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A 108, 1-35.
- Mo, S. D. and Ching, W.Y., 1995. Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium dioxide; Rutile, Anatase. Physical Review B, 51, 23-32.
- Nalçacıgil, Z., 2011. Perylene Türevi Organik Yarıiletken İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 67s, Konya.
- Ningthoujama R.S., Sudarsana V., Vatsaa R.K., Kadamb R.M., Jagannathc, A. Guptad 2009. Photoluminescence studies on Eu doped TiO₂ nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 864–870.
- O'regan, B. and Graetzel, M., 1991. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell based on Dye Sensitized Colloidal TiO₂ Films. Nature, 353, 737-739.

- Oyar P., 2015. Titnyum ve Özellikleri, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Ankara.
- Özen Y., 2010. Püskürtme Tekniği İle Elde Edilen TiO₂ Filminin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s, Ankara.
- Ramya S., Nithila R. S.D., George R.P., Krishna G.N.D., Thinaharan C., Mudali K. U., 2013. Antibacterial Studies on Eu-Ag codoped TiO₂ surfaces. *Ceramics International* 39(2013)1695–1705.
- Rincón, M.E., Trujillo-Camacho, M.E., Cuentas-Gallegos, A.K, 2005. Sol-gel Titanium Oxides Sensitized by Nanometric Carbon Blacks: Comparison with the Optoelectronic and Photocatalytic Properties of Physical. *Mixtures Surface Science* 235-238.
- Sakamoto, H., Qiu, J., Makishima, A., 2002. The Preparation and Properties of CeO₂- TiO₂ Film by Sol-gel Spin-Coating Process. Elsevier. *Surface Science* 456–460.
- Sarıgül H., Sorar İ., 2016. Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO₂ Filmlerin Optik ve Elektrokromik Özellikleri. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 2016, 2: 81-88.
- Setiawati E., Kawano K., 2008. Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO₂, *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2008) 293–296.
- Shi H., Zhang T., ve Wang H., 2011. Preparation and photocatalytic activity of La³⁺ and Eu³⁺ co-doped TiO₂ nanoparticles: photo-assisted degradation of methylene blue. *Journal Of Rare Earths*, 29, (8), Aug. 2011, s. 746.
- Shokuhfar A., Alzamani M., Eghdam E., Karimi M., Mastali S., 2012. SiO₂ - TiO₂ Nanostructure Films on Windshields Prepared by Sol-jel Dip Coating Technique for Self - Cleaning and Photocatalytic Applications. *Nanoscience and Nanotechnology* 2012, 2(1): 16-21.
- Sonawane R.S., Hedge S.G., Dongare M.K., 2002. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002) 744–750.
- Sönmezoğlu S., 2010. Nano Tanecikli TiO₂ İnce Filmlerinin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 113s, Tokat.
- Sönmezoğlu, S., Arslan, A., Serin, T. ve Serin, N., 2011. The Effects of Film Thickness on the Optical Properties of TiO₂-SnO₂ Compound Thin Films. *Physica Scripta*, 84, 065602-065608.

- Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S., 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5):389-401, Erciyes.
- Setiawati E., Kawano K., 2008. Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO₂. Journal of Alloys and Compounds 451 (2008) 293-296.
- Stengl, V., Bakardjieva, S., Murafa, N., 2008. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. Materials Chemistry and Physics. 114, 217-226.
- Şam, E., D., Ürgen, M., Tepehan, F., Z., 2007. TiO₂ Fotokatalistleri. İTÜ Dergisi, 6, (5-6,) 81-92, İstanbul.
- Şen P., Kuşcu E., Ak S., 2012. Nadir Toprak Elementler, Özellikleri, Cevherleşmeleri ve Türkiye Nadir Toprak Element Potansiyeli, Bilgi Dağırcığı MTA Ekonomi Bülteni.
- Tatar D., 2015. Spray Pyrolysis Yöntemi İle Farklı Altlık Sıcaklığında Elde Edilen SnO₂ ve SnO₂:F İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerine Altlık Sıcaklığının Etkisinin Araştırılması. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 154s, Erzurum.
- Tıgılı, S., 2000. ZrO₂ - TiO₂ İnce Filmlerinin Oluşturulması ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, İstanbul.
- Tombak, A., 2012. Al:ZnO İnce Filmlerin Optik ve Elektriksel Özelliklerine Gama Işınlarnın Etkileri. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Diyarbakır.
- Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., 2013. General Principles of Sol-Jel. Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma 31, 456-476.
- Tüzemen E., 2007. ZnO İnce Filmlerinin Eldesi ve Aygıt Üretimi İçin Parametrelerinin Optimizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 208s, Adana.
- Ünlü F., 2007. Geçiş Metali Fosfin Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 78s, Adana.
- Vaha-Nissi M., Terhi Hirvikorpi, Tuomas Mustonen, Maarit Karppinen, Ali Harlin, 2010. Thin Film Deposition Techniques. Step Towards More Sustainable Packages.
- Yaman M. 2017. Enstrumental Analiz Ders Notları, Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.

Yıldırım, E., 2013. ZnSe Yarıiletken İnce Filmlerinin Karakterizasyonu, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 99s. Mersin.

Yıldız N., 2016. Nadir Toprak Elementleri, DOI: 10.13140/RG.2.2.27743.87206, 2016.

Yorulmaz E., 2005. Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 106s, Ankara.

Yu, J., Zhao, X. and Zhao, Q., 2001, Photocatalytic Activity of Nanometer TiO₂ Thin Films prepared by the sol-gel method. Materials Chemistry and Physics 69 (2001) 25-29.

Zhang, L., Li, L., Mou, Z. ve Li, X., 2012, Study on Microstructure and Catalytic Performance of B, C, N co-doped TiO₂. Procedia Engineering, 27, 552-556.

Devlet Planlama Teştilatı, 2001. Genel Endüstri Mineralleri III, Nadir Toprak Elementleri- Kıymetli ve Yarı Kıymetli Taşlar, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.

<http://-periyodik-tablo-nedir.org> Erişim Tarihi; 28.07.2017.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gamze BALYACI
Doğum Yeri ve Yılı : İzmir, 1988
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : gamzebalyaci@gmail.com

Taranmış
Fotoğraf
(3.5cm x 3cm)

Eğitim Durumu

Lise : İzmir Şehit Ali Karaoğlan Süper Lisesi, 2006
Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
Yüksek Lisans : SDÜ, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İşletme

Mesleki Deneyim

Karşıyaka Özel TAKEV İlkokulu (İş Güvenliği Uzmanı)	2014-devam
Karşıyaka Özel TAKEV Ortaokulu (İş Güvenliği Uzmanı)	2014-devam
Özel TAKEV Fen ve Anadolu Lisesi (İş Güvenliği Uzmanı)	2014-devam
Karşıyaka BEYAZ BALON Anaokulu (İş Güvenliği Uzmanı)	2015-devam
Bornova BEYAZ BALON Anaokulu (İş Güvenliği Uzmanı)	2015-devam
Güzelyalı BEYAZ BALON Anaokulu (İş Güvenliği Uzmanı)	2015-devam
Sahilevleri BEYAZ BALON Anaokulu (İş Güvenliği Uzmanı)	2015-devam
Alsancak BEYAZ BALON Anaokulu (İş Güvenliği Uzmanı)	2015-devam
Begüm YARAŞ At Çiftliği (İş Güvenliği Uzmanı)	2015-devam

Yayımları