

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Co, Mn, Nd KATKILI SiO<sub>2</sub> VE SiO<sub>2</sub>– TiO<sub>2</sub> İNCE FİLMLEİN  
ELDE EDİLMESİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Esra ULUADAĞLU**

**Anabilim Dalı: Fizik**

**Danışman: Prof. Dr. Meral HOŞCAN**

**KOCAELİ, 2008**

**Co, Mn, Nd KATKILI SiO<sub>2</sub> VE SiO<sub>2</sub>- TiO<sub>2</sub> İNCE FİLMLEİN  
ELDE EDİLMESİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Esra ULUADAĞLU**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 14.10.2008**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 28.11.2008**

**Tez Danışmanı**

**Prof.Dr.Meral HOŞCAN**

  
(.....)

**Üye**

**Prof.Dr.Yüksel GÜNEY**

  
(.....)

**Üye**

**Yrd.Doç.Dr.Murat**

**BEKEN**

  
(.....)

**KOCAELİ, 2008**

## **ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR**

Katıhal fiziğinin en fazla araştırma yapılan dalları arasında ince film teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilen filmlerin özelliklerinin incelenmesi günümüzde büyük önem taşımaktadır. İnce film elde etmede kullanılan metotlar ise her geçen gün gelişmekte ve çoğalmaktadır. Filmlerin, elektronik devre yapımında, sanayide ve endüstride bir çok yerde kullanılıyor olması bu çalışmalara gösterilen ilgiyi arttırmıştır.

Bu çalışmada sol-jel daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ve katkıli  $\text{SiO}_2$  filmler elde edilmiş ve bu filmlerin bazı özellikleri incelenmiştir.

Bu bitirme çalışmasının hazırlanmasında başından sonuna yardımlarını esirgemeyen ve yol gösteren sayın hocam Prof. Dr. Meral HOŞCAN'a, deney aşamasında bana her türlü yardımı sağlayan Doç. Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye, Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e ve Dr. İdris KABALCI'ya ve çalışmanın her aşamasında yanımda olan elektrik mühendisi Sertaç ÖZTÜRK'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışması süreci dahil hayatımın her anında sürekli bana destek olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	vii
ÖZET .....	viii
İNGİLİZCE ÖZET .....	ix
1 GİRİŞ .....	1
2 YARI İLETKEN KRİSTALLER .....	4
2.1 Yarı İletkenlerin Genel Özellikleri .....	4
2.2 Yarı İletkenlerde Enerji Bandı .....	6
2.2.1 Elektronlar ve pozitif boşluklar .....	9
2.2.2 Saf yarı iletkenler .....	11
2.2.3 Katkılı yarı iletkenler .....	12
2.2.3.1 n-tipi yarı iletkenler .....	13
2.2.3.2 p-tipi yarı iletkenler .....	14
2.3 Yarı İletkenlerde Elektriksel İletkenlik .....	15
2.4 Yarı İletkenlerde Optik Soğurma .....	18
2.4.1 Doğrudan (direkt) bant geçişi .....	21
2.4.2 Dolaylı (indirekt) bant geçişi .....	22
3 İNCE FİMLER VE KAPLAMA TEKNİKLERİ .....	23
3.1 İnce Filmler .....	23
3.2 Taşıyıcılar .....	24
3.3 İnce Film Depolama Yöntemleri .....	26
3.3.1 Fiziksel olarak buhar biriktirme yöntemi (PVD) .....	26
3.3.2 Elektron bombardımanı ile buharlaştırma yöntemi .....	27
3.3.3 Katodik ark yöntemi .....	27
3.3.4 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) .....	28
3.3.5 Plazma çoğaltmalı kimyasal buhar biriktirme yöntemi .....	28
3.3.6 Lazer geliştirmeli kimyasal buhar biriktirme yöntemi .....	28
3.3.7 Sıçratma yöntemi (sputtering process) .....	28
3.3.7.1 Hedef sıçratma yöntemi .....	29
3.3.7.2 RF magnetron sıçratma yöntemi .....	29
3.4 Sol-Jel Yöntemi .....	30
3.4.1 Sol-Jel yöntemlerinde kullanılan bileşenler .....	33
3.4.1.1 Metal alkoksitler .....	33
3.4.1.2 Alkoller .....	33
3.4.1.3 Katalizörler .....	33
3.4.2 Sol-Jel oluşumu .....	34
3.4.2.1 Hidroliz reaksiyonu .....	34
3.4.2.2 Yoğunlaştırma reaksiyonu .....	35
3.4.3 Sol-Jel tekniğiyle film kaplama yöntemleri .....	36
3.4.3.1 Daldırma yöntemi (dip-coating) .....	36

3.4.3.2 Döndürme yöntemi (spin-coating).....	41
3.4.3.3 Püskürtme yöntemi (spray coating).....	44
3.4.3.4 Akış kaplama tekniği (flow coating).....	45
3.4.3.5 Laminer kaplama yöntemi (laminar coating).....	45
3.5 Sol-Jel Uygulamaları.....	46
3.6 Sol-Jel Yönteminin Yansıtımayıcı Kaplamalarda Kullanılmasının Yararları.....	46
3.7 Kullanılan Cihazlar.....	48
3.7.1 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu).....	48
3.7.2 UV-VIS spektrometresi.....	49
3.7.3 SE (Spektroskopik Elipsometri).....	51
4 DENEYSEL ÇALIŞMA.....	55
4.1 Giriş.....	55
4.2 Cam Altlıkların Hazırlanması.....	55
4.3 Çözeltilerin Hazırlanması.....	56
4.3.1 SiO <sub>2</sub> çözeltisinin (silika) hazırlanması.....	56
4.3.2 TiO <sub>2</sub> çözeltisinin (titanya) hazırlanması.....	57
4.3.3 Katkılı çözeltilerin hazırlanması.....	57
4.4 İnce Filmlerin Hazırlanması.....	57
4.4.1 SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ince filmlerin hazırlanması.....	57
4.4.2 Katkılı SiO <sub>2</sub> ince filmlerin hazırlanması.....	59
5 SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME.....	60
5.1 Optik Özelliklerin Belirlenmesi.....	60
5.2 Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi.....	70
5.3 Değerlendirme ve Öneriler.....	74
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	80

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri.....	5
Şekil 2.2 : Üst ve alt bantlardaki enerji durumları .....	7
Şekil 2.3 : Fermi fonksiyonunun belli bir T sıcaklığında elektron enerjisi ile değişimi .....	9
Şekil 2.4 : Elektron ve boşluklarla elektrik iletimi .....	10
Şekil 2.5 : Pozitif bir deliğin elektrik alan içinde hareketi.....	11
Şekil 2.6 : (a)Saf, (b)n tipi, (c)p tipi yarı iletkenlerin enerji düzeyleri .....	12
Şekil 2.7 : n tipi yarı iletkenin oluşumu .....	14
Şekil 2.8 : p tipi yarı iletkenin oluşumu .....	15
Şekil 2.9 : Bir yarıiletkendeki temel soğurma spektrumu.....	20
Şekil 2.10 : $(\alpha h\nu)^n \sim h\nu$ değişim grafiği .....	20
Şekil 2.11 : Bir yarı iletkende doğrudan (direkt) bant geçişi .....	21
Şekil 2.12 : Bir yarı iletkende dolaylı (indirekt) bant geçişi .....	22
Şekil 3.1 : Taşıyıcıların sınıflandırılması.....	25
Şekil 3.2 : Sol-jel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi .....	30
Şekil 3.3 : Sol-jel yönteminde sıkça kullanılan katalizörler .....	34
Şekil 3.4 : Daldırarak kaplama aleti.....	37
Şekil 3.5 : Daldırarak kaplama aletinin şematik gösterimi .....	37
Şekil 3.6 : Kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgileri .....	39
Şekil 3.7 : Döndürme yöntemi ile kaplama aleti.....	42
Şekil 3.8 : Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları .....	42
Şekil 3.9 : Film kalınlığının dönme hızına ve dönme süresine göre değişimi .....	43
Şekil 3.10 : Afm (Atomik Kuvvet Mikroskobu).....	48
Şekil 3.11 : Afm'nin çalışmasının şematik gösterimi .....	49
Şekil 3.12 : UV Spektrometresi .....	50
Şekil 3.13 : Spektroskopik elipsometri cihazı.....	51
Şekil 4.1 : TEOS'un yapısı .....	56
Şekil 4.2 : İnce filmlerin depolanma aşamaları.....	58
Şekil 5.1 : (a) 10 Katlı %60SiO <sub>2</sub> -%40TiO <sub>2</sub> , %70SiO <sub>2</sub> -%30TiO <sub>2</sub> , %80SiO <sub>2</sub> -%20TiO <sub>2</sub> , 90SiO <sub>2</sub> -%10TiO <sub>2</sub> (b) 6, 7, 8, 9, 10 Katlı %60SiO <sub>2</sub> -%40TiO <sub>2</sub> (c) 7, 8, 9, 10 Katlı %70SiO <sub>2</sub> -%30TiO <sub>2</sub> (d) 6, 7, 8, 9, 10 Katlı %80SiO <sub>2</sub> -%20TiO <sub>2</sub> İçeren İnce Filmlerin Soğurma-Dalgaboyu Grafiği.....	61
Şekil 5.2 : (a) 3 Katlı %3 Co,%3 Mn,%3 Nd Katkılı SiO <sub>2</sub> ve Katkısız SiO <sub>2</sub> (b) 1, 2, 3 Katlı %3 Co Katkılı SiO <sub>2</sub> (c) 1, 2, 3 Katlı %3 Mn Katkılı SiO <sub>2</sub> (d) 1, 2, 3 Katlı %3 Nd Katkılı SiO <sub>2</sub> (e) 1, 2, 3 Katlı Katkısız SiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Soğurma-Dalgaboyu Grafiği .....	62
Şekil 5.3 : 10 Katlı (a) %60SiO <sub>2</sub> -%40TiO <sub>2</sub> (b) %70SiO <sub>2</sub> -%30TiO <sub>2</sub> (c) %80SiO <sub>2</sub> -%20TiO <sub>2</sub> (d) %90SiO <sub>2</sub> -%10TiO <sub>2</sub> İçeren İnce Filmlerin Soğurma Katsayısı-Enerji Grafiği .....	63
Şekil 5.4 : 3 Katlı (a) %3 Co (b) %3 Mn (c) % 3 Nd Katkılı SiO <sub>2</sub> (d) Katkısız SiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Soğurma Katsayısı-Enerji Grafiği .....	64
Şekil 5.5 : 9 katlı, %60 SiO <sub>2</sub> - %40 TiO <sub>2</sub> içeren ince filmin $(\alpha E)^2$ -E grafiği ve E <sub>g</sub> değerinin bulunuşu.....	64

Şekil 5.6 : (a) 10 Katlı %60 SiO <sub>2</sub> -%40 TiO <sub>2</sub> (b) 10 Katlı %70 SiO <sub>2</sub> -%30 TiO <sub>2</sub> içeren ince filmlerin (αE) <sup>2</sup> -E grafiği .....	64
Şekil 5.6 (devam) : (c) 10 Katlı %80 SiO <sub>2</sub> -%20TiO <sub>2</sub> (d) 10 Katlı %90 SiO <sub>2</sub> -%10 TiO <sub>2</sub> içeren ince filmlerin (αE) <sup>2</sup> -E grafiği .....	65
Şekil 5.7 : (a) 3 katlı %3 Mn katkılı SiO <sub>2</sub> (b) 3 katlı %3 Co katkılı SiO <sub>2</sub> (c) 3 katlı %3 Nd katkılı SiO <sub>2</sub> (d) 3 katlı katkısız SiO <sub>2</sub> ince filmlerin (αE) <sup>2</sup> -E grafiği .....	65
Şekil 5.8 : %80 SiO <sub>2</sub> - %20 TiO <sub>2</sub> , %70 SiO <sub>2</sub> - %30 TiO <sub>2</sub> ve %60 SiO <sub>2</sub> - %40 TiO <sub>2</sub> filmlerin; (a) kırılma indisinin (b) sönüm sabitinin dalgaboyuna göre değişimi .....	69
Şekil 5.9 : %3Co katkılı SiO <sub>2</sub> , %3 Mn katkılı SiO <sub>2</sub> , %3 Nd katkılı SiO <sub>2</sub> , katkısız SiO <sub>2</sub> filmlerin; (a) kırılma indisinin (b) sönüm sabitinin dalgaboyuna göre değişimi .....	69
Şekil 5.10 : %90 SiO <sub>2</sub> - %10 TiO <sub>2</sub> , %80 SiO <sub>2</sub> - %20 TiO <sub>2</sub> , %70 SiO <sub>2</sub> - %30 TiO <sub>2</sub> ve %60 SiO <sub>2</sub> - %40 TiO <sub>2</sub> filmlerin (a) psi (ψ) - dalgaboyu, (b) delta (δ) - dalgaboyu grafikleri.....	70
Şekil 5.11 : %3 Co katkılı SiO <sub>2</sub> , %3 Mn katkılı SiO <sub>2</sub> , %3 Nd katkılı SiO <sub>2</sub> , katkısız SiO <sub>2</sub> filmlerin (a) psi (ψ) – dalgaboyu, (b) delta (δ) - dalgaboyu grafikleri .....	70
Şekil 5.12 : (a) %90SiO <sub>2</sub> -%10TiO <sub>2</sub> (b) %80SiO <sub>2</sub> -%20TiO <sub>2</sub> filmlerin 2 ve 3 boyutlu görüntüsü.....	71
Şekil 5.12 (devam) : (c) 70SiO <sub>2</sub> -%30TiO <sub>2</sub> (d) %60SiO <sub>2</sub> -%40TiO <sub>2</sub> filmlerin 2 ve 3 boyutlu görüntüsü .....	72
Şekil 5.13 : (a) Katkısız SiO <sub>2</sub> (b) %3 Co katkılı SiO <sub>2</sub> (c) %3 Mn katkılı SiO <sub>2</sub> filmlerin 2 ve 3 boyutlu görüntüsü.....	73
Şekil 5.13 (devam) : (d) %3 Nd katkılı SiO <sub>2</sub> filmin 2 ve 3 boyutlu görüntüsü.....	74

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1 : Elektronikte Kullanılan Yarı İletkenler Ve Kullanılma Yerleri .....	6
Tablo 2.2 : n ve p Tipi Kristallerin Yapımında Kullanılan Elementler .....	13
Tablo 4.1 : Silika Ve Titanya Çözeltilerinin Karışım Oranları .....	58
Tablo 5.1 : Çok Katlı %60SiO <sub>2</sub> -%40TiO <sub>2</sub> , %70SiO <sub>2</sub> -%30TiO <sub>2</sub> , %80SiO <sub>2</sub> -%20TiO <sub>2</sub> , %90SiO <sub>2</sub> -%10TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerdeki Yasak Enerji Aralıkları ve Kalınlıkları .....	66
Tablo 5.2 : Çok Katlı %3Co Katkılı SiO <sub>2</sub> , %3Mn Katkılı SiO <sub>2</sub> , %3Nd Katkılı SiO <sub>2</sub> ve Katkisiz SiO <sub>2</sub> İnce Filmlerdeki Yasak Enerji Aralıkları ve Kalınlıkları .....	66
Tablo 5.3 : Çok Katlı %60SiO <sub>2</sub> -%40TiO <sub>2</sub> ve %80SiO <sub>2</sub> -%20TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerdeki n, k Değerleri .....	67
Tablo 5.4 : Çok Katlı %Co Katkılı SiO <sub>2</sub> , %3Mn Katkılı SiO <sub>2</sub> , %3Nd Katkılı SiO <sub>2</sub> ve Katkisiz SiO <sub>2</sub> ince filmlerdeki n, k Değerleri .....	68



## SİMGELER

A	:	Soğurma
$\alpha$	:	Soğurma Katsayısı
c	:	Boşluktaki Işık Hızı
Co	:	Kobalt
°C	:	Celcius
E	:	Enerji
$E_f$	:	Fermi Enerjisi
$E_g$	:	Yasak Enerji Aralığı
eV	:	Elektron Volt
F	:	Kuvvet
g	:	Yerçekimi İvmesi
h $\nu$	:	Foton Enerjisi
$I_0$	:	Gelen Işığın Şiddeti
I	:	Geçen Işığın Şiddeti
k	:	Sönüm Sabiti
K	:	Kelvin
m	:	Kütle
$m_e$	:	Elektronların Etkin Kütleli
Mn	:	Manganese
n	:	Kırılma indisi
nm	:	Nanometre
Nd	:	Neodimyum
O	:	Oksijen
R	:	Yansıtma
$\rho$	:	Çözelti Yoğunluğu
Si	:	Silisyum
T	:	Geçirgenlik
t	:	Film Kalınlığı
Ti	:	Titanyum
$\delta$	:	Faz Farkı
$\lambda$	:	Dalga Boyu

## KISALTMALAR

AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SE	:	Spektroskopik Elipsometri
UV-Vis	:	Ultra Viole Görünür Bölge Spektrometresi

# Co, Mn, Nd KATKILI SiO<sub>2</sub> VE SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> İNCE FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

Esra ULUADAĞLU

**Anahtar Kelimeler :** İnce Film, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Sol-Jel Daldırarak Kaplama, SE, UV-VIS.

**Özet:** Bu çalışmada, başlangıç maddeleri olarak Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (TEOS, tetraethylorthosilicate) ve Ti(OBu)<sub>4</sub> (tetrabutylorthotitanate) kullanılarak, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ve Co, Mn, Nd-katkılı SiO<sub>2</sub> ince filmler, cam altlıklar üzerine sol-jel daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak depolanmıştır. Başlangıç çözeltileri, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ve Ti(OBu)<sub>4</sub>'ün etil alkol içinde çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. Kaplamalar oda sıcaklığında, 10mm/min sabit hızla daldırılarak, çeşitli katlarda ve katkılarla hazırlanmıştır. Kaplanan altlıklar, 650°C sıcaklıkta tavlansmıştır. Hazırlanan filmlerin optik özellikleri ve yüzey özellikleri UV-VIS, SE (Spektroskopik Elipsometri) ve AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ile incelenmiştir. Soğurma grafikleri kullanılarak yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır.

# OBTAINING OF Co, Mn, Nd DOPED SiO<sub>2</sub> AND SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> THIN FILMS AND THEIR OPTICAL PROPERTIES

Esra ULUADAÖĞLU

**Keywords :** Thin film, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Sol-Gel Dip Coating, SE, UV-VIS.

**Abstract:** In this research, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and Co, Mn, Nd-doped SiO<sub>2</sub> thin films were prepared by the sol-gel-dip coating method on glass substrates using Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (TEOS, tetraethylorthosilicate) and Ti(OBu)<sub>4</sub> (tetrabutylorthotitanate) as starting materials. Precursor solutions were prepared by dissolving Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> and Ti(OBu)<sub>4</sub> in ethanol. Various layers of coatings were obtained at room temperature by sol-gel dip-coating process at a withdrawal speed of 10 mm/min. The coated substrates were exposed to heat treatment at 650°C. The effect of chemistry of the precursor solution on the microstructure and optical properties of the films were examined by UV-VIS, AFM (Atomic Force Microscopy) and SE (Spectroscopic Ellypsometry). Using absorption spectrum, band gaps of the films were determined.

## 1. BÖLÜM GİRİŞ

Yarıiletken teknolojisine olan ilgi, 1940'lı yıllarda başlamış ve günümüzde de artarak devam etmektedir. Özellikle son yıllarda, teknolojik ve bilimsel çalışmalarda önemli bir yere sahip olan ince film araştırmaları, tüm dünya çapında yaygınlaşmıştır.

Kalınlığı 1  $\mu\text{m}$ ' den az olan metal oksit filmler, ince filmler olarak adlandırılırlar. Kalınlığın alt sınırı ise, atomların tek sıra halinde sıralanıp kaplandığı durumdur. Bu alt değer 0.1-1 nm kalınlıkları arasındadır. İnce filmlerin kullanım alanları oldukça geniştir ve gelişen sanayi ile birlikte elde etme teknikleri de gelişmektedir. İnce film elde edilen maddelerden en çok kullanılanlar, Si, Ti, Ge, Ga, Li, Al, Cu, Au'dur. Bu maddelerin tercih ediliyor olması, performanslarının ve iletkenlik özelliklerinin iyi olmasından kaynaklanmaktadır. Gıda, otomotiv, beyaz eşya, cam, elektronik ve telekomünikasyon sanayisinde, optik, elektrik mühendisliği, ofis elemanları ve taşıtlarda ince filmlerin uygulamalarına rastlanır. Ayrıca suya, neme, asite, baza ve mekanik aşınmaya karşı koruyucu tabaka yapımı [1, 2], güneş pilleri yapımı [3], yansıtımayıcı tabaka yapımı [4], girişim filtresi yapımı [5], devre elemanları yapımı, hem ışığı hem de elektrik akımını geçirdikleri için optoelektronikte önemli bir yer tutan saydam iletken tabaka yapımı [6], elektrokromik [7, 8], fotokromik, termokromik (sırasıyla elektrik alanının, ışığın, ısının etkisiyle renk ve dolayısıyla optik özellikleri değişen) devre elemanlarının yapımı, kamera lensleri yapımı gibi teknolojik açıdan önemli alanlarda da kullanılırlar. İnce filmler, hazırlanması sırasında çok az malzeme kullanıldığı için oldukça ekonomiktirler.

İnce filmlerin yeterli ölçüde tanımlanabilmesi için, mikroskobik film özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Elementlerin kompozisyonu ve kimyasal bağlanma durumu, stokiyometri, topografi, yüzey pürüzlülüğü, kristal ve amorf yapıdaki ara yüzeyler ve kristal yapı gibi faktörler ince film özelliklerine doğrudan etki

etmektedir [9]. İstenilen özellikte filmler, kaplama koşulları ve kaplanacak katman sayısı gibi değişkenlerin kontrol edilmesiyle yapılır.

Sol-jel tekniği, cam ve seramik malzemeler üretmek için kullanılan kimyasal reaksiyonlara dayanan bir tekniktir. Sol, katı malzemenin sıvı süspansiyonu içindeki haline verilen isimdir. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme solüsyon denir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için, solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekül, çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir [11].

Sol-jel yöntemi, ilk olarak, rastlantı sonucu 1846 yılında keşfedilmiştir. Ebelmen tarafından hazırlanan bu karışım, o dönemlerde fizikçiler tarafından yeterli ilgiyi görmemiştir. 1939 yılında ise film hazırlanabileceğini ortaya koyan Geffcken, önemli bir adım atmış ve 1953 yılından sonra sol-jel yöntemi yaygınlaşmıştır [12].

Sol-jel yöntemi, teknolojide de oldukça önemli bir yer tutar. Bunun nedeni, diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajının olmasıdır. Saf ve homojen filmlerin düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmesi ve enerji tasarrufu sağlanması, değişik geometrilere sahip cisimlerin bu metotla homojen olarak kaplanabilmesi, kirliliğe sebep olmaması bu avantajlar arasında sayılabilir ama en önemlisi, kaplanan filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır. Kimyasallarla ilgili bir sorun yoksa, sol-jel yöntemi tehlikesizdir ve malzemeler kolay bulunur.

Bunlarla birlikte, sol-jel yönteminin bazı dezavantajları da vardır. En olumsuz yanı, kaplama işlemi sırasında çok fazla malzeme kaybı olmasıdır. Kullanılan kimyasal malzeme zor bulunuyor ise, maliyet yüksek olabilir ve aynı zamanda, kullanılan kimyasal sağlığa zararlı da olabilir. Ayrıca, sol-jel metodunda hammadde maliyetinin yüksek olması, küçük gözeneklerin kalması ve kaplama işleminin uzun sürmesi dezavantajları olarak sayılabilir [10, 11].

TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> ile yapılan yansıtıcı yüzeyler, son yıllarda yoğun çalışmalara konu olmuştur. Bu çalışmanın amacı; teorik olarak yansıtıcı sistemleri oluşturmak ve TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> başlangıç maddeleri kullanarak cam taşıyıcı üzerinde yansıtıcı kaplamalar yapmaktır.

Tez, beş ana bölümden oluşmuştur. İlk bölüm giriş bölümü olup, bu bölümde ince filmler ve sol-gel tekniği genel hatlarıyla anlatılmıştır. İkinci bölümde, yarıiletken kristaller ve özellikleri ile ilgili bilgi verilmiştir. Üçüncü bölüm, ince film kaplama tekniklerini anlatmakta dördüncü bölüm ise katkılı SiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince filmlerin elde edilmesini anlatmaktadır. Elde edilen sonuçlar ve değerlendirme beşinci bölümde bulunmaktadır. Tezin en son bölümü kaynaklar ile tamamlanmıştır.

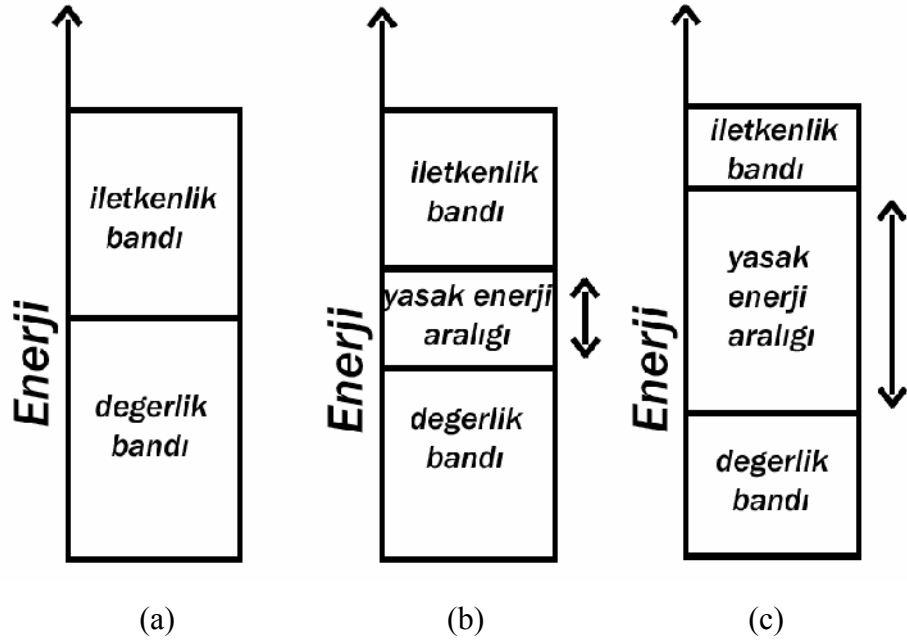
## 2. BÖLÜM YARI İLETKEN KRİSTALLER

### 2.1 Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri

Yarıiletken malzemeler, iletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında kalan malzemelerdir (Şekil 2.1). Enerji aralıkları 1 eV mertebesindedir.  $T = 0$  Kelvin'de, bütün elektronlar değerlik bandındadır ve iletim bandında hiç bir elektron yoktur. Bu yüzden yarıiletkenler, düşük sıcaklıklarda zayıf iletkenlerdir. Bununla beraber, normal sıcaklıklarda durum tamamen farklıdır. Isı ve ışık altında bırakıldıklarında veya gerilim uygulandığında, bir miktar değerlik elektronu serbest hale geçer ve iletkenlik özelliği kazanırlar. Bu şekilde kazandıkları iletkenlik özelliği geçici olup, dış etki kalkınca elektronlar tekrar atomlarına dönerler.

Yarıiletkenlerde,  $E_F$  fermi seviyesi, enerji aralığının hemen hemen ortasında bulunması ve  $E_F$ 'nin küçük olması nedeniyle, önemli sayıda elektron ısısal olarak değerlik bandından iletim bandına uyarılır. İletim bandında birbirine yakın çok sayıda boş seviye olduğundan uygulanan küçük bir potansiyel, elektronların enerjilerini kolayca iletim bandına çıkarabilir ve orta büyüklükte bir akım meydana gelir. Yüksek sıcaklıklarda, dar aralıktan ısısal uyarımlar daha yüksek olasılıklı olduğundan, yarı-iletkenlerin iletkenliği, sıcaklığa sıkıca bağlıdır ve sıcaklık ile hızlı bir şekilde artar. Bu durum, metalin iletkenliği ile keskin bir zıtlık gösterir. Çünkü iletkenlik, sıcaklıkla yavaş bir şekilde azalır [13].

Tabiatta basit element halinde buldukları gibi laboratuarda bileşik eleman halinde de elde edilebilirler.



Şekil 2.1 : İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri  
 (a) İletken, (b) Yarı iletken, (c) Yalıtkan

Yarı iletkenler, kristal yapıya sahiptirler. Yani, atomları kübik kafes sistemi denilen belli bir düzende sıralanmıştır. Bu tür yarı iletkenlerin, yukarıda belirtildiği gibi ısı, ışık etkisi ve gerilim uygulanması ile belirli oranda iletken hale geçirildiği gibi, içlerine bazı özel maddeler katılarak da iletkenlikleri arttırılmaktadır. Katkı maddeleriyle iletkenlikleri arttırılan yarı iletkenlerin, elektronikte ayrı bir yeri vardır [14]. Tablo 2.1 'de yarıiletkenler ve kullanım yerleri gösterilmektedir.



Tablo 2.1: Elektronikte kullanılan yarı iletkenler ve kullanılma yerleri

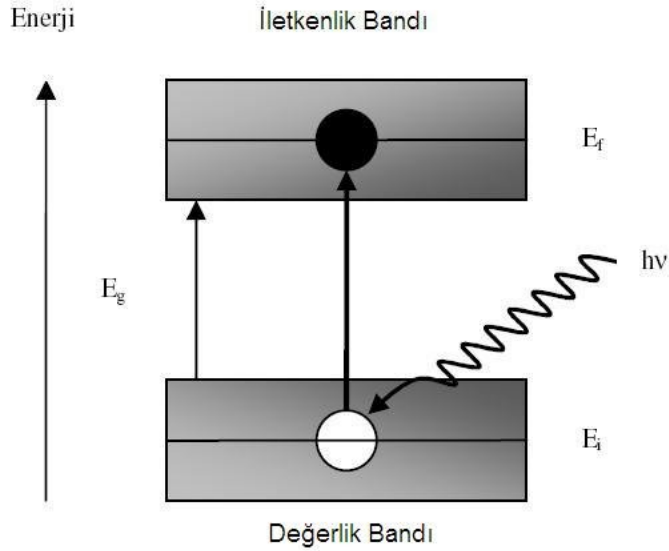
ADI	KULLANILMA YERİ
Germanyum (Ge) (Basit eleman)	Diyot, transistör, entegre, devre
Silikon (Si) (Basit eleman)	Diyot, transistör, entegre, devre
Selenyum (Se) (Basit eleman)	Diyot
Bakır oksit (kuproksit) (CuO) (Bileşik eleman)	Diyot
Galliyum Arsenid (Ga, As) (Bileşik eleman)	Tünel diyot, lazer, fotodiyot, led
İndiyum Fosfor (In, P) (Bileşik eleman)	Diyot, transistör
Kurşun Sülfür (Pb, S) (Bileşik eleman)	Güneş pili (Fotosel)

## 2.2 Yarı İletkenlerde Enerji Bandı

Bir maddeyi elektriksel bakımdan iletken hale getirebilmek için, dışarıdan bir enerji uygulanması gerekir. İletkenlik bandı, değerlik bandından kopan ve akım taşıyabilecek durumda olan elektronların bulunduğu banttır. Maddeler, elektronlarının bu banda geçmesiyle iletken hale gelirler. Değerlik bandı ise, yasak enerji aralığının altında kalan ve elektronlarla dolu olan banttır. Herhangi bir atomun değerlik bandındaki elektronlarının yörüngesinden koparak, iletkenlik bandına geçmesi için, bu iki bant arasındaki yasak enerji aralığını geçmesi gerekir [15]. Yasak enerji aralığı, elektron içermeyen ve değerlik bandındaki elektronların iletkenlik bandına geçmesini zorlaştıran enerji aralığına denir.

Maddelerin elektriksel iletkenliği, atomlarının enerji seviyelerine bağlıdır. Her maddenin içinde bulunan elektronların serbest hale geçmesi için, o maddeye

dışarıdan farklı enerji seviyeleri uygulamak gereklidir. Saf bir yarı iletken maddede iletkenlik, elektronların bir banttın diğerine geçmesiyle meydana gelir. Yani, bir atomun son yörüngesinde bulunan değerlik elektronunun serbest duruma geçmesi, o maddenin iletkenlik kazanması anlamına gelir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, dışarıdan enerji (ısı, ışık vb.) alan bir elektron bir üst banda (tabakaya) yükselir. Orada akım taşıyıcı olarak görev yapmaya başlar. Elektron yerinden çıktığı zaman arkasında bir boşluk (hole) bırakır. Bir dış elektrik veya manyetik alan uygulandığında, bu boşluklar pozitif yük gibi davranırlar. Bir yarı iletkendeki elektrik akımı, iletkenlik bandındaki elektronların hareketi ile bu elektronların değerlik bandındaki boşluklarının hareketlerinin toplamı olarak kabul edilir.



Şekil 2.2 : Üst ve alt bantlardaki enerji durumları

Saflık derecesi yüksek bir yarı iletkende, mutlak sıfır sıcaklığında (0 Kelvin), değerlik bandındaki tüm yörüngeler dolu ve iletkenlik bandındaki tüm yörüngeler boş olduğundan, öz iletkenlik sıfırdır. iletkenlik bandı değerlik bandından  $E_g$  kadar bir enerji ile ayrılmıştır. Yarı iletkenlerde, bu  $E_g$  enerji aralığı  $1,0 \leq E_g \leq 3,5$  arasındadır [16].

Sıcaklık arttırıldığında elektronlar ısısal uyarma yoluyla değerlik bandına geçerek hareketlilik kazanırlar. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar hem de bu

elektronların değerlik bandında bıraktığı boşluklar, elektrik iletkenliğine katılırlar. Bant aralığının sıcaklıkla arasındaki ilişki çok genel bir ifadeyle (2.1) eşitliğinde belirtilmiştir [17].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)} \quad (2.1)$$

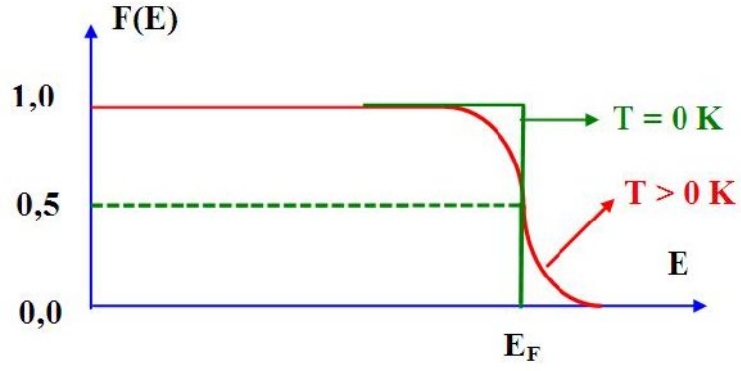
Eşitlikte,  $\alpha$  ve  $\beta$  yarı iletkenlere göre değişen katsayılardır. İletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu, bant aralığının sıcaklığa göre değişen parametresi  $E_g / k_B T$  ile belirlenir. Bu oran arttıkça taşıyıcı yoğunluğu azalacaktır [17].

Eğer iletkenlik elektronları ve boşlukları (hole), elektronların ısı enerjisinden enerji olarak yasak enerji aralığını aşmaları şeklinde yaratılıyorsa, bu yarıiletkenine asal yarıiletken denir . Bu tip yarıiletkenlerde elektron sayısı boşluk sayısına eşittir.

Bir asal yarıiletkende, birim hacimdeki elektron sayısını, başka bir deyişle elektron yoğunluğunu (konsantrasyonunu) hesaplayabilmek için, değerlik bandındaki  $g_v$  ve iletkenlik bandındaki  $g_c$  seviye yoğunluğu fonksiyonlarının hesaplanması ve bunların uygun birer seviye işgal olasılıkları ile çarpılması gerekir. Elektronların bir seviyeyi işgal etme olasılığını veren bağıntı Fermi fonksiyonu olarak bilinir ve;

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] + 1} \quad (2.2)$$

denklemleri ile tanımlanır. Burada,  $E$ , ele alınan seviyenin enerjisi,  $E_F$ , Fermi enerjisi adı verilen bir enerji,  $k$ , Boltzmann sabiti,  $T$ , mutlak sıcaklık cinsinden sıcaklıktır.  $T=0$  K'de  $E \rightarrow E_F$  oluncaya kadar  $f(E)=1$ ,  $E > E_F$  de ise  $f(E)=0$ 'dır.  $T > 0$  için  $E_F$ 'nin üzerindeki durumların sonlu olma olasılığı ve  $E_F$ 'nin altındaki enerji durumlarının sonlu boş olma olasılığı vardır.  $f(E)$ 'nin,  $T$  sıcaklığında,  $E$  ile değişimi Şekil 2.3'deki gibidir.



Şekil 2.3 : Fermi fonksiyonunun belli bir T sıcaklığında elektron enerjisi ile değişimi

### 2.2.1 Elektronlar ve pozitif boşluklar

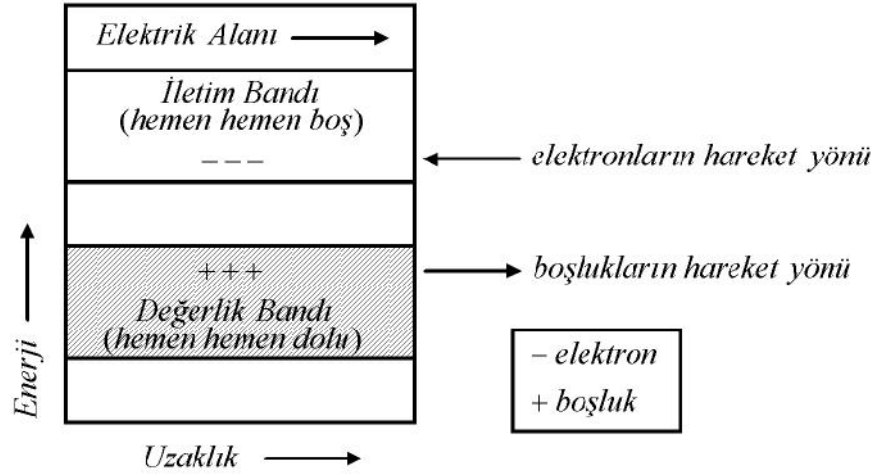
Bir elektron değerlik bandından iletim bandına geçerse, geride boş bir elektron yeri bırakır. Bir elektronunun, değerlik bandında boş bıraktığı yere bir pozitif boşluk (oyuk, hole) denir. Bu isim normal olarak, dolu olması gereken bir bantta bir elektronunun yokluğunu ifade eder. Bir kristalde meydana gelen bazı olaylar, değerlik bandından bir elektronunun eksilmiş olması ile açıklanabilir. Yani, pozitif boşluklar, kristalde meydana gelen bu olayların açıklanması için kullanılmaktadır.

Kolaylık amacıyla pozitif boşluklar, elektronların iletim bandındaki aktif rollerine benzer şekilde, değerlik bandında bulunan aktif tanecikler olarak kabul edilir. Bu kabul, yarı iletkenlerdeki iletimin, sadece iletim bandındaki elektronlarla değil, aynı zamanda değerlik bandındaki boşluklarla da ilgili olduğunu gösterir.

Bir kristalin içindeki elektronların özellikleri, serbest elektronlardan farklıdır. Kristal içindeki bir elektrona, yakın atomların çekirdekleri ile diğer elektronların çekme ve itme kuvvetlerinin etkileri vardır [18]. Bundan başka, iletim bandındaki bir elektron ve değerlik bandındaki bir elektron farklı şartlar altında bulunurlar. Bu sebeple bir deliğin gösterdiği özellikler (kütle, hareket yeteneği vb.), iletim bandındaki bir elektronun özellikleriyle aynı değildir.

$0^\circ \text{ K}$  'de, yarıiletken kristalde hiç ısı enerjisi bulunmadığı için değerlik bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boştur. Enerji verildiğinde ise, Şek. 2.4'de görüldüğü

gibi, elektronlar, değerlik bandında pozitif delikler bırakarak yasak bölgeyi atlayıp iletim bandına geçmektedirler.



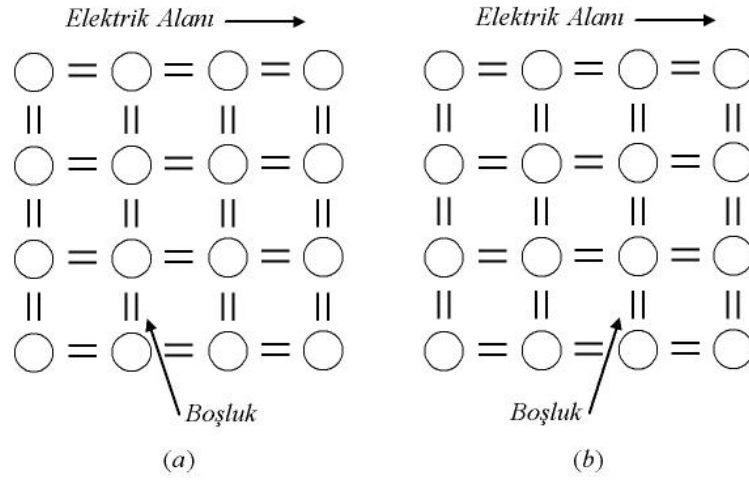
Şekil 2.4 : Elektronlar ve boşluklarla elektrik iletimi

Kristale, Şekil 2.4'deki gibi bir E elektrik alanı uygulandığında, iletim bandındaki serbest elektronlar elektrik alana zıt yönde hareket ederler ve bir elektrik akımı oluştururlar.

Değerlik bandındaki bütün enerji seviyeleri dolu olmadığı için, yani boşluklar bulunduğu için, komşu elektronlar, elektrik alanının etkisi altında hareket ederek bu boşlukları doldururlar. Bu elektronlar, aynı enerji bandında hareket ettiklerinden, bu geçiş için çok küçük bir enerjiye ihtiyaç duyarlar. Eğer tüm enerji seviyeleri dolu olsaydı, elektronların hareket edebilmeleri için mevcut kuvvetli bağların kopması gerekeceğinden, bu bantta bir elektriksel iletimin meydana gelmesi mümkün olmazdı.

Şekil 2.5'de basitleştirilmiş iki boyutlu bir kristal şeması üzerinde bir pozitif deliğin hareketi gösterilmiştir. Şekil 2.5.a'da, verilen yönde uygulanan elektrik alan, bir elektronu, bu deliğe doğru hareket ettirmektedir. Şekil 2.5.b'de ise, bu hareket tamamlandıktan sonra ki durum görülmektedir. Pozitif delik, sola doğru hareket etmiş ve bu, bir akım oluşturmuştur. Pozitif delik akımı sadece, kovalent bağların bulunduğu değerlik bandında meydana gelir. Bu, iletim bandına geçmiş

elektronların, elektrik alan etkisi altında sürüklenmesinin sonucudur. Ayrıca iletim bandında meydana gelen bir elektron akımı da bulunmaktadır.



Şekil 2.5 : Pozitif bir deliğin elektrik alanı içinde hareketi

Bir yarı iletkende oluşan bu iki akımı ayırt etmek için, iletim bandındaki akıma elektron akımı, değerlik bandındaki akıma ise boşluk akımı denir. Ama sonuç olarak her iki durumda da, akımı oluşturanlar elektronlardır [19].

### 2.2.2 Saf yarı iletkenler

Katkısız yarı iletkenler, elektrik iletimleri kendine ait iletim özellikleriyle belirlenen saf yarı iletkenlerdir. Saf silisyum ve germanyum bu tür iletkenlerdir. IVA grubunda bulunan bu elementler yüksek yönlendirilmişlikteki ortaklaşım bağlarıyla kübik elmas yapısındadır. Bu yapıda her bir silisyum ve germanyum atomu dört değerlik elektronunu verir.

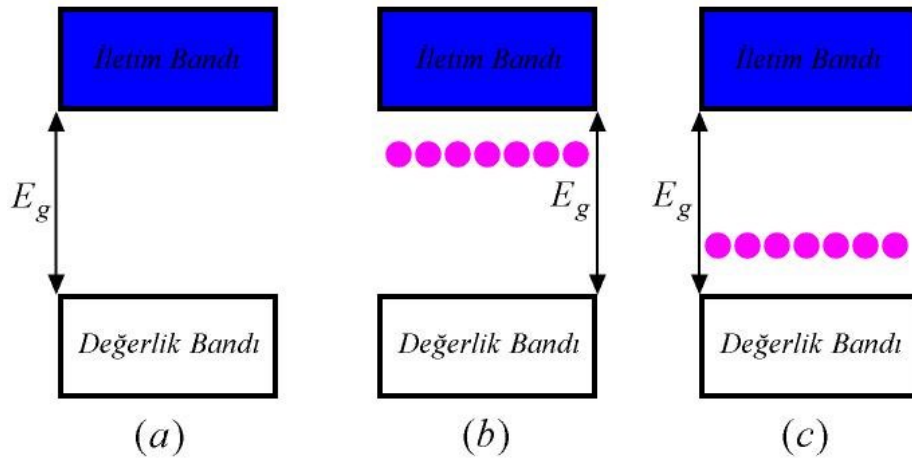
Tüm yarı iletkenler, son yörüngelerindeki elektron sayısını 8'e çıkarma çabasıdadırlar. Bu nedenle, saf bir germanyum maddesinde komşu atomlar son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortak kullanırlar. Atomlar arasındaki bu kovalent bağ, germanyuma kristallik özelliği kazandırır.

Silisyum maddesi de özellik olarak, germanyumla hemen hemen aynıdır. Fakat yarı iletkenli elektronik devre elemanlarında, daha çok silisyum kullanılır. Katkısız yarı

iletkenlerde, değerlik ve iletim bantları arasında 0.7 ile 1.1 eV arasında değişen, nispeten küçük bir enerji aralığı bulunur. Katkısız yarı iletkenler, katkı atomlarıyla katkılanarak katkılı yarı iletkenler haline getirildiklerinde elektrik iletimin sağlamak için gerekli enerji büyük çapta azalır.

### 2.2.3 Katkılı yarı iletkenler

Yarıiletkenlere safsızlıklar katılırsa, dirençleri değişir. Şekil 2.6'da saf, n-tipi, p-tipi yarı iletkenlerin enerji seviyeleri gösterilmektedir. Safsızlıkları katma işlemine aşılama denir. Aşılama işlemi malzeme yapımında ve farklı iletkenlik bölgelerine sahip yarıiletkenleri imal etmede önemlidir.



Şekil 2.6 : (a) Saf, (b) n-tipi, (c) p-tipi yarı iletkenlerin enerji düzeyleri

Katkılı yarı iletkenlerde, çözünen katkı atomları, çözen atom kafesinden farklı değerliğe sahiptir. Bu yarı iletkenlere katılan katkı atomlarının derişimi, çoğunlukla 100-1000 tane/milyon (ppm) arasındadır.

Katkılı yarı iletkenler, n-tipi ve p-tipi olmak üzere iki türdür. p ve n-tipi yarı iletkenler germanyum ya da silisyuma belli oranlarda yabancı madde katılmasıyla oluşturulmaktadır. Son yörüngesinde (değerlik yörüngesinde) 3 elektron bulunduran maddeler kullanıldığında p-tipi bir yarı iletken oluşurken, 5 elektron bulunduran maddeler kullanıldığında ise n-tipi yarı iletken elde edilmektedir. Tablo 2.2'de n tipi ve p tipi kristallerin yapımında kullanılan elementler gösterilmektedir.

Tablo 2.2 : n ve p-tipi kristallerin yapımında kullanılan elementler

Atom numarası	Eleman adı	Sembolü	Yörüngedeki elektron sayısı				
			K	L	M	N	O
13	Alüminyum	Al	2	8	3		
14	Silikon	Si	2	8	4		
15	Fosfor	P	2	8	5		
31	Galliyum	Ga	2	8	18	3	
32	Germanyum	Ge	2	8	18	4	
33	Arsenik	As	2	8	18	5	
49	İndiyum	In	2	8	18	18	3
51	Antimovan	Sb	2	8	18	18	5

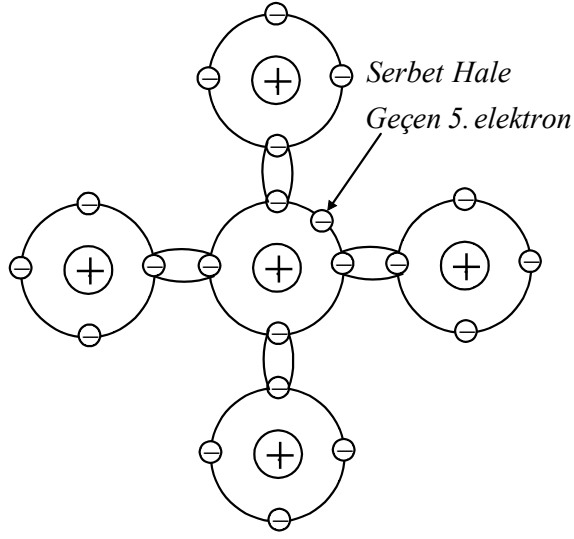
### 2.2.3.1 n-tipi yarı iletkenler

Son yörüngesinde 4 elektron bulunduran silisyum yada germanyumun içine (yaklaşık olarak 100 milyonda 1 oranında), son yörüngesinde 5 elektron bulunduran arsenik (yada fosfor, antimuan) maddesi karıştırılırsa, arseniğin 4 elektronu komşu elektronlarla kovalent bağ yapar. Bir elektron ise boşta kalır. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi serbest hale geçen beşinci arsenik elektronu, kristal yapıdaki madde içinde dolaşır. İşte elektron yönünden zengin olan bu karışıma n-tipi yarı iletken denir.

Kristal yapı içine katılan 5 elektronlu madde, bir elektronunu yitirdiği için elektriksel olarak pozitif (+) yüklü iyon duruma geçer. Bu elektriksel durum, basit olarak gösterilirken, çekirdek (+) yüklü, serbest halde dolaşan elektronlar ise (-) yüklü olarak ifade edilir.

n-tipi yarı iletkenin oluşumunda kullanılan maddeler, elektron çoğalmasına neden olduklarından, bunlara verici (donör) adı verilir. n-tipi yarı iletken haline gelmiş olan maddenin serbest hale geçmiş elektronları çok olduğu için, bunlara çoğunluk taşıyıcılar denir. Yani, n-tipi maddede elektrik akımının taşınması işinde, çoğunluk olan elektronlar görev yapar.



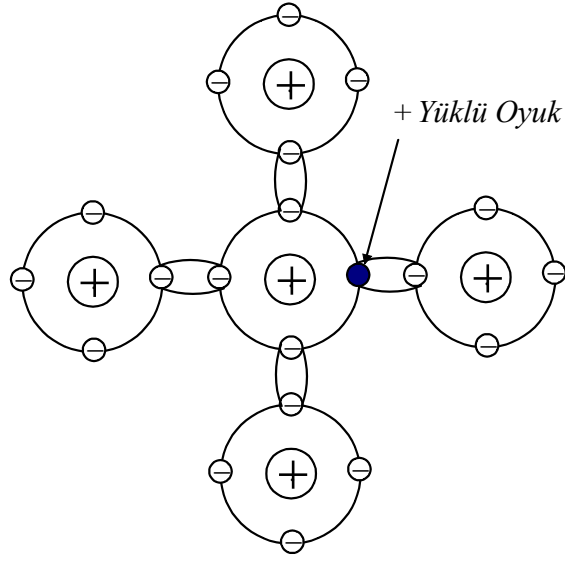


Şekil 2.7 : n-tipi yarı iletkenin oluşumu

### 2.2.3.2 p-tipi yarı iletkenler

Son yörüngesinde 4 elektronu bulunan silisyum yada germanyumun içine (yaklaşık 100 milyonda 1 oranında), son yörüngesinde üç elektron bulunan indiyum (yada galyum, bor, alüminyum) karıştırılırsa, indiyumun üç elektronu komşu elektronlarla kovalent bağ yapar. Şekil 2.8’de görüldüğü gibi silisyum yada germanyumun elektronlarından birisi ise bağ yapacak indiyum elektronu bulamaz ve dışarıdan elektron kapmak ister. İşte elektron yönünden fakir olan bu karışım, elektriksel olarak pozitif yüklü iyon kabul edilir. Elektronu ihtiyaç olan yer bir oyuk (hole, delik, boşluk) ile ifade edilir ve bu, pozitif yüklü kabul edilir. Çünkü oyuk, her an elektron çekmeye uygun durumdadır. Oyuk yönünden zengin olan bu tip karışıma da p tipi madde denir.

p-tipi maddenin durumu basitçe gösterileceği zaman, çekirdek eksi (-) yüklü, oyuklar ise artı (+) yüklü olarak ifade edilir. p-tipi yarı iletkenin oluşumunda kullanılan maddeler (indiyum, galyum, bor) elektron azalmasına neden olduklarından, bunlara alıcı (akseptör) adı verilir.



Şekil 2.8 : p-tipi yarı iletkenin oluşumu

### 2.3 Yarı İletkenlerde Elektriksel İletkenlik

R dirençli bir cismin uçları arasında V voltajı uygulanmış ise, o dirençten geçen akım I kadar olur. Bu, bize Ohm yasasını vermektedir.

$$V = I.R \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte yer alan R, maddenin bir özelliği olarak kullanılmaz. Çünkü R, maddenin geometrisine de bağlıdır. Bu yüzden, elimizdeki bir maddenin geometrisine bağlı olmayan ve onun bir özelliği olan özdirenci kullanırız. Direnç ile özdirenç arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmiştir;

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.4)$$

Burada  $\rho$ ; (Ohm.m) maddenin özdirenci, l; (m) R direncinin voltaj uygulanan uçları arasındaki uzaklık, A; ( $m^2$ ) maddenin akıma dik yöndeki kesit alanıdır. Eşitlik 2.4 eşitlik 2.3'de yerine koyulup bazı düzenlemeler yapıldığında;

$$\frac{V}{l} = \frac{I}{A} \rho \quad (2.5)$$

ifadesi elde edilir. Eşitliğin sol tarafı elektrik alan; sağ taraftaki ilk kesirli terim de

akım yoğunluğu demektir. Buna göre eşitlik yazıldığında;

$$\varepsilon = J\rho \quad (2.6)$$

elde edilir ve bu Ohm yasasının başka bir formudur. Burada  $\rho$  'nun tersi yani öz direncin tersi iletkenliktir. İletkenlik,  $\sigma$  ile gösterilir. Birimi  $(\text{ohm.m})^{-1}$  'dir.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.7)$$

Buna göre Ohm yasası;

$$J = \sigma\varepsilon \quad (2.8)$$

olarak ifade edilebilir.

Bir bantta hareket etme imkanına sahip yüklü parçacıklar (serbest elektronlar), katının sınırları içerisinde de hareket ederler ve bu hareketlerinde sahip oldukları hız, oldukça yüksektir ( $1 \times 10^6$  m/s). Ama çeşitli çarpışmalarla karşı karşıya kalacakları için, bu hızla, çarpışmalar arası geçen süre kadar yol alırlar. Her çarpışma sonunda hızlarının yönü değişmektedir. Bu durum, bütün serbest elektronlar için değerlendirildiğinde, elektronların hızlarının vektörel toplamının sıfır olduğu bulunur. Böyle bir katının uçları arasına voltaj uygulandığında, katıda oluşan elektrik alandan dolayı, serbest elektronların tamamı elektrik alana zıt yönde bir kuvvetin etkisiyle hareket ederler. Bunun sonucu olarak, bu serbest elektronların tamamı belirtilen yönde bir hızda sürüklenmeye başlar. Bu sürüklenmeden dolayı elektronların sahip oldukları hıza sürüklenme hızı denir. Bu , oldukça düşük bir hızdır ( $1 \times 10^{-4}$  m/s).

Elektriksel kuvvet etkisiyle hareket eden  $q$  yüklü ve  $m$  kütleli bir parçacığın hareket denklemi;

$$ma = q\varepsilon \quad (2.9)$$

dir. İvme, hızın zamana göre türevi olarak yazılırsa;

$$\frac{dv}{dt} = \frac{q}{m} \varepsilon \quad (2.10)$$

şeklinde diferansiyel bir denklem elde edilir. Bu denklemin çözüldüğünde (2.11) eşitliği elde edilir.

$$v = \frac{q}{m} \varepsilon t + v_0 \quad (2.11)$$

$v_0$ , parçacığın ilk hızıdır ve sıfır olarak kabul edilebilir. Parçacığın  $t = 2\tau$  süre sonra bir çarpışma yaptığı düşünülürse (2.11) denklemi;

$$v = \frac{q}{m} 2\tau \varepsilon \quad (2.12)$$

şekline dönüşür. Bu parçacığın ortalama hızı, ilk ve son hızın toplamının yarısıdır. Aynı zamanda bu hıza sürüklenme hızı denir. Sürüklenme hızı  $v_s$ ;

$$v_s = \frac{q}{m} \tau \varepsilon \quad (2.13)$$

dir. Aşağıdaki akım yoğunluğu ifadesinde;

$$J = nqv_s \quad (2.14)$$

(2.13) denklemi yerine koyulursa;

$$J = \frac{nq^2\tau}{m} \varepsilon \quad (2.15)$$

elde edilir. Burada  $n$  katıdaki serbest taşıyıcı yoğunluğudur, yani birim hacimdeki serbest taşıyıcı sayısıdır. Bu eşitliği, eşitlik (2.8) ile kıyasladığımızda iletkenliğin;

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m} \quad (2.16)$$

olduğu görülür. Bu ifade de, katıların elektriksel iletkenliğini açıklayan çok önemli bir ifadedir.

Burada;

$n$ ; katı içerisindeki yüklü parçacıkların yoğunluğudur.

$q^2$ ; yükün karesidir.  $q^2$ , yükün işaretine göre iletkenliğin farklılık göstermediğini belirttiği için önemlidir.

$\tau$ ; çarpışmalar arasında geçen süredir. Eşitlikten görüldüğü gibi, çarpışmalar arasındaki süre ne kadar büyük olursa, iletkenlik de o kadar büyük olur (Bu, süper iletkenlerde sonsuz değere ulaşmaktadır). Yani, bir taşıyıcı bir çarpışma yapmadan ne kadar uzak mesafeye gidebilirse, iletkenlik, o kadar büyük olur. Katının yapısındaki yabancı atomların varlığı, atomların yerlerinden kopmuş olmaları, katıdaki bozukluklar ve kusurların bulunması  $\tau$ 'yu küçülten etkenlerdir. Bunların dışında katıdaki atomlar, birbirleriyle uyumlu bir titreşim yaparlar. Bu uyumlu titreşim, dalga karakterinin olması ve bir parçacık gibi davranması sonucu, serbest parçacıklarla çarpışma yapar. Katılarda bu özellikteki uyumlu titreşimlere fonon denir. Fononların yoğunluğu sıcaklıkla artış gösterir. Fonon yoğunluğunun artmasıyla çarpışma sıklıklaştığından,  $\tau$ 'da önemli ölçüde küçülür. Her çeşit katı için bu etki geçerlidir.

$m$ ; serbest yüklü parçacığın kütlesidir. Bilindiği gibi elektronun kütlesi  $m = 9,1 \times 10^{-31}$  kg'dir. Bir katı içerisindeki elektronun kütlesi bu değerden farklı olabilmektedir. Katıya bağlı olarak, bir elektronun  $m$  kütlesinin birkaç katı olabileceği gibi, yüzde biri kadar da olabilmektedir. Hatta, aynı katıda elektronun bir yöndeki hareketiyle sahip olduğu kütle, farklı bir yöndeki hareketinden dolayı sahip olduğu kütleden farklı olabilmektedir. Bu bakımdan  $m$  kütlesi yerine etkin kütle  $m^*$  kullanmak daha doğru olur.

## 2.4 Yarı İletkenlerde Optik Soğurma

Bir yarı iletken üzerine, dalga boyu bilinen fotonlar gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik,

yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir [21]. Soğurma bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır [22]. Bu enerji kaybı materyalin atomları tarafından kullanılır. Enerjisi, bant aralığı değerinden daha büyük olan fotonlar ( $h\nu > E_g$ ) soğurulurlar; enerjileri bant aralığından küçük olanlar ( $h\nu < E_g$ ) ise, soğurulmadan geçerler.

t kalınlığında herhangi bir materyal, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde, soğurma;

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2.17)$$

eşitliği ile verilir. Burada,  $I_0$ ; malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddetini,  $I$ ; t kalınlığındaki materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini ve  $\alpha$ ; soğurma katsayısını ifade etmektedir.  $\alpha$ ,

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (2.18)$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (2.19)$$

eşitlikleri ile bulunur. A soğurganlık olup, soğurma katsayısı  $\alpha$ , elektromanyetik dalganın dalga boyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir [23].

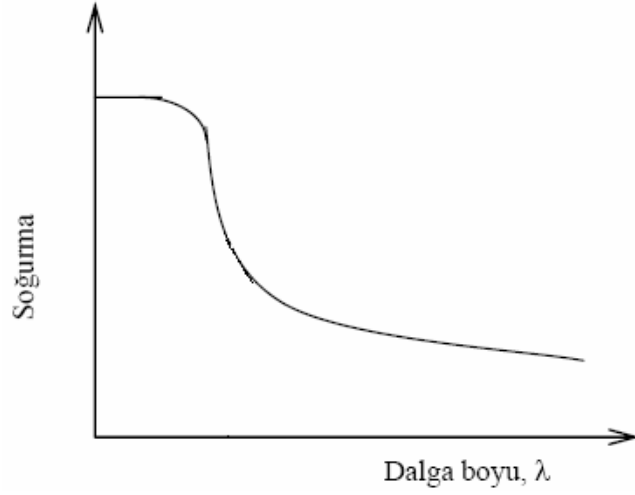
$\alpha$ 'nın dalga boyuna bağlı eğrisinde  $E_g$ 'den daha büyük enerjili fotonların soğurması ele alınır. Foton enerjisi ve dalga boyu arasındaki ilişki,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.20)$$

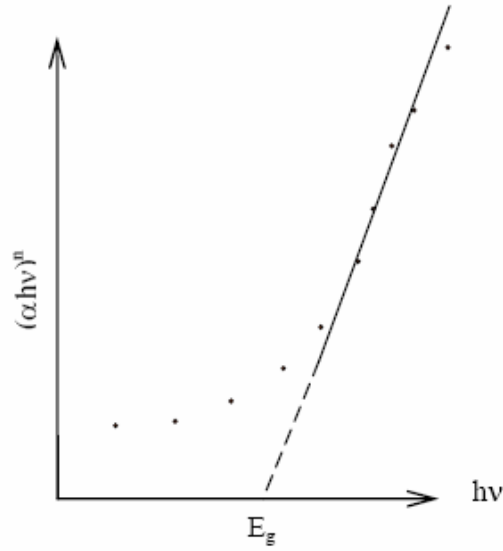
dır.

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından biri de yasak enerji aralığının belirlenebilmesidir. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumunun ölçülmesiyle bulunur. Bir yarıiletkendeki temel soğurma spektrumu

Şekil 2.9’da gösterilmektedir [23]. Temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği ile yasak enerji aralığı hesaplanabilir.  $hv$  burada foton enerjisidir. Şekil 2.10’da  $(\alpha hv)^n \sim hv$  değişim grafiği gösterilmiştir [23]. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun,  $hv$  eksenini  $(\alpha hv)^2 = 0$ ’da kestiği noktanın enerji değeri yarı iletkenin yasak enerji aralığını vermektedir [24].



Şekil 2.9 : Bir yarıiletkendeki temel soğurma spektrumu [23].



Şekil 2.10 :  $(\alpha hv)^n \sim hv$  değişim grafiği [23].

Temel soğurma bölgesinde, direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki çeşit bant geçişi gözlenir [15]. Direk bant geçişinde  $\alpha$  ve gelen fotonun enerjisi  $hv$  ile  $E_g$  arasındaki ilişki;

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{n/2} \quad (2.21)$$

ifadesi ile verilir. Burada A sınır genişliği parametresi, n ise elektron geçişine bağlı sabit bir değeri temsil eder [24].

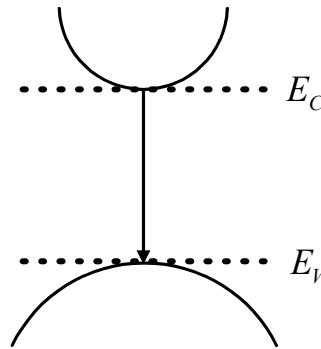
#### 2.4.1 Doğrudan (direkt) bant geçişi

Direkt bant yapılı yarıiletkenlerde, iletkenlik bant kenarının en alt noktası ile değerlik bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında  $k = 0$  değerinde bulunmaktadır [25]. Direkt bant geçişinde, değerlik bandındaki bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu soğurur ve iletkenlik bandına geçer. Bu geçişten sonra, değerlik bandında, elektronun hareketinden kaynaklanan bir boşluk oluşur. Geçiş sırasında elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve  $k=0$ 'da momentumu korunur. Bu durumda, bu geçiş için momentum korunumu ve enerji korunumu;

$$\hbar\vec{k}_e + \hbar\vec{k}_h = 0 \quad (2.22)$$

$$\frac{hc}{\lambda} = E_e - E_\lambda \geq E_g \quad (2.23)$$

olur. Burada  $k_e$ , elektrona,  $k_h$  ise deliğe eşlik eden dalga vektörleridir.  $E_e$ , elektron için,  $E_\lambda$  da delik için, iletkenlik ve değerlik bantlarında herhangi bir konumdaki enerjiler, ve  $\hbar=h/2\pi$ 'dir ( $h$ :Planck sabiti). İletim bandından değerlik bandına direkt bant geçişi Şekil 2.11'de gösterilmektedir. Burada  $E_c$ , iletim bandı,  $E_v$  ise değerlik bandı enerji seviyeleridir.



Şekil 2.11 : Bir yarıiletkende doğrudan (direkt) bant geçişi



## 2.4.2 Dolaylı (indirekt) bant geçişi

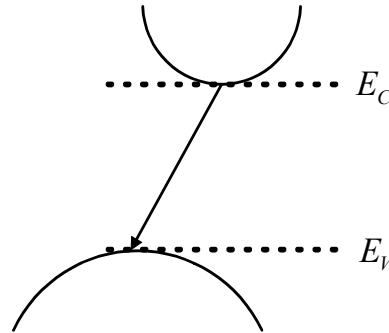
Dolaylı (indirekt) bant geçişinde, iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu, enerji-momentum uzayında aynı  $\vec{k}$  değerlerine sahip olmadığı için, elektron değerlik bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan (direkt) geçiş yapamaz. Değerlik bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fotonun soğurulması ve ardından da bir fononun salınması veya saçılması gerekir. Foton, elektronun iletim bandına geçebilmesi için yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar yada bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon bu geçişte momentum korunumu için gerekli momentumu sağlar. Bu durumda momentum korunumu;

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_c \pm \hbar\vec{k}_{fn} = 0 \quad (2.24)$$

bağıntısı ile verilir [13]. Bu eşitlikte,  $\vec{k}$  fotona eşlik eden dalga vektörü,  $\vec{k}_{fn}$  fonona eşlik eden dalga vektörü,  $\vec{k}_c$  ise, momentum uzayında değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır [26]. Denklemdaki (+) işareti, fonon oluşumunu, (-) işareti ise, fonon soğurulmasını ifade etmektedir. Dolaylı geçişte, enerji v frekansına sahip bir foton için enerji korunumu;

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (2.25)$$

eşitliği ile verilir. Burada,  $h\nu_{fn}$ , fononun enerjisi,  $E_g$  ise yarıiletken malzemeye ait yasak enerji aralığıdır. Eşitlik (2.24)'de olduğu gibi (+) işareti, fonon oluşumunu ve (-) işareti de fonon soğurulmasını göstermektedir [27, 28]. Şekil 2.12'de dolaylı bant geçişi gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Bir yarı iletkende dolaylı (indirekt) bant geçişi.

### 3. BÖLÜM İNCE FİLMLER ve KAPLAMA TEKNİKLERİ

#### 3.1 İnce Filmler

İnce filmler, kalınlığı 1  $\mu\text{m}$ ' den az olan, altlık olarak katı bir malzeme üzerine atomik, moleküler yada iyonik türlerin yoğunlaştırılmasının kontrol edilerek hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal yada elektrokimyasal reaksiyonlarla oluşturulan, metal oksit filmler olarak tanımlanabilirler. Boyutları, diğer malzemelere oranla daha küçük olduğu için, elektronik devre tasarımında büyük kolaylık sağlarlar.

Kalınlığı 1 ile 10  $\mu\text{m}$  arasında değişen kalınlılardaki filmler için yapı ve işlem teknolojisi, çok sayıdaki üretim alanı için önemlidir. Bu üretim alanları, ısıya dayanıklı malzeme kaplama işlemleri ve korumalı giyimler, malzemelerin ömür süresinin artırılması, atmosfer basıncına ve ısıya karşı malzemelerin korunması, güneş pilleri, optik ve elektronik devreler, bilgisayarlarda hafıza bölümleri gibi alanlardır [29].

Son altmış yılda ince film uygulamaları hız kazanmış ve elektronik endüstrisinin her alanına yayılmıştır. İnce filmlerdeki elektrik alan şiddeti, düşük potansiyel farklarında bile yüksek değerlere ulaştığı için, transistörler için gerekli olan elektrik alan şiddeti çok düşük potansiyelerde sağlanabilmektedir.

İnce filmlerin yeterli ölçüde tanımlanabilmesi için mikroskobik film özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Elementlerin kompozisyonu ve kimyasal bağlanma durumu, stokiometri, topografi, yüzey pürüzlülüğü, kristal ve amorf yapıdaki ara yüzeyler ve kristal yapı gibi faktörler ince film özelliklerine doğrudan etki etmektedir [30].

İnce filmler, yapısal mükemmellik derecelerinin azalmasına bağlı olarak üç ana gruba ayrılırlar.

Bunlar;

1. Tek katlı (homoepitaksiyel) olarak adlandırılan aynı materyalin tek kristal tabanı üzerine çöktürülen tek kristal filmler.
2. Çok katlı (heteroepitaksiyel) olarak adlandırılan farklı materyalin tek kristali üzerine büyütülen tek kristal filmler.
3. Cam, kuartz gibi amorf tabanların üzerine çöktürülen polikristal filmlerdir.

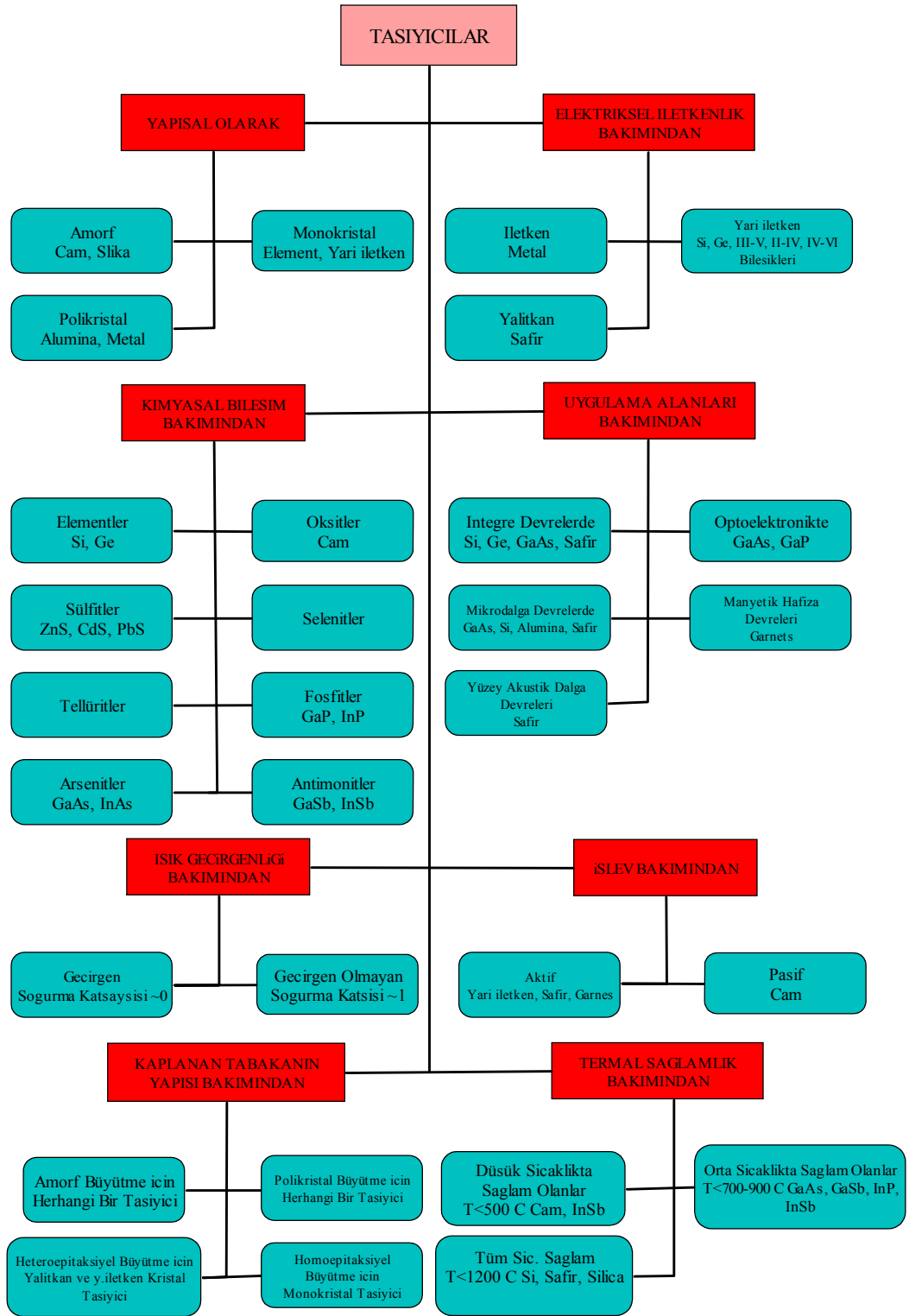
Polikristal filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerinde büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken fotodedektörler, diyotlar gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir [17].

İnce filmlerin kullanımının bir çok avantajı olduğu gibi bazı dezavantajları da vardır. İnce filmlerin ara yüzey hacminin toplam film hacmine oranı, diğer malzemelere göre çok büyük olduğundan, filmlerin elektrik ve optik özellikleri ara yüzey oluşturma işleminden çok etkilenmekte ve bu olay aygıtın verimini düşürmektedir.

### **3.2 Taşıyıcılar**

Taşıyıcılar, filmin kaplandığı dilim yada yaprak şeklinde malzemelerdir. Filmlerin dayanıklılığı, üzerlerine kaplandıkları taşıyıcılara da bağlıdır. Bu nedenle taşıyıcı yüzeylerin dayanıklı olması gerekir. Ayrıca, bu yüzeylerin üzerlerine kaplandıkları film dışındaki malzemelerle etkileşmemeleri istenir.

Son yıllardaki çalışmalarda esnek taşıyıcılar üzerine yapılan çalışmalar da dikkat çekmektedir. İnce film kaplamada kullanılan taşıyıcıların sınıflandırılması Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Taşıyıcıların sınıflandırılması

Tüm taşıyıcılarda aranan ortak özellikler kısaca aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. En az sayıda yüzey kusuru olması.
2. Isısal genleşme katsayısı film ile uyumlu olması.
3. Filme oranla daha küçük örgü sabitine sahip olması.
4. Kimyasal, ısısal ve mekanik açıdan dayanıklı olması.

### **3.3 İnce Film Depolama Yöntemleri**

Günümüzde birçok ince film kaplama tekniği kullanılmaktadır. Nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen kalınlık bölgesindeki katmanları oluşturmak için gerekli yöntemlere bakıldığında, bu teknikler sınıflandırılabilir. Genel olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılırlar. Fiziksel buhar biriktirme, elektron bombardımanı ile buharlaştırma ve katodik ark tekniği fiziksel tekniklere, kimyasal buhar biriktirme, plazma çoğaltmalı kimyasal buhar biriktirme, lazer geliştirmeli kimyasal buhar biriktirme ve kimyasal çözelti biriktirme (örneğin sol-jel) teknikleri de kimyasal tekniklere örnektirler. Bunlara ek olarak, plazma yardımcı işlemlerden oluşan, hem fiziksel hem de kimyasal işlemleri içeren yöntemler de bulunmaktadır. Sıçratma yöntemi, buna örnek olarak verilebilir. Genelde iki tür sıçratma yöntemi kullanılır. Bunlar; hedef sıçratma ve RF magnetron sıçratma yöntemleridir.

#### **3.3.1 Fiziksel olarak buhar biriktirme yöntemi (PVD)**

Bu yöntemle yapılan kaplamalarda, malzemenin termal ısıtma veya yüksek enerjili elektron ya da iyon kullanılarak film üzerine birikimi sağlanır. Malzeme, buharlaştırılıp altlık üzerinde biriktirilir. Vakum altında stabilizesini koruyabilen her türlü malzemenin biriktirmesi, bu yöntemle yapılabilmektedir.

Fiziksel olarak buhar biriktirme yöntemi ile film kaplama işleminin temel özelliği, çok plazma ve iyon işlemi kullanılırsa çok sayıda malzemeyi içermesidir. İnce film kaplama işleminin temel sorunu şu gerçeklerden ortaya çıkmaktadır: Pin boşluğu içermeyen tabakalar sadece ve çoğunlukla kalın filmler için ekonomik olmayan bir

şekilde elde edilmesi ve üzerinde eşit kalınlıkta tabaka yapılacak altlığın sert olmasıdır.

### **3.3.2 Elektron bombardımanı ile buharlaştırma yöntemi**

Bu yöntemde, bir elektron kaynağı tarafından sağlanan elektronlar ile malzeme bombardımana tutularak buharlaşma sağlanmaktadır. Elektronların odaklanması kolaylıkla yapılabilmektedir. Bu nedenle yüksek güç yük yoğunlukları elde edilerek yüksek ergime sıcaklıklarına (  $> 3500^{\circ}\text{C}$  ) sahip malzemeler bile kolaylıkla buharlaştırılabilmektedir. Elektronların da yönlendirmeleri kolay olduğundan, yüzeyde tarama yaparak homojen buharlaştırma yapmak mümkün olmaktadır. Elektron tabancasında, ince ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı bir filaman tel üzerinden akım geçirilerek telin ısınması ve elektron yayması sağlanmaktadır. Buharın tabanca üzerinde birikmesini ve tabancanın buhar bulutunu gölgelemesini engellemek için, yönlendirme genellikle  $90^{\circ}$ ,  $180^{\circ}$  veya  $270^{\circ}$ 'lik açılarla yapılmaktadır. Hızlandırma potansiyeli 6-10 kV mertebelerinde olan bu tip tabancalarda yalıtkan malzemeler de kolaylıkla buharlaştırılmaktadır.

### **3.3.3 Katodik ark yöntemi**

Bu yöntemde buharlaştırılacak malzeme (katot (-V)) ve vakum odası duvarları arasına düşük voltaj (20-30 V), yüksek akım (100-200 A) özelliğine sahip bir potansiyel uygulanmaktadır. Başlangıçta kısa devre yaparak tetikleme oluşturulup, anot-katot arasındaki akım geçişi ile katot yüzeyinde çok küçük alanlarda sıcaklığı  $2500^{\circ}\text{C}$  civarında olan ark izinin (spot) oluşumu sağlanmaktadır. Katodun önünde yüksek elektron akışı ile buharlaşan atomların iyonizasyonu sağlanmaktadır. Buharlaştırma işlemi sırasında katot malzemesinin iyi bir şekilde soğutulmadığı yada ark izinin etrafının fazla ısındığı durumlarda film kalitesini bozan droplet adı verilen büyük sıvı kütlelerinin oluşup yüzeyden kopması söz konusudur. Bu etkiyi azaltıcı veya yok edici sistemler geliştirilmiştir [31].

### **3.3.4 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)**

Biriktirilmesi istenen malzeme altlık üzerine kimyasal buhar olarak biriktirilir. Bu buhar alttaş üzerinde kimyasal olarak parçalanarak film tabakası oluşturulur. Reaksiyon sonucu çıkan, istenmeyen ürünler buhar olarak sistemden uzaklaştırılır. Kimyasal olarak parçalanma enerjisi termal, optik ve elektriksel yollardan birisi kullanılarak verilen bu yöntem ile avantajları, düzlemsel olmayan yüzeyleri kaplama ve pin boşluğu yapmama olan fiziksel buhar biriktirme yöntemi karşılaştırılınca ortaya çıkan fark, kimyasal buhar biriktirme yönteminin enerji temin yolları olmaktadır. Bu yöntem geni hacim uygulamaları için kullanılır. Kaplama için silikon, silikon di oksit, ve nitritler kullanılabilir.

### **3.3.5 Plazma çoğaltmalı kimyasal buhar biriktirme yöntemi**

Burada işlemler, elektromanyetik enerji ile, çoğunlukla birkaç 100 kHz (düşük frekans), 13.6 MHz (radyo frekansı) ve 2.56 GHz (mikrodalga); 1 Pa'dan 100 Pa'a kadar basınç aralığında ve düşük alttaş sıcaklıklarında (oda sıcaklığından 450 dereceye kadar) yapılmaktadır.

### **3.3.6 Lazer geliştirmeli kimyasal buhar biriktirme yöntemi**

Bu yöntemle, ince filmlerin geniş ve hantal yüzeylere, örneğin motor bloğu üzerine, kaplanması mümkündür. Bu yöntemle tabakalar 100 Pa'dan 1000 Pa'a kadar plazma geliştirme yöntemine benzer sıcaklıklarda tipik olarak yapılabilir.

### **3.3.7 Sıçratma yöntemi (Sputtering process)**

Enerji yüklü parçacıklarla hedef yüzeyin bombardıman edilmesi ile katı veya sıvı yüzeylerde momentum değişimi meydana gelmektedir. Meydana gelen bu momentum değişimi sayesinde parçacıklar yerlerinden sökülerek dışarı atılmaktadır. Genel anlamda bu olay sıçratma olayıdır. Hedef olarak adlandırılan kaplayan malzeme, vakum çemberi içindedir. Tipik çember basıncı  $5 \times 10^{-4}$  Torr ile  $5 \times 10^{-7}$  Torr

arasında değişmektedir. Bombardıman genelde ağır gaz iyonları ile gerçekleştirilir. Argon en yaygın kullanılan gazdır. Sıçratılmış malzemeler atomik olarak dışarı atılmakta ve değişime uğramaktadırlar. Kaplanan yüzeyler, genellikle hedef önüne yerleştirilmektedir. Böylece sıçratılmış atomların akışı kesilir.

### **3.3.7.1 Hedef sıçratma yöntemi**

Hedef sıçratma sisteminde hedef malzemeler, 10cm yarıçapında ve 7mm kalınlığında olabilir ve hedef sapının üstünde tutulur. Hedefler sırasıyla  $t_A$  ve  $t_B$  boşaltma zamanlarında sıçratılır.  $t_A$  zamanında birinci hedef sıçratılırken diğer hedef tutulur ve daha sonra  $t_B$  zamanında diğer hedef sıçratılır. Bu ardılık tabakalı filmler oluşturmak için yapılır. Sıçratma, %99.9 saflıktaki argon gazında ve 1mTorr basınçta gerçekleştirilir. Her iki hedefin sıçratma akımları 80mA'dir. Oksijen bombardımanını önlemek için yüzeyler (ısıtılmış cam yüzeyler) hedeflerin yanına yerleştirilir. Çünkü enerji yüklü oksijen iyonları filmlerin öz direncini etkiler. Oksijen iyonları bombardımanının kesilmesi, düşük sıcaklıklarda katmanlamayı sağlar.

### **3.3.7.2 RF magnetron sıçratma yöntemi**

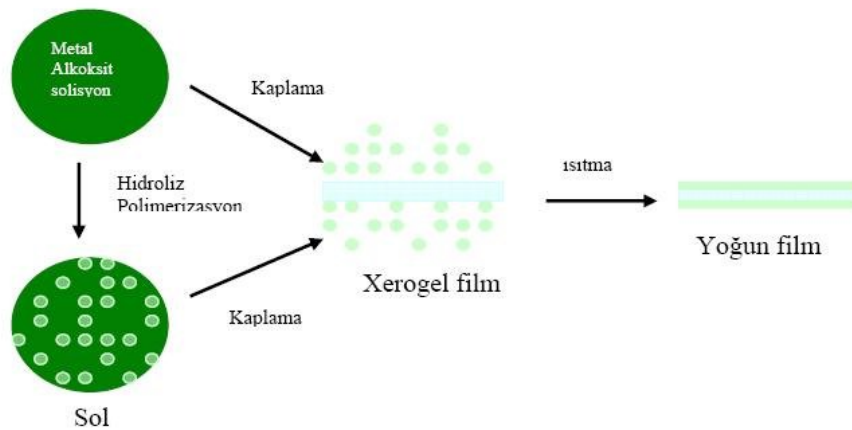
Bir RF magnetron sıçratma sistemi, su soğurmalı paslanmaz çelik vakum ile ona bağlı yağ difüzyon pompasından ve sıvı nitrojen tuzağından oluşur. Mıknatıslar, alüminyum kap içinde su soğutmalı katoda yerleştirilmektedir. Kaplayacak malzeme hedef olarak kullanılmaktadır. Yüzey ile hedef arasındaki uzaklık 50mm veya 70mm civarındadır. Bazen paslanmaz çelik bir ağ, yüzey ve hedef arasına konmaktadır. Atık gaz ve sıçratma gazı iyonlaştırma ölçeğinde ve kapasitans manometresinde denetlenmektedir. Kaplanacak yüzeyler ve çember ısıtılmakta ve vakumun basıncı belirli bir orana kadar boşaltılmaktadır. Uygulanan gaz (Ar) basıncında ve uygulanan RF gücünde kaplama yapılmaktadır. Uygulanan gaz (Ar) basıncı sabit olarak korunmaktadır. Hedef malzemesi için en iyi kaplama şartları sağlandığında verimli sonuçlar alınmaktadır.



### 3.4 Sol-Jel Yöntemi

İnce film üretiminde kullanılan, kimyasal bir işlem olan sol-jel tekniği, cam, seramik, metal ve plastik altlıkların kaplanarak, yüzey özelliklerini iyileştirmek, yeni özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir. Şekil 3.2’de sol-jel tekniği ile film kaplama işleminin şematik gösterimi verilmiştir.

Bu kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir solüsyon içerdiği ve bu solüsyon kullanarak jel gibi bir yapı elde edildiği için sol-jel yöntemi adını almıştır. Sol-jel kavramı açıklanırsa; sol, katı malzemenin sıvı süspansiyonu içindeki haline verilen isimdir. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme solüsyon denir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır [3]. Elde edilen çözelti, ince filmlerin üretiminde kullanılan altlıklar üzerine daldırma, döndürme yada sıçratma yöntemleriyle kaplanır. Oluşan film, genellikle 500-950°C’de tavlanaarak kristalleştirilir ve yoğunlaştırılır. Böylece homojen filmler elde edilir.



Şekil 3.2 : Sol-jel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi

Literatürde sol – jel kavramına ilk defa 1846 yılında rastlanmıştır. 1939 yılında SiO<sub>2</sub> ile ilgili çalışma, bu yöntem kullanılarak hazırlanan ikinci yayındır. Yöntem 1953 yılından sonra otomobillerin dikiz aynalarında kullanılarak yaygın hale gelmiştir. Sol – jel yönteminden, 1964 yılından itibaren yansıtımayıcı yüzeyler hakkındaki çalışmalarda yararlanılmış ve verim sağlanmıştır.

Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar yada aşırı gözenekli arojel malzemelerdir.

Teknoloji ve endüstride uygulama kolaylığı açısından önemli bir kaplama yöntemi olarak ön plana çıkan sol – jel yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. Filmler homojendir.
2. Başlangıç malzemesinin saflığına bağlı olarak filmler de saftır.
3. Çalışmalar yüksek sıcaklık gerektirmez. Bu yöntem soğuk yöntem olarak da tanımlanır. Genelde oda sıcaklığındaki laboratuarlarda kaplama işlemi yapılır. Böylece enerji tasarrufu yapılmış olur.
4. Hava kirliliği en az seviyede olur.
5. Kullanılan kimyasallar zararsız olduğu sürece, bilinen sağlığa zararlı yan etkisi yada tehlikesi yoktur.
6. Uygulama yöntemi çok basittir.
7. Taşıyıcının geometrisiyle sınırlı değildir.
8. Birden fazla katmanlı filmler hazırlamak mümkündür.
9. Hazırlanan filmler gözenekli yapıya sahiptir. Gözenekliliğin kontrolü, sol hazırlamada kullanılan malzemelerin seçimi ve katma yüzdeleriyle mümkündür.

Sol – jel yönteminin avantajları olduğu kadar dezavantajları da mevcuttur. Bunlar aşağıda kısaca belirtilmiştir;

1. Sol hazırlamada kullanılan malzemelerin temin edilmesi zor ve pahalı ise maliyet olumsuz yönde etkilenir.
2. Film kaplama esnasında malzeme kaybı fazladır.
3. Hazırlanan filmlerde karbon çökeltisi olur.
4. Başlangıç malzemeleri olarak zehirli kimyasallar (kurşun, kadminyum, nikel, vs.) kullanılacaksa işlem sağlığına zararlı hale gelebilir.

Sol – jel yöntemi, yaygın olarak metallerin, tarihi eserlerin korozyona karşı korunması; plastik, porselen, vb. malzemelerin kimyasal dayanıklılığının artırılması, plastiklerin UV ışınlarına karşı korunması, nem dayanıklılığının artırılması, CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> geçirgenliğinin azaltılması, dekoratif görünüm kazandırılması, yüzey sertliği ve dayanıklılığının artırılması, plastik ve camların buğulanma ve buzlanmaya karşı korunması, gözenekli filmlerin oluşturulması, fosfatlama ve kromatlama sistemleri yerine ve anti-statik özellikler kazandırma amaçlı olarak kaplama, gıda, otomotiv, beyaz eşya, cam, elektronik ve telekomünikasyon sanayisinde kullanılır.

Uygulama alanları genel olarak şöyle sıralanabilir;

1. Optik kaplamalar.
2. Optoelektronik kaplamalar.
3. Elektrokromik kaplamalar.
4. Optik hafızalar.
5. Ferroelektrik katmanlar.
6. Koruyucu kaplamalar.
7. Yüksek sıcaklık süper iletkenleri.

### 3.4.1 Sol – Jel yöntemlerinde kullanılan bileşenler

#### 3.4.1.1 Metal alkoksitler

Metal alkoksitler genel olarak  $M(OR)_x$  formülüyle gösterilir.

- M : Kaplanacak metal malzemeyi  
R :  $CH_3$  (metil),  $C_2H_5$  (etil) gibi alkil grubunu  
x : Metalin değerine göre değişen değerlik (valans) durumunu

temsil ederler.

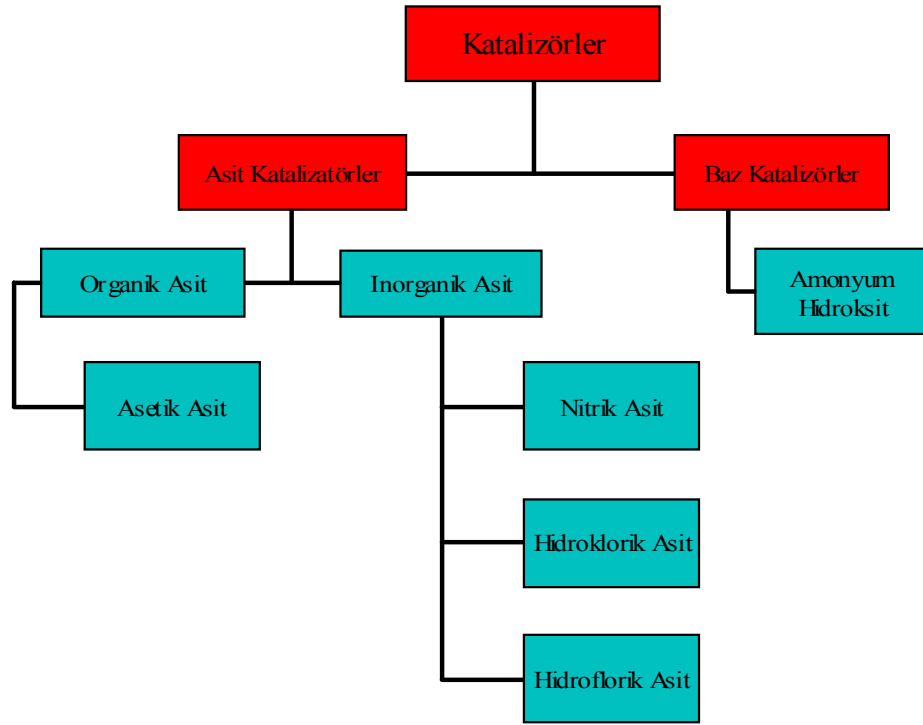
Metal alkoksitler, içerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu nedeniyle reaksiyona katılımları yüksektir. OR' deki alkil grupları değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır.

#### 3.4.1.2 Alkoller

Bir alkil yada başka bir moleküle OH grubu eklenerek oluşturulan moleküllere alkol denir.  $CH_3OH$  metil alkol (metanol),  $C_2H_5OH$  etil alkol (etanol),  $C_3H_7OH$  propil alkol (propanol),  $C_4H_9OH$  butil alkol (butanol) gibi. Sol – jel yönteminde genelde başlangıç malzemesi olarak kullanılır ve metal oksitler ile tepkimeye girer.

#### 3.4.1.3 Katalizörler

Reaksiyona girmeden sadece hızlandırmada kullanılan malzemelerdir. Sol – jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bu katalizörler Şekil 3.3' deki şemada gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Sol – Jel Yönteminde sıkça kullanılan katalizörler

### 3.4.2 Sol – Jel oluşumu

Solün hazırlanmasında hidroliz ve yoğunlaştırma reaksiyonları olmak üzere iki ana reaksiyon vardır.

#### 3.4.2.1 Hidroliz reaksiyonu

Hidroliz reaksiyonu,



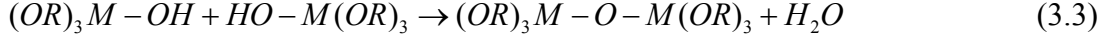
şeklinde yazılabilir. Burada ROH bir alkol grubudur. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör (alkol) miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir. Yeterli alkol ve su mevcut olduğunda;



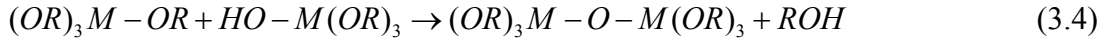
haline gelir.

### 3.4.2.2 Yoğunlaştırma reaksiyonu

Yoğunlaşma reaksiyonunda, hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar.



Bileşenlerinden biri hidrolize uğramamışsa reaksiyon;



şeklinde gerçekleşir. Bu şekilde, reaksiyon sonucu çıkan ürünler hidrolize uğramış olurlar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonu meydana gelir.

Yoğunlaştırma tepkimesi ile büyük silikon bazlı moleküller elde etmek mümkündür. Bu olaya polimerizasyon denir. Polimerler, genel olarak büyük çaplı moleküllerdir ve monomerlerden oluşmuşlardır. Yoğunlaştırma süresinde ilk olarak, karışım çözeltisi sol'e dönüşür. Sol ; sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Yoğunlaşmanın devam etmesiyle oluşan ilk bağlanmalar (mer), diğer taneciklere de bağlanarak polimerleri oluştururlar. Bu oluşum tüm çözeltideki büyük polimerlerin oluşması ve tüm çözeltinin katı polimer ağları ile kaplanmasına kadar devam eder. Buna da jel denir.

Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç adımda oluşur ;

1. Monomerlerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması,
2. Taneciklerin büyümesi,
3. Taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.

Sol-jelde polimerizasyon adımlarının oluşmasında birçok faktör etkilidir. Bunlar;

1. pH
2. Sıcaklık
3. Reaksiyon süresi
4. Konsantrasyon
5. Katalizör ve miktarı
6. H<sub>2</sub>O/Si molar oranı
7. Yaşlandırma sıcaklığı
8. Yaşlandırma süresi

Polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşmasıyla (condensation-kondenzasyon) jel salkımlarının büyümesine jelleşme denir. Jeller zayıf ve kuvvetli bağlardan oluştuğu gibi, mikron boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir. Düşük sıcaklıklarda yer alan solün jele dönüşmesiyle; kaplama, fiber ve hacimli şekillerin şekillendirilmesi yapılabilir.

Kurutma, sol-jel prosesinde en kritik adımlardan birisidir. Gözeneklerdeki sıvıların uzaklaştırılması jellerin kurumasını oluşturur ve kserojel (xerogel) adını alır. Hacimsel değişimler, gözeneklerdeki sıvı miktarının buharlaşması ile orantılı olarak gerçekleşir. Gözeneklerdeki sıvı, jel yüzeyinden buharlaşarak oluşan kılcal gerilmelerle katı jel ağ yapısı geri çekilir ve büzülme oluşur. Gözenekte kalan sıvılar buharlaşırken kılcal gerilmeler artar. Bu, jel yapısının kırılmasına veya çatlamasına neden olur [32].

### **3.4.3 Sol – Jel tekniğiyle film kaplama yöntemleri**

#### **3.4.3.1 Daldırma yöntemi (Dip-coating)**

Bu yöntem, sol – jel ile kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden birisidir. Hemen hemen saydam iletken tabakaların üretiminde kullanılır. Yöntem, bir cam taşıyıcının

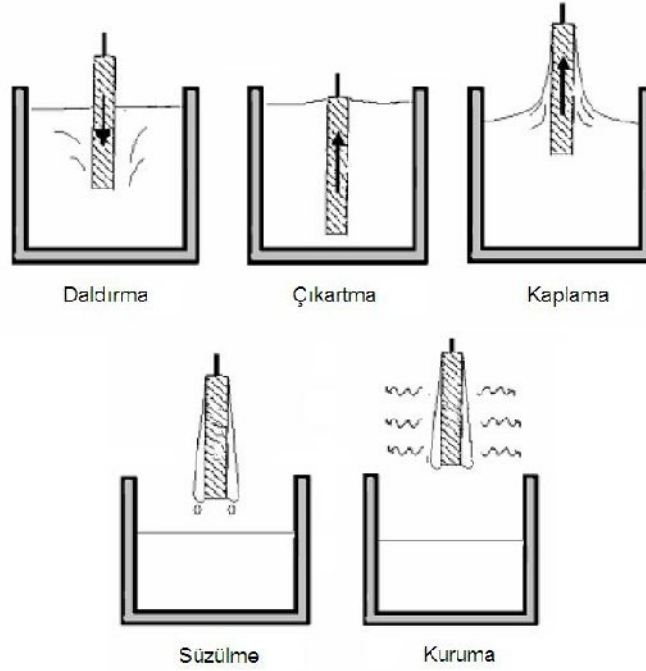
hazırlanan sol içerisinde belli bir hızda daldırılıp aynı hızda geri çıkarılması yoluyla, film kaplanması işlemidir. Şekil 3.4’de daldırma aletinin bir resmi verilmiştir.



Şekil 3.4 : Daldırarak kaplama aleti

Daldırarak kaplama yöntemi, temel olarak beş basamaktan oluşmaktadır;

1. Daldırma
2. Çıkartma
3. Kaplanma ve süzülme
4. Süzülme
5. Buharlaştırma



Şekil 3.5 : Daldırarak kaplama işleminin şematik gösterimi



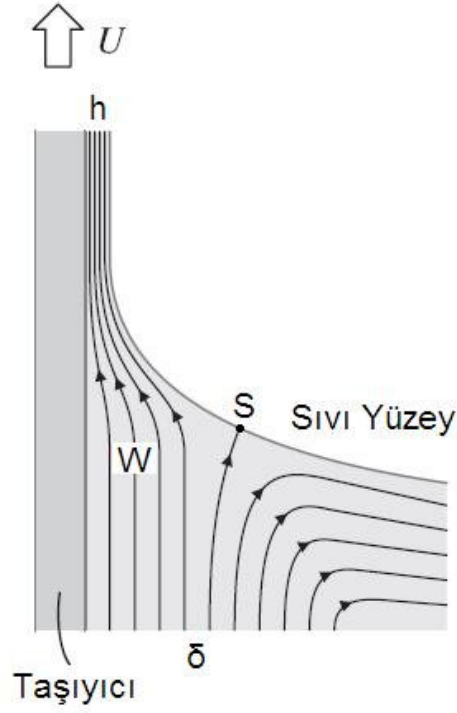
Bu safhalar, Şekil 3.5’de sıra ile gösterilmiştir. Alkol gibi uçucu çözeltilerde buharlaşma işlemi, çıkartma, kaplama ve süzülme işlemleri sırasında da meydana gelmektedir [20]. Daldırma aşamasında taşıyıcı sabit bir hızla solün içine daldırılır ve yukarı çekme aşamasında, daldırıldığı hızla (10-107 mm/dak) beklenmeden yukarı çekilir. Kaplama aşamasında, taşıyıcının sol ile temasa giren kısımları kaplanmış olur. Kaplanan filmin kalınlığı, taşıyıcı aşağıya inerken ve çıkarken oluşan akış çizgilerinin konumlarına bağlıdır. Bu aşamada etkili olan kuvvetler;

- yerçekimi kuvveti
- sol ile taşıyıcı arasında ki sürtünme kuvveti ve
- solün taşıyıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi kuvvetidir.

Süzülme aşamasında; yukarıda saydığımız kuvvetlerin etkisi altında bazı sol damlacıkları taşıyıcının kenarlarından süzülerek yüzeyi terk eder. Buharlaşma aşamasında; süzülme aşamasında süzilemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar. En son olarak taşıyıcı üzerinde kalan sol, fırınlama işlemi sonucu film haline dönüşür. Şekil 3.6’da kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgileri gösterilmektedir.

Film kalınlığını altı adet kuvvet belirlemektedir;

1. Sıvının viskozitesi sebebiyle, taşıyıcı hareketi ile yukarıya doğru oluşan kuvvet.
2. Gravitasyon kuvveti.
3. İçbükey şekil alan yüzeydeki, yüzey geriliminden dolayı doğan kuvvet.
4. Kaplanma aşamasına gelen sınırdaki sıvının iç kuvvetleri.
5. Yüzey geriliminin değişimi.
6. Ayırma ve birleştirme basıncı ( $\mu\text{m}$ ’ den daha az ince filmler için önemli).



Şekil 3.6 : Kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgileri

Sıvının viskozitesi ( $\eta$ ) ve taşıyıcı hızı ( $U$ ) yeterince yüksek olduğu zaman, oluşturulan filmin kalınlığı ( $h$ );

$$h = c_1 \left( \frac{\eta U}{dg} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

şeklinde verilir [20]. Bu durumda viskoz sürüklenme hızı ile gravitasyonel kuvvet dengededir. Burada  $d$ , viskoz sürüklenme hızı,  $g$ , gravitasyonel kuvvet ve  $c_1$  orantı sabitidir.

Taşıyıcı hızı ve sıvının viskozitesinin, sol – jel işleminde olduğu gibi yeterince yüksek olmadığı durumlarda bu oran, viskoz sürüklenme hızının sıvı-buhar gerilimi ( $\gamma_{LV}$ ) kullanılarak yeniden düzenlenir ve Landau ve Levich ifadesi ile;

$$h = 0.94 \left( \frac{\eta U}{\gamma_{LV}} \right)^{\frac{1}{6}} \left( \frac{\eta U}{dg} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

şeklinde yada terimler düzenlenirse;

$$h = \frac{0.94(\eta U)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}}(dg)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır. Sol – jel yönteminde, kaplanan filmin katılaşması, buharlaşması ile olmaktadır. Buharlaşmadaki en önemli nokta, buharın film yüzeyinden difüze olma oranıdır. Bu, gazın çok küçük bir kesitindeki hareketine bağlıdır. Çünkü çok küçük bir hareket bile, büyük bir difüzyon sebebi olabilir. Buharlaşma oranı,  $Z$ , genellikle,  $k$  amprik kütle geçiş katsayısı olmak üzere;

$$Z = k(p_e - p_i) \quad (3.8)$$

şeklinde verilmektedir. Burada  $p_e$ , uçucu parçacıkların yüzeyle lokal dengede oldukları durumlara ait kısmi basınçları,  $p_i$  ise, bunların belirli bir mesafedeki kısmi basınçlarıdır. İlk yaklaşıma göre, buharlaşma oranı sıvının dengesinden bağımsızdır. Daldırılarak kaplama işlemi sırasında, taşıyıcının hareketi, buharlaşma oranını oldukça fazla etkileyebilir. Fakat pratikte, oldukça büyük bir oranla,  $k$  ve  $p_e - p_i$  ağır basar.

Sıvı banyosunun konsantrasyonu her ne kadar buharlaşmadan etkilenmiyor olsa bile, daha ince filmler oluşturmak için hazırlanan konsantrasyonlarda buharlaşma olduğu görülür. Taşıyıcı hızının yavaş olması daha ince filmlerin oluşturulmasına neden olmakta ve kaplanma – buharlaşma adımları çakışmaktadır. Sol – jel film oluşumu sırasında, kaplama devam ederken, süzülme ve kaplama aşamaları sırasında kısmi kaplamalar ve buharlaşmalar daha büyük çapraz bağların oluşumuna neden olmaktadır. Buharlaşma oranı ortam şartları ile, kaplanma oranı ise banyonun pH'ı ile kontrol edilir.

Daldırarak kaplama işleminin avantajlarını şöyle sıralayabiliriz;

1. Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir (Tüp, boru çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler kolaylıkla kaplanabilir).
2. Düzgün kalınlık elde edilir.

3. Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak bu yöntem ile daha kolaydır.
4. Çözücü veya çözeltinin özelliklerine çok duyarlı değildir.
5. Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.
6. Kolay bir yöntem olduğundan maliyeti daha ucuz olabilir.

Dezavantajları ise;

1. Özellikle büyük taşıyıcılar için büyük miktarda çözelti gereklidir. Çözelti pahalı ise veya çözelti sabit değilse bu yöntem elverişli değildir.
2. Çapraz katkısından dolayı çok katmanlı sistemler için çok iyi bir yöntem değildir (fakat kullanılabilir).
3. İşlem sırasında taşıyıcının her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafına kaplama yapmak istendiğinde diğer yüze maskeleme yapmak gereklidir.

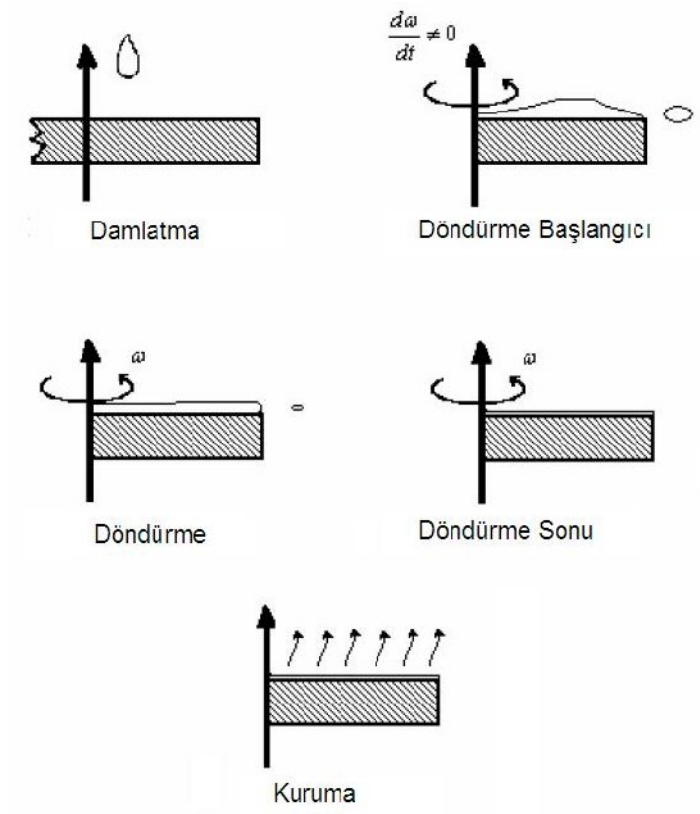
#### **3.4.3.2 Döndürme yöntemi (Spin coating)**

Döndürerek kaplama yöntemi, ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tipik olarak, proses, bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması, bu çözelti damlasının, merkezci kuvvetin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanır. Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Oluşan filmin kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma ) bağlıdır. Şekil 3.7’de döndürme yöntemiyle kaplama aletinin bir resmi verilmiştir [35].



Şekil 3.7 : Döndürme yöntemi ile kaplama aleti

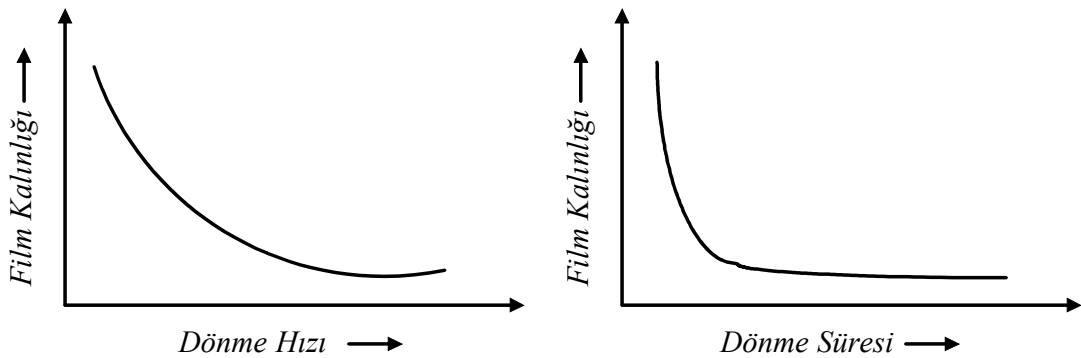
Döndürerek kaplama yöntemi, beş kısımdan oluşmaktadır. Şekil 3.8’de, döndürerek film kaplama yönteminin aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları

Hazırlanan sol, taşıyıcı üzerine damlatılır. Daha sonra taşıyıcı, istenilen film kalınlığına uygun bir hızda döndürülür. Dönme hızının sabit olması, film kalınlığının düzgün olmasını etkileyeceğinden, taşıyıcı, mümkün olan en kısa sürede istenilen dönme hızına ulaşmalıdır. Dönme süresince, taşıyıcı üzerindeki sol, merkezkaç kuvvetinin etkisiyle radyal yönde taşıyıcı üzerine dağılmaya başlar. Solün fazla gelen kısmı, taşıyıcı üzerinden savrulur. Döndürme işlemiyle birlikte, taşıyıcı üzerindeki film kalınlığı azaldıkça, sıvının (solün) akışa karşı direnci artar. Merkezkaç ve viskozite kuvvetlerinin birbirlerine karşı oluşturdukları bu denge, solün taşıyıcı üzerine eşit bir dağılım göstermesini sağlar. Bu andan sonra, film kalınlığındaki en önemli etken, solün buharlaşmasıdır.

Çözeltinin dağıtılmasında dinamik ve statik olarak iki yaygın yöntem vardır. Statik dağıtım, çözelti damlasını altlığın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1-10 mikron arasında değişir. Yüksek viskozitelerde veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında altlığın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir. Dinamik dağıtım ise altlık düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu proseste yaklaşık 500 dev/dak dönüş hızları kullanılır. Bu hızlar sıvının tüm altlık boyunca dağılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar. Altlık veya çözelti zayıf ıslatma özelliğine sahip olduğunda ve bir avantaj sağlar ve filmde boşluk oluşmasını engeller [33].



Şekil 3.9 : Film kalınlığının dönme hızına ve dönme süresine göre değişimi

Döndürerek kaplama yönteminde, kalınlık zamanla değişir. Kalınlığın zamana ve hıza bağlı değişimi, Şekil 3.9'da gösterilmektedir. Kalınlığın zamana bağlı ifadesi;

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0 t^2}{3\eta}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.9)$$

şeklindedir. Burada  $h_0$ , başlangıç kalınlığı;  $\rho$ , solün yoğunluğu;  $\omega$ , açısal frekans;  $\eta$  ise solün viskozitesidir. Yukarıdaki ifadede görüldüğü gibi, taşıyıcının döndürülme hızı  $\omega$ , film kalınlığı  $h$  ile ters orantılıdır [33].

Dönme esnasında sol buharlaşır, taşıyıcı üzerinde bulunan sıvı (sol) miktarı azalır. Bu azalmanın ölçüsü, kütle transfer katsayısı ile verilir. Kütle transfer katsayısının düzenli olması için, taşıyıcı sabit hız ile döndürülmelidir. Dönme işlemi sonunda elde edilecek kalınlık;

$$h_{toplam} = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.10)$$

şeklindedir. Burada  $e$ , kütle transfer katsayısına bağlı bir değer;  $\rho_A$ , birim hacimdeki uçucu maddenin miktarı;  $\rho_A^0$  ise  $\rho_A$ ' nın başlangıç değeridir.

Döndürme yönteminin en büyük avantajı, sıvının (solün), düzenli bir şekilde yayılma eğilimidir. Bu, oluşan filmin kalınlığının, filmin her yerinde hemen hemen aynı olmasını sağlar.

### 3.4.3.3 Püskürtme yöntemi (Spray coating)

Bu yöntemde, çözeltinin basınçlı bir şekilde nozülde püskürtülmesiyle atomizasyona benzer ince damlacıklar üretilir. Üretilen damlacıklar, bir altlık yüzeyine püskürtülerek kaplama yapılır. Altlık yüzeyi sıcak yada soğuk olabilir. Altlık yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle, sürekli bir film oluşur. Oluşan film, çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve son olarak ısıl parçalanma ile kaplama elde edilir. Bu tür kaplama işleminde, altlık yüzeyine sıvı damlacıklar olarak değil de nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler şeklinde kaplama gerçekleşir.

Püskürtme kaplama tekniğinin, yüksek üretim hızı, karmaşık şekil kaplama kolaylığı, düşük maliyet, ucuz ekipman maliyeti gibi avantajlarının yanında, kalınlığın her zaman homojen olamaması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Bu teknik, endüstride genellikle organik vernikler için kullanılmaktadır. Preslenmiş cam, lamba veya cam kaplar gibi gelişigüzel şekillendirilmiş cam formların kaplanmasında da geçerli bir tekniktir. Televizyon ekranlarının sol-gel yöntemiyle kaplanmasını sağlamak için Philips birleştirilmiş döndürme (spin) ve püskürtme prosesleri de geliştirmiştir.

#### **3.4.3.4 Akış kaplama tekniği (Flow coating)**

Akış kaplama tekniğinde, kaplanacak parça askıda tutulur ve kaplama çözeltisi üzerinde dökülür. Fazla çözelti malzeme üzerinden akarak, bir tankta toplanarak tekrar kullanılır.

Kaplama kalınlığı altlığın eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine ve çözücü buharlaşma oranına bağlıdır. Bu tür kaplamalar, daldırma kaplamaya uygun olmayan, çok geniş yüzey alanlı parçalar için kullanılır. Kaplama döndürülemediği için kaplama yüzeyinde homojen kalınlık eldesi zordur. Kaplama kalınlığı, tepeden tabana doğru artar ve görünüm kalitesi de düşüktür. Akış kaplama tekniği, hızlı ve kolay bir tekniktir. Çok düşük yatırım, teçhizat, işçilik ve bakım maliyeti gerektirir.

#### **3.4.3.5 Laminer kaplama yöntemi (Laminar coating)**

Spin ve spray kaplama tekniklerinde, kaplanan miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır. Daldırma ve akış (flow) kaplama teknikleri ise kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı olup, optik uygulamalarda daldırma kaplama tekniğinde kaplama sıvısının sadece % 10-20 kısmı kaplama üretimi için kullanılabilir. Tüm bu problemlerin çözülebilmesi için, kılcal (kapilar veya laminer) akış prosesi Floch ve CONVAC Co. tarafından geliştirilmiştir.



Boru şeklindeki dağıtım ünitesi, altlık yüzeyi altında, fiziksel temas olmadan hareket ettirilir. Gözenekli silindir merdane ve altlık yüzeyi arasında bulunan çözelti, kendi kendine meydana gelen bir menisküs yaratır ve kılcal yığıma koşulları gerçekleştirildiğinde yüksek derecede tek düze bir kaplama oluşturulur. Bu tür kaplamalarda, çok katmanlı kaplama uygulamaları yapmak da mümkündür.

### **3.5 Sol-Jel Uygulamaları**

Gelişen teknolojiye paralel olarak malzeme teknolojileri de gelişmiştir. Cam üretimi ile ivmelenen sol-jel tekniği, günümüzde film, fiber, monolit, toz, kompozit ve gözenekli ortamlar gibi çok farklı alanlarda kendine uygulama alan bulmuştur. Çelik yüzeylerinin sol-jel tekniği ile kaplaması yaygın olarak yüzeylerin paslanmaya, çizilmeye ve oksidasyona karşı koruyucu kaplamalarında kullanılmaktadır. Bu amaçla sol-jel yöntemiyle hazırlanmış, seramik ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) esaslı kaplama uygulamaları yaygın olarak kullanılmaktadır.

### **3.6 Sol – Jel Yönteminin Yansıtıcı Kaplamalarda Kullanılmasının Yararları**

Yansıtıcı camlar için, camın yüzeyinin daha düşük kırma indisine sahip filmlerle kaplanması veya yüzeyde bir tabaka oluşturulması gerekmektedir. Özel cam kompozisyonlarına uygulanabilen ve yüzeyin asit işlemine dayanan liç yöntemi veya sol – jel yöntemiyle yansıtıcı kaplama yapılabilir. Yöntemin uzun zaman alması ve yöntemde kullanılan asidin çevreye zarar vermesinden dolayı liç yöntemi tercih edilmeyen bir yöntemdir.

Cam ve çeşitli kaplar için kullanılan pek çok soda – kireç camının kırma indisi yaklaşık 1,52'dir. Buradan camın üzerindeki yansıtıcı filmin kırma indisinin yaklaşık 1,23 olması gerektiği anlaşılmaktadır.  $\text{MgF}_2$ , 1,38 ile en düşük kırma indisine sahip inorganik malzeme olduğundan; pratikte, cam için inorganik bir malzemedeki tek katlı yansıtıcı bir film yapmak mümkün değildir.

Düşük kırma indisine sahip bir filmin gözenekli bir yapıya sahip olması gerekir. Sol – jel yöntemi ile gözenekli yapı elde edilmesi mümkündür. Bir malzemenin kırma indisi, gözenekle azaltılabilen yoğunluğuna bağlı olduğundan azaltılabilir. Bununla birlikte, gözenek boyutlarının önemli ölçüde ışığın dalga boyundan daha küçük olması nedeniyle, ışık geçirgenliğini etkilememek ve saçılmaya sebep olmamak için gözenek dağılımının homojen olması gerekir. Bu tür bir malzemenin kırma indisi ve yoğunluğu (3.11) eşitliğinde belirtilmiştir.

$$\frac{n_p^2 - 1}{n^2 - 1} = \frac{d_p}{d} \quad (3.11)$$

yada gözenek olarak;

$$\frac{n_p^2 - 1}{n^2 - 1} = 1 - \frac{P}{100} \quad (3.12)$$

Yukarıdaki eşitliklerde;

- n : Gözenekli olmayan malzemenin kırma indisi
- d : Gözenekli olmayan malzemenin yoğunluğu
- $n_p$  : Gözenekli malzemenin kırma indisi
- $d_p$  : Gözenekli malzemenin yoğunluğu
- P : Gözenek yüzdesi

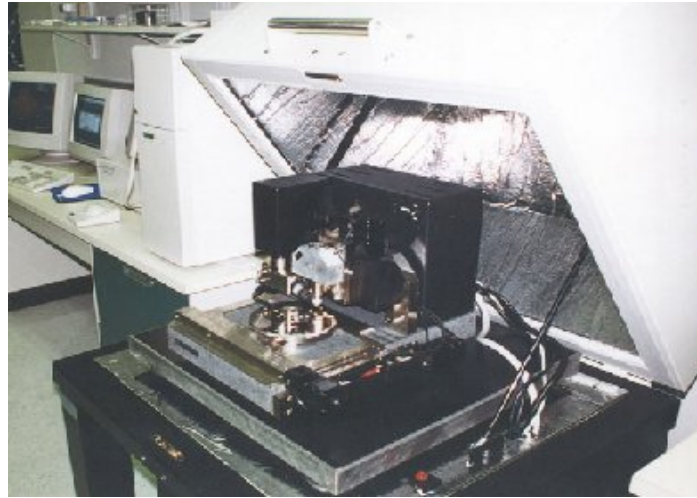
Kırma indisi 1,52 olan bir yoğun malzemedan, 1,23 kırma indisine sahip bir film yapmak için yukarıdaki eşitliklere göre yaklaşık %60 gözeneğe ihtiyaç vardır. Sol – jel kaplama yöntemlerinden daldırma ve döndürme yöntemleri ile kaplanan filmlerin mikro yapısı; yoğunlaştırmaya, buharlaşmaya ve dallanmanın büyüklüğüne bağlıdır. Bu değişkenlerin kontrol edilebilir olması, boşluk yapısının istenilen şekle sokulmasını sağlar. Örneğin, boşluklu yapının hacmi %0 – %65 arasında, boşlukların büyüklüğü 0,4nm ile 5nm arasında değiştirilebilir. Bu durum, yansıtımayıcı kaplama yapmak için, sol – jel yöntemiyle istenen kırma indisinin bulunabileceğini gösterir.

### 3.7 Kullanılan Cihazlar

#### 3.7.1 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu)

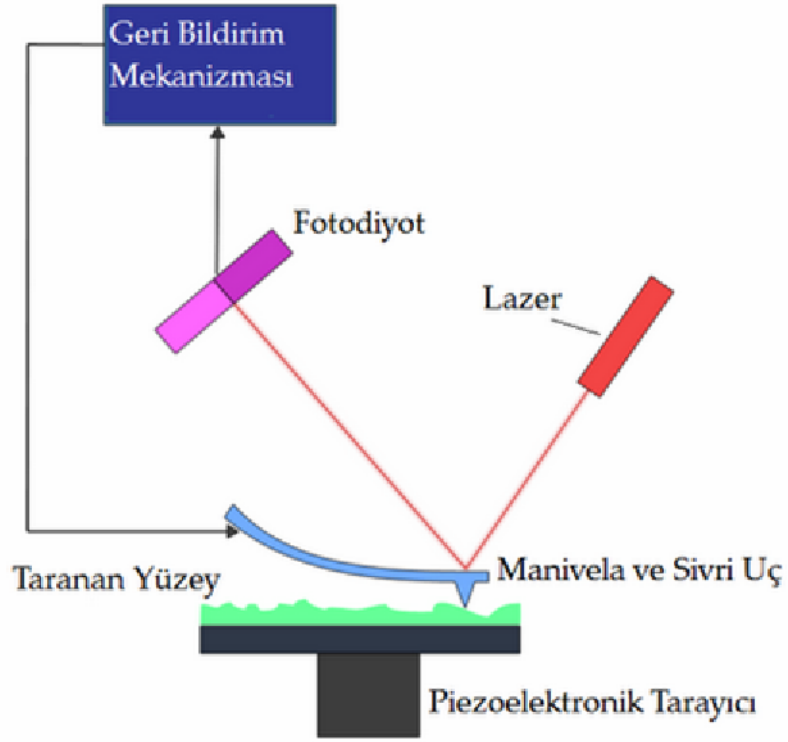
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Binnig, Quate ve Gerber tarafından 1986 yılında üretilmiştir. Sıvı yada katı örneklerin yüzey topografisini, nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküler arası (nN, pN) ölçebilen bir sistemdir.

AFM ile malzeme yüzeyi analizleri yapılmaktadır. AFM'nin en önemli özelliği, alışılmış elektron mikroskopisi tekniklerinde kaçınılmaz olan, özel örnek hazırlanması, vakum v.b. şartlara ihtiyaç duyulmadan, incelenen örnek yüzeyinin moleküler veya atomik seviyede üç boyutlu görüntüsünü verebilmesidir. Radyasyona (gama, nötron) maruz kalmış malzemelerin yüzeylerinin incelenmesine yönelik araştırmalara ek olarak, çeşitli iletken veya yalıtkan malzemelerin yüzey analizleri de yapılabilmektedir. Şekil 3.10'da AFM cihazının bir resmi gösterilmektedir.



Şekil 3.10 : AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu)

Örnek ile iğne arasındaki kuvvet etkileşimi sonucu, kaldıraç (manivela) mekanizması nm ölçeğinde hareket eder. Bu hareketten faydalanılarak, bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığı ile derlenerek ya örneğin görüntüsü elde edilir yada iğne ile örnek arası etkileşimler ölçülür [33]. Şekil 3.11'de AFM'nin çalışması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.11 : AFM'nin çalışmasının şematik gösterimi

AFM çalışma ilkesi, özellikleri ve kullanım alanları aşağıdaki gibidir :

1. Hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüsü elde edilir.
2. Örneğin iletken olma koşulu yoktur.
3. Örnek hazırlama, kullanım kolaylığı ve kapladığı hacim ile SEM'e alternatif bir mikroskopik tekniktir.
4. Hava, sıvı, vakum ortamlarında görüntüleme yapılabilir.
5. Biyolojik örnekler, kaplamalar, seramikler, kompozitler, camlar, metaller, polimerler ve yarıiletkenler gibi materyallerin yüzeyleri ayrıntılı görüntülenebilir ve elektriksel yük, manyetiklik, hidrofilik gibi çeşitli özellikleri belirlenebilir.

### 3.7.2 UV-VIS spektrometresi

Bir UV-VIS (morötesi ve görünür bölge) spektrometresi, ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı ve dedektörden oluşur. Maddenin ışığı soğurmasını

incelemek amacı ile kullanılır. Optik sinyal, dedektörde elektrik sinyaline çevrilir ve bir kaydedicide ölçülür. Şekil 3.12’de UV spektrometresinin bir resmi verilmiştir.



Şekil 3.12 : UV spektrometresi

Işık kaynağı olarak, UV ve görünür bölgede  $D_2$ , W,  $H_2$  ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. UV ölçümleri için uv lambası, (döteryum) ve görünür ışık ölçümleri için vis lambası (tungsten halojen) kullanılır. Monokromatör (dalga boyu seçicisi), ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan (birden fazla dalga boyundaki ışık), monokromatik ışık (tek bir dalga boyunda olan ışık) elde etmek için kullanılan düzenektir. UV ve görünür bölgede prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılır. Eğer 200 nm ile 320 nm arasındaki dalga boyunda çalışılacaksa, örnek kabının kuartzdan yapılmış olması gereklidir. Çünkü bu dalga boyu aralığında kuartz, ultraviyole ışığı geçirebilir. 320-700 nm arasında bir bölgede çalışılacaksa, örnek kabının camdan yapılmış olması yeterlidir. Örneğin ışığı soğurup soğurmadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddeti dedektör ile ölçülür. UV ve görünür bölgede fotovoltajik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılmaktadırlar. Bu ana bileşenlerden başka, ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri de kullanılır.

### 3.7.3 SE (Spektroskopik Elipsometri)

Elipsometri, geçen yüzyılın ortalarında bulunan, numune yüzeyinden yansıyan ışığın polarizasyonundaki değişimin ölçülmesi üzerine temellenen, tahrip edici olmayan (nondestructive) bir ölçüm tekniğidir. Bu yöntemle elde edilen deneysel veri genellikle, Fresnel katsayılarına bağlı olan  $\psi$  ve  $\Delta$  parametreleri ile ifade edilir.

Bu iki katsayı, malzemenin optik özellikleri ve fiziksel boyutları hakkında bilgi içerir. Spektroskopik elipsometri, karmaşık bir fonksiyon olan  $\rho$ 'nun dalga boyu bağımlılığını ölçer. Günümüzde, çoğu elipsometre numune üzerinden yansıyan ışığın polarizasyonunu mekanik olarak dönen polarizör birimi ile çözümlenmektedir. Bu tür elipsometrelerde, pek çok gelişmelere rağmen, bazı durumlarda düşük hassasiyet ve özellikle az yansıma veren numunelerde, düşük sinyal/gürültü oranı ile karşılaşılabilir. Şekil 3.13'de spektroskopik elipsometri cihazı gösterilmektedir.



Şekil 3.13 : Spektroskopik elipsometri cihazı

Sistem, başlıca olarak, 75 kW gücünde bir Xenon ışık kaynağı, otomatik goniometre üzerine monte edilmiş bir polarizör ve bir modulatör başlığı, bir monokromatör, bir motorize numune platformu ve bir kontrol biriminden oluşmaktadır. Polarizör başlığı, ışık kaynağından gelen ışık demetini toplar ve bir polarizör lens (Glan tipi) yardımı ile numune üzerine odaklar. Odaklanan ışığın çapı manuel olarak

50, 100, 1000 nm'ye ayarlanabilmektedir. Modülatör başlığı, numune üzerinden yansıyan ışık demetini toplar, fotoelastik modülatör yardımı ile modüle eder ve modüle edilmiş ışık demetini polarizör lens (Glan tipi) yardımı ile polarize ettikten sonra fiber optik kablolar yoluyla monokromatöre iletir. Fotoelastik modülatör ve polarizör lens motorize dönen bir plaka üzerine sabitlenmişlerdir. Monokromatör'den çıkan ışık, dalga boyuna göre hareket eden bir ayna yardımı ile ya ön çıkış yarığından fotoçoğaltıcı tübe (PMT, morötesi ve görünür dalga boylarında) ya da yan çıkış yarığından InGaAs dedektöre (yakın kızılötesi dalgaboylarında, >880 nm) ulaştırılır. Numune platformu, birbirine dik iki doğrultuda bir motor ile mikrometre hassasiyetinde hareket ettirilerek, numunenin istenilen alanda tekbiçimliliği (uniformity), haritalama (mapping) yoluyla çözümlenebilmektedir. Numune üzerine düşen ışığın geliş açısı 40° ve 90° arası 0.01° kadar küçük basamaklarda otomatik olarak ayarlanabilmektedir.

Eğer malzeme izotropik ise çeyrek dalga levhası 45° ye ayarlanarak bazı basitleşmeler sağlanabilir. Bu durumda sadece kutuplayıcı ve analizörün açıları değiştirilerek dedektördeki ışık şiddeti sıfıra düşürülebilir. Bir sıfır ölçümünde iki temel sayı belirlenir. Bunlar kutuplayıcının (P) ve analizörün (A) açısal ayarlarıdır. Bu iki parametreden numuneye ait iki temel özellik belirlenebilir. Bu özellikler kırılma indisi ile sönüm katsayısıdır.

Bir düzlem dalğanın, gelme düzlemi içerisinde yer alan ve gelme düzlemine dik olan bileşenlerin arasındaki faz farklılığı eliptik kutuplanmaya yol açar. Genel olarak yansıma paralel ve dik bileşenlerin bağıl fazlarında ve genliklerinin oranlarında bir değişmeye neden olur. Yansımanın etkisi, bağıl faz değişimi olarak tanımlanan delta ( $\Delta$ ) açısı ve genlik oranları ile ilişkili psi ( $\psi$ ) açısı ile belirlenir. Gelen ve yansıyan demetin genlikleri  $E_i$ ,  $E_r$  ve mutlak faz açıları  $\delta$  ise elipsometrik parametreler olarak adlandırılan  $\Delta$  ve  $\Psi$  arasında;

$$\begin{aligned}\Delta &= (\delta_p - \delta_s)_r - (\delta_p - \delta_s)_i \\ \psi &= \arctg(E_{r,p} / E_{i,p}) / (E_{r,s} / E_{i,s})\end{aligned}\tag{3.13}$$

ilişkisi vardır. Yansıyan dalganın  $E_r$  elektrik alan vektörünün gelen dalganın  $E_i$  elektrik alan vektörüne oranı Fresnel yansıtma katsayısı olarak bilinir ve genelde komplekstir. Gelen ve yansıyan dalganın genlikleri  $E_r$ ,  $E_i$  ve yansımadaki faz değişimi  $\delta$  olmak üzere;

$$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{E_r}{E_i} e^{i\delta} = |r| e^{i\delta} \quad (3.14)$$

yazılabilir.  $|r|$  gerçel bir büyüklüktür. Bileşen dalgalar için  $r_p$  ve  $r_s$  ile gösterilen iki yansıtma katsayısının oranı, elipsometrik parametreler cinsinden;

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{E_{p,r}}{E_{p,s}} \frac{E_{s,i}}{E_{p,i}} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = tg\psi e^{i\Delta} \quad (3.15)$$

şeklinde olup.  $|r|$  genlik yansıtma katsayısı ve  $\delta$  yansımadaki mutlak faz değişimidir.

Elipsometri teorisinden yer alan birçok parametre keyfi tanımlamaya bağlıdır. Örneğin  $\psi$  gerçel bağıl genlik oranının tanımı iki şekilde verilebilir.

$$\begin{aligned} tg\psi &= |r_s| / |r_p| \\ tg\psi &= |r_p| / |r_s| \end{aligned} \quad (3.16)$$

Bu iki açı birbirinin tümleyenidir.  $\Delta$  için de yine aşağıdaki iki tanım geçerlidir;

$$\begin{aligned} \Delta &= \delta_p - \delta_s \\ \Delta &= \delta_s - \delta_p \end{aligned} \quad (3.17)$$

Burada tanımlanan  $\psi$  ve  $\Delta$  büyüklüklerine Jones kutuplama parametreleri denir. Eğer ışık vektörünün bilinmesiyle; elipsin yönelimi, şekli ve dönme yönü bilinirse, eliptik kutuplu bir ışık demetinin kutuplanma durumu tamamen belirlenebilir. Bir elipsometrik düzenekte, dedektördeki ışık şiddetinin sıfır olmasını sağlayan P ve A kutuplayıcı açıları, teorik elipsometrik parametrelere;

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\Delta}{2} \mu \frac{\pi}{4} \\ A &= \mu\psi \end{aligned} \quad (3.18)$$



şeklinde bağlıdır. Bu ifadeler kullanılarak öncelikle P ve A açıları yardımıyla  $\psi$  ve  $\Delta$  parametreleri belirlenir ve bu parametreler kullanılarak cam malzemenin kırılma indisi hesaplanabilir. Burada ışığın gelme açısı ve ışığın geldiği ortam olan havanın kırılma indisi önceden bilinen parametrelerdir.

Bu ölçüm tekniği ile, başlıca olarak, filmin kalınlığı, kırılma indisi, sönüm katsayısı, kristallliği (crystallinity), kompozisyonu, derinlemesine yada alansal tekbiçimliliği ve mikro yapısı gibi özellikleri çözümlenebilmektedir.

## 4. BÖLÜM DENEYSEL ÇALIŞMA

### 4.1 Giriş

Bu çalışmada, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> çözeltilerinin farklı oranlardaki karışımları hazırlanmış ve elde edilen çözeltilerle daldırma yöntemi kullanılarak ince filmler oluşturulmuştur. Ayrıca çözeltilere Co (cobalt), Nd (neodimyum) ve Mn (manganese) katkıları da yapılmıştır. Oluşturulan filmler 650°C'ye kadar ısıtılmıştır. UV spektrometresi ve SE (spektroskopik elipsometri) ile filmlerin, soğurmalarının dalga boyuna göre değişimi ölçülerek soğurma katsayıları, kırılma indisleri ve kalınlıkları belirlenmiş ve bunlar birbirleriyle kıyaslanmıştır. Ayrıca, filmlerin yasak enerji aralıkları da hesaplanmıştır. AFM (atomik kuvvet mikroskobu) ile de çeşitli özelliklerdeki filmlerin 2-boyutlu ve 3-boyutlu görüntülerine bakılmıştır.

### 4.2 Cam Altlıkların Hazırlanması

Yapılan çalışmada, altlık olarak 26 x 76 mm boyutlarında mikroskop camları kullanılmıştır. Cam altlıklar, üzerlerine film kaplanmadan önce dikkatlice temizlenmeli ve toz vs gibi yabancı maddelerden arındırılmalıdır. Temizleme sırasında yapılan işlemler kısaca aşağıdaki gibidir;

1. Camlar deterjanlı su ile yıkandıktan sonra saf su ile durulanmıştır.
2. Üzerlerinde kalabilecek yabancı maddeleri yok etmek için camlar, önceden hazırlanan temizleme çözeltisinin içinde 5dk tutulduktan sonra tekrar saf su ile durulanmıştır.
3. Son olarak, camlar etil alkol içinde bir süre bekletilip oda sıcaklığında asılı halde kurumaya bırakılmıştır.

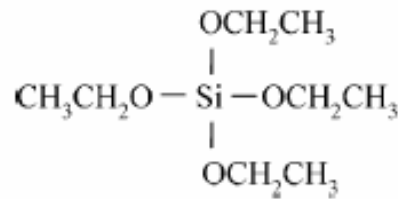
Kalıntıları yok etmek için kullanılan temizleme çözeltisini hazırlarken, 1:10 oranında potasyum kromat ve saf su kullanılmıştır. Potasyum kromat saf su ile çözülmüş ve kaynatılmıştır. Sıcak çözeltiliye saf suyun 3 katı HCl eklenmiş ve karışım tamamlanmıştır. Bu karışım, özellikle cam yüzeyleri temizlemede kullanılan çok etkili bir karışımdır.

### 4.3 Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmış daha sonra da belirli oranlarda karıştırılmışlardır. Yapılan işlemler sırasında laboratuvar sıcaklığının oda sıcaklığında olmasına özen gösterilmiştir. Kullanılan SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> çözeltilerinin hazırlanması aşağıda anlatılmıştır.

#### 4.3.1 SiO<sub>2</sub> çözeltisinin (silika) hazırlanması

Silika çözeltisi hazırlanırken, başlangıç maddesi olarak TEOS (tetraetilortosilikat, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), çözücü olarak etil alkol, saf su ve asit kataliz olarak da hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Şekil 4.1’de TEOS’un yapısı verilmiştir. 22ml TEOS, 169ml etil alkol içinde çözülmüş ve çökelti oluşumunun engellenmesi için 30dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, başka bir beherde 9ml saf suya 0,1ml HCl eklenmiş ve TEOS – etil alkol karışımına damlatılarak katılmıştır. TEOS – etil alkol karışımı bu sırada manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmektedir. Hazırlanan silika çözeltisi manyetik karıştırıcıda 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Böylece %3 SiO<sub>2</sub> içeren silika çözeltisi hazırlanmıştır. Eşitlik 4.1 ve 4.2’de TEOS çözeltisinin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları verilmiştir.



Şekil 4.1 : TEOS’un yapısı



### 4.3.2 TiO<sub>2</sub> çözeltisinin (titanya) hazırlanması

Titanya çözeltisi hazırlanırken, başlangıç maddesi olarak tetrabutylortotitanat (Ti(OBU)<sub>4</sub>), çözücü olarak etil alkol ve asetil aseton kullanılmıştır. 8,5ml Ti(OBU)<sub>4</sub>, 34ml etil alkol içinde çözülmüş ve çökelti oluşumunun engellenmesi için 30dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlem sırasında Ti(OBU)<sub>4</sub>'ün etil alkol içerisine yavaşça ilave edilmesine özen gösterilmiştir. 30dk sonunda, karışmakta olan çözeltiliye 5,2 ml asetil aseton eklenmiştir. Oluşturulan yeni karışım, manyetik karıştırıcıda 3 saat daha karıştırılmış ve böylece titanya çözeltisi elde edilmiştir.

Özellikle titanya çözeltisi hazırlanırken, laboratuvar sıcaklığının oda sıcaklığında kalmasına dikkat edilmiştir. Aksi takdirde, çözeltilde bozulmalar olduğu gözlenmiştir.

### 4.3.3 Katkılı çözeltilerin hazırlanması

Silika çözeltisi yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti dörde bölünmüş, her bir bölüme ayrı ayrı katkıları yapılmıştır. Katkılar yapılırken çözeltiler, manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaktadır. Çözeltilere hacimce %3 oranında Mn (manganeze), Co (cobalt) ve Nd (neodimyum) eklenmiştir. Katkılı çözeltiler, manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır.

## 4.4 İnce Filmlerin Hazırlanması

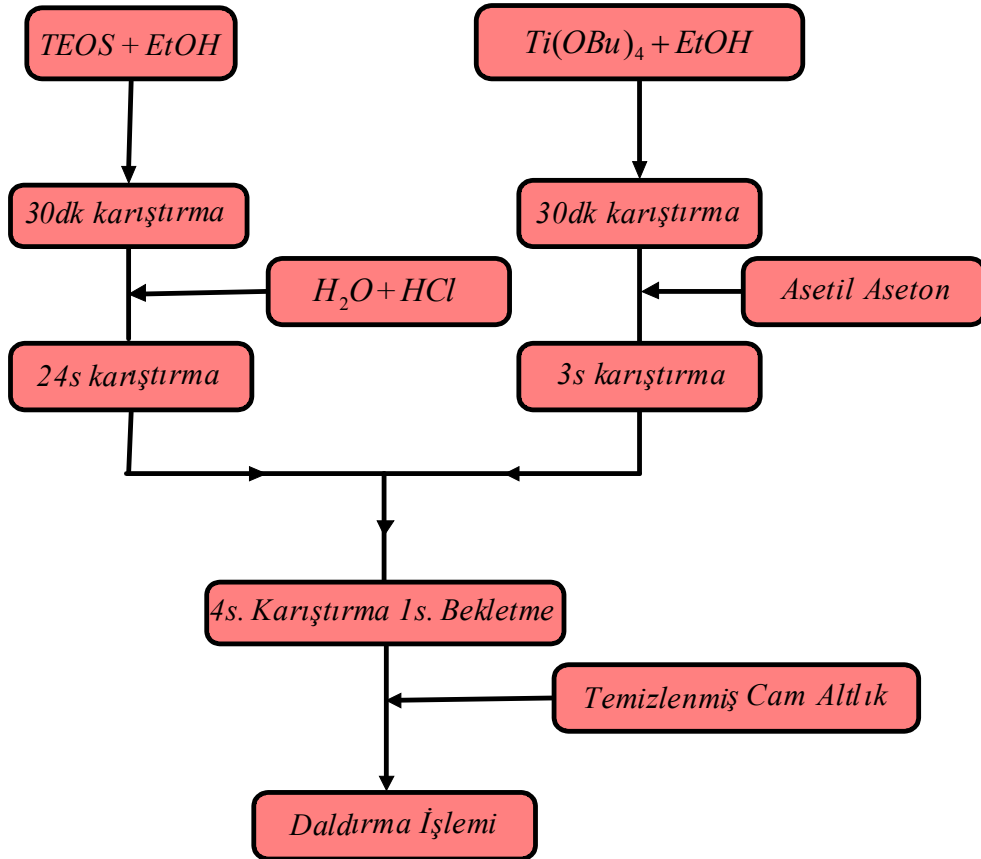
### 4.4.1 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince filmlerin hazırlanması

Bölüm 4.3'de anlatılan şekilde hazırlanan silika ve titanya çözeltileri, Tablo 4.1'de verilen oranlarda karıştırılmıştır.

Tablo 4.1 : Silika ve Titanya çözeltilerinin karışım oranları

Çözelti	Silika	Titanya
1	90%	10%
2	80%	20%
3	70%	30%
4	60%	40%

Hazırlanan karışımlar, 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 1 saat dinlendirilmiştir. Oluşan çözeltiler, Bölüm 4.2’de anlatıldığı şekilde temizlenen camlar üzerine daldırarak kaplama aleti ile depolanmıştır. Depolama sırasında, camların çözeltiliye dalış hızı 10mm/sn’dir. Depolanan camlar, 30 dakika havada, 10 dakika da 150°C sabit sıcaklığa ayarlanmış fırında bekletilmiştir. Böylece kaplamanın ilk katı tamamlanmıştır. Aynı işlem 10. kata kadar tekrar edilmiştir. Kaplama işlemi Şekil 4.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2 : İnce filmlerin depolanma aşamaları

Oluşturulan filmler arasında kıyaslamalar yapılıp, farklı özelliklerinin gözlenebilmesi amacıyla; hazırlanan farklı oranlardaki silika-titanya karışımlarının her biri için 6, 7, 8, 9 ve 10'ar katlı filmler yapılmıştır. Bu filmler, son olarak 650°C sıcaklığa çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir.

#### **4.4.2 Katkılı SiO<sub>2</sub> ince filmlerin hazırlanması**

Bölüm 4.3'de anlatıldığı şekilde hazırlanan katkılı çözeltiler 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Temizlenmiş camlar, daldırarak kaplama aletiyle 10 mm/sn hızla, Bölüm 4.3.3'de anlatılan çözeltilerle depolanmıştır. Depolanan camlar, 30 dakika havada, 10 dakika da 150°C sabit sıcaklığa ayarlanan fırında bekletilmiştir. Böylece kaplamanın ilk katı tamamlanmıştır. Her çözeltiliyle 3 kata kadar kaplamalar yapılmıştır. Çünkü 3. kattan sonra, kaplamalardaki homojenliğin bozulduğu gözlenmiştir. Oluşturulan filmler 650°C sıcaklığa çıkartılmış ve bu sıcaklıkta, fırında 30 dakika bekletilmiştir.

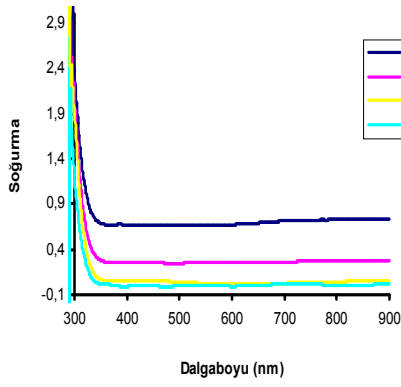
## 5. BÖLÜM SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

### 5.1 Optik Özelliklerin Belirlenmesi

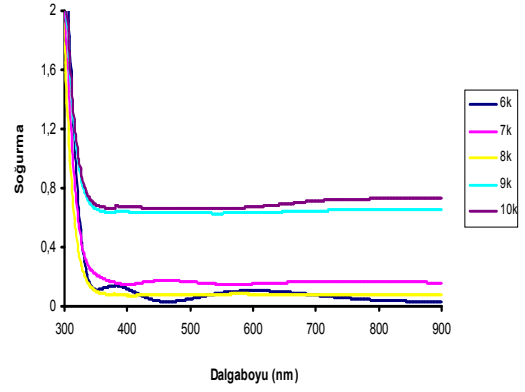
Elde edilen farklı oranlardaki SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için yapılan çalışmada önce oda sıcaklığındaki optik soğurmaları ölçülmüştür. Bu ölçümler, 300 – 900 nm dalga boyu aralığında UV/VIS Lamda 2S Spektrometresi ile yapılmıştır. Ölçümlerde elde edilen optik soğurma değerlerinin alt taban soğurmasından bağımsız olmasını sağlamak için önce sistemin zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edilmiştir.

Sol-jel daldırarak kaplama yöntemi ile, farklı oranlarda hazırlanan SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ve Co, Mn, Nd katkılı SiO<sub>2</sub> ince filmlerin optik soğurma değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Elde edilen grafiklerde, farklı oranlarda hazırlanmış SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> filmlerde, kaplama sayısı sabit tutulduğunda, çözeltideki Silisyum oranını artmasıyla, soğurmanın azaldığı görülmüştür. Oran sabit tutulup kat sayısı değiştirildiğinde ise %60 SiO<sub>2</sub>-%40 TiO<sub>2</sub> ince filmlerde kat sayısının artmasıyla, yani kalınlığın artmasıyla, soğurmanın da arttığı, %70SiO<sub>2</sub>-%30TiO<sub>2</sub> ve %80SiO<sub>2</sub>-%20TiO<sub>2</sub> ince filmlerde ise yine kat sayısının artmasıyla soğurmanı arttığı görülmüş ama kat sayısı ile orantılı artmadığı görülmüştür. Bu grafikler, Şekil 5.1’de gösterilmektedir.

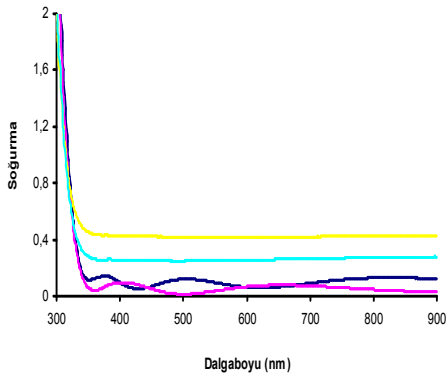
%3 Co, %3 Mn, %3 Nd katkılı SiO<sub>2</sub> filmlerde ise, katkı maddesi aynı iken kat sayısı arttırıldığında, soğurmanın da arttığı görülmüştür. Kat sayısı sabit tutulup katkı maddesi değiştirildiğinde ise, en fazla soğurmanın Mn eklendiğinde gerçekleştiği görülmüştür. Sonra sırasıyla Co ve Nd katkıları gelmektedir [36]. Grafikler Şekil 5.2’de gösterilmektedir.



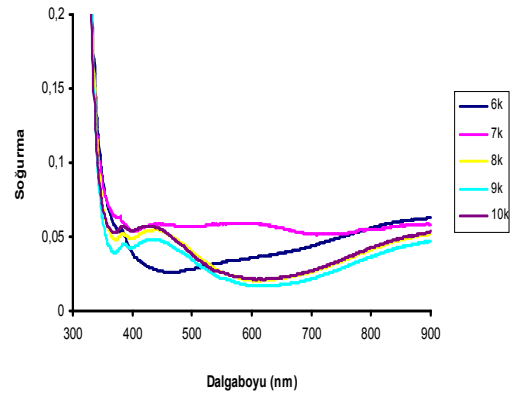
(a)



(b)



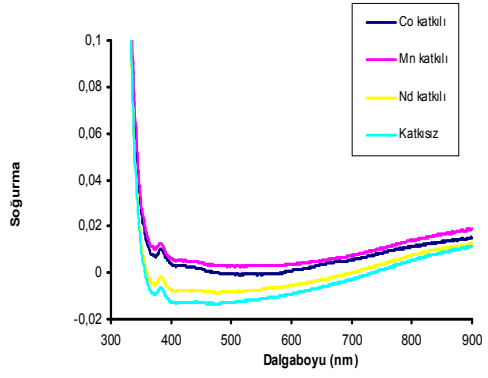
(c)



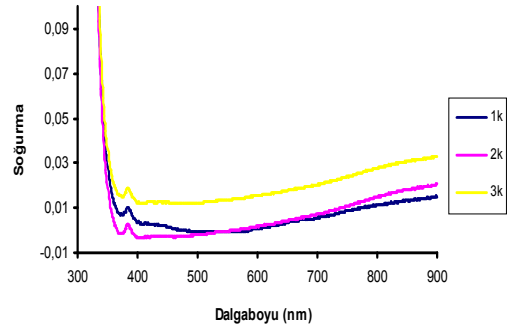
(d)

Şekil 5.1 : (a) 10 katlı %60 SiO<sub>2</sub>-%40TiO<sub>2</sub>, %70SiO<sub>2</sub>-%30TiO<sub>2</sub>, %80SiO<sub>2</sub>-%20TiO<sub>2</sub>, %90SiO<sub>2</sub>-%10TiO<sub>2</sub> (b) 6, 7, 8, 9, 10 katlı %60 SiO<sub>2</sub>-%40TiO<sub>2</sub> (c) 7, 8, 9, 10 katlı %70 SiO<sub>2</sub>-%30TiO<sub>2</sub> (d) 6, 7, 8, 9, 10 katlı %80 SiO<sub>2</sub>-%20TiO<sub>2</sub> içeren ince filmlerin soğurma-dalgaboyu grafiği.

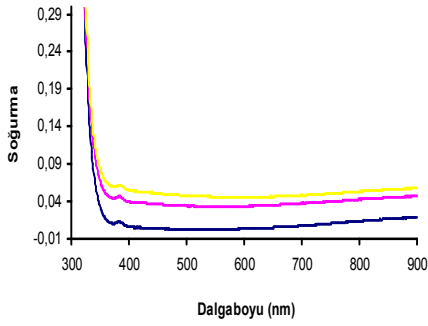




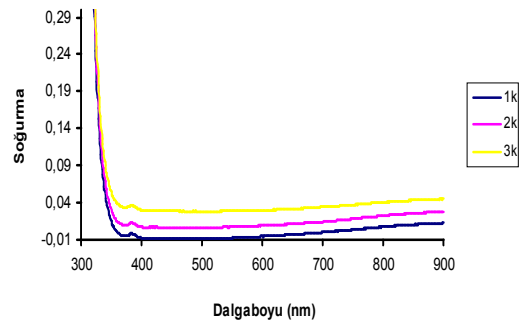
(a)



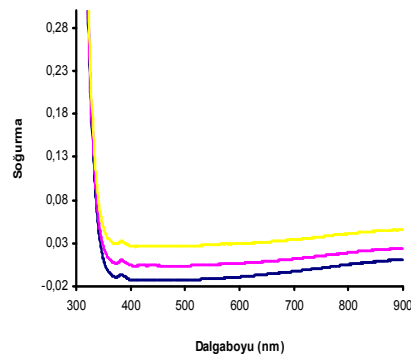
(b)



(c)



(d)

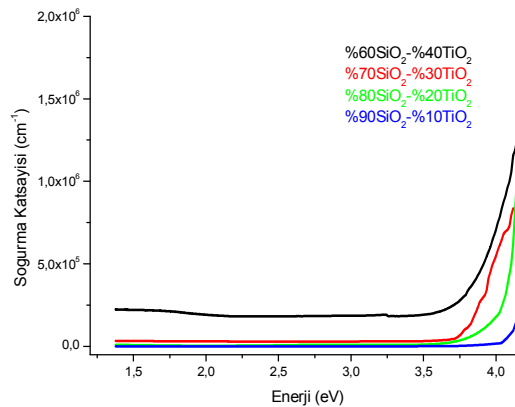


(e)

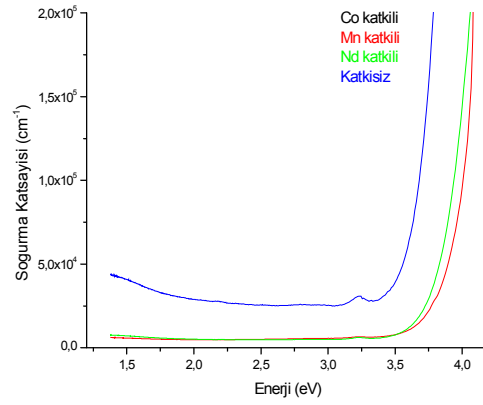
Şekil 5.2 : (a) 3 katlı %3 Co,%3 Mn,% 3Nd katkılı SiO<sub>2</sub> ve katkısız SiO<sub>2</sub> (b) 1, 2, 3 katlı %3 Co katkılı SiO<sub>2</sub> (c) 1, 2, 3 katlı %3 Mn katkılı SiO<sub>2</sub> (d) 1, 2, 3 katlı %3 Nd katkılı SiO<sub>2</sub> (e) 1, 2, 3 katlı katkısız SiO<sub>2</sub> ince filmlerin soğurma-dalgaboyu grafiği.

Filmlerin, SE (spektroskopik elipsometri) ölçümleri yapılarak kalınlıkları belirlenmiştir. Bu kalınlıkları kullanarak, eşitlik 2.26'daki gibi soğurma katsayıları hesaplanmıştır. 10 katlı, farklı oranlarda hazırlanmış SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince filmler için çizilmiş soğurma katsayısı – enerji grafiği Şekil 5.3'de ve 3 katlı, katkılı SiO<sub>2</sub> ince filmler için çizilmiş soğurma katsayısı – enerji grafiği Şekil 5.4'de gösterilmektedir.

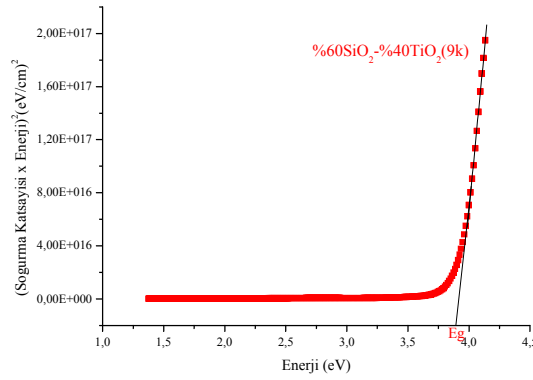
Şekil 5.3 ve 5.4'den görüldüğü gibi, düşük enerji bölgelerinde soğurma katsayısı küçük, yüksek enerji bölgelerinde ise soğurma katsayısı hızla ve enerjinin artışıyla orantılı olarak artmaktadır. Ayrıca Şekil 5.3'de, çözeltideki titanyum oranının artmasıyla soğurma katsayısının da arttığı görülmüştür. Filmlerin soğurma katsayıları elde edildikten sonra yasak enerji aralığını (E<sub>g</sub>) bulmak için  $(\alpha E)^2$ 'nin E'ye bağlı grafikleri çizilmiştir. Bu eğriye çizilen teğetin enerji eksenini kestiği nokta, yasak enerji aralığını vermektedir. Bu değerlerin literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür [37]. Bu değerlere göre %20 TiO<sub>2</sub> içeren filmlerde E<sub>g</sub> değeri 4,1 eV, %40 TiO<sub>2</sub> içeren filmlerde ise E<sub>g</sub> değeri 3,7 eV civarında bulunmuştur. Şekil 5.5, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'deki grafikler SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ve katkılı SiO<sub>2</sub> ince filmlerin  $(\alpha E)^2$ 'nin E'ye bağlı grafiklerini göstermektedir. Diğer E<sub>g</sub> değerleri ise Tablo 5.1 ve 5.2'de verilmiştir. Bu değerler, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince filmler için 3,87-3,95 eV aralığında, katkılı SiO<sub>2</sub> ince filmler için ise 3,46-3,63 eV aralığında bulunmuştur.  $(\alpha E)^2$ -E grafiklerinde çizilen teğetlerden elde edilen yasak enerji aralıkları ve filmlerin kalınlıkları Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de gösterilmektedir.



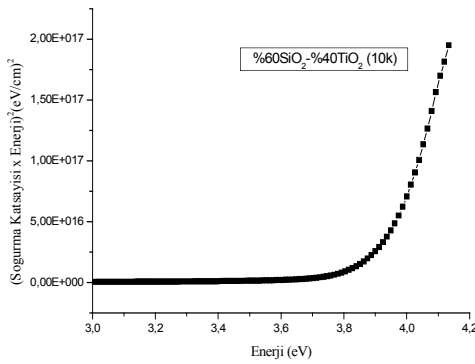
Şekil 5.3 : 10 katlı %60 SiO<sub>2</sub>-%40TiO<sub>2</sub>, %70SiO<sub>2</sub>-%30TiO<sub>2</sub>, %80SiO<sub>2</sub>-%20TiO<sub>2</sub>, %90SiO<sub>2</sub>-%10TiO<sub>2</sub> ince filmlerin soğurma katsayısı-enerji grafiği.



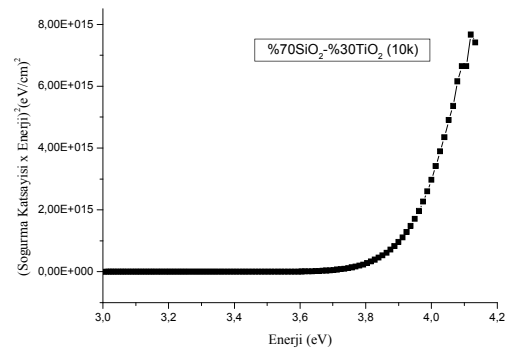
Şekil 5.4 : 3 katlı, %3 Co,%3 Mn,% 3Nd katkılı SiO<sub>2</sub> ve katkısız SiO<sub>2</sub> ince filmlerin soğurma katsayısı-enerji grafiği.



Şekil 5.5 : 9 katlı, %60 SiO<sub>2</sub> -%40 TiO<sub>2</sub> içeren ince filmin  $(\alpha E)^2$ -E grafiği ve Eg değerinin bulunuşu.

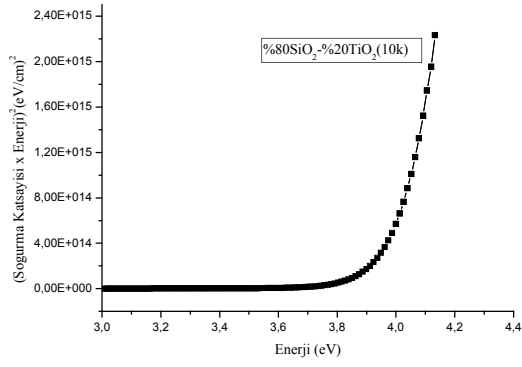


(a)

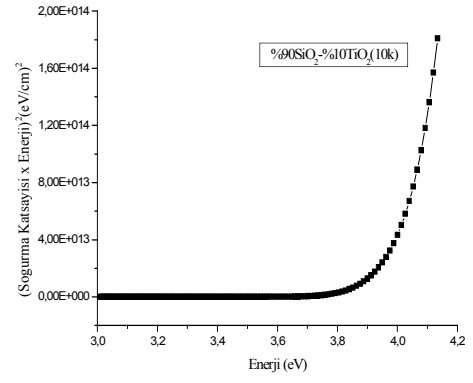


(b)

Şekil 5.6 : (a) 10 katlı %60 SiO<sub>2</sub>-%40 TiO<sub>2</sub> (b) 10 katlı %70 SiO<sub>2</sub>-%30 TiO<sub>2</sub> içeren ince filmlerin  $(\alpha E)^2$ -E grafiği.

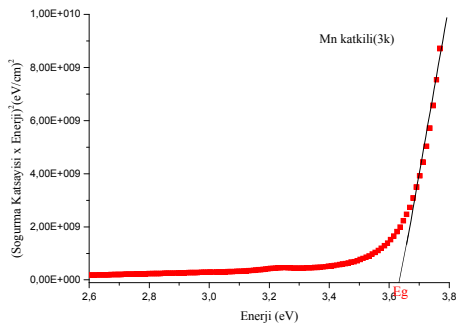


(c)

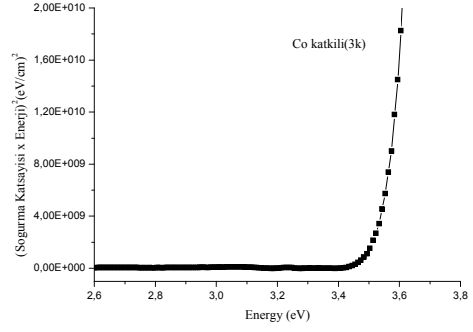


(d)

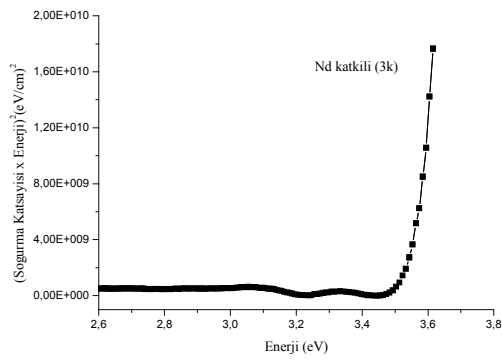
Şekil 5.6 (devam): (c) 10 katlı %80 SiO<sub>2</sub>-% 20TiO<sub>2</sub> (d) 10 katlı %90 SiO<sub>2</sub>-%10 TiO<sub>2</sub> içeren ince filmlerin  $(\alpha E)^2$ -E grafiği.



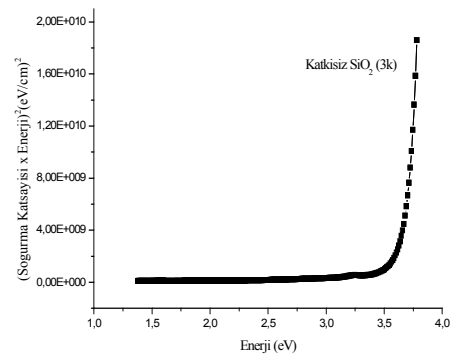
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.7 : (a) 3 katlı %3 Mn katkılı SiO<sub>2</sub> (b) 3 katlı %3 Co katkılı SiO<sub>2</sub> (c) 3 katlı %3 Nd katkılı SiO<sub>2</sub> (d) 3 katlı katkısız SiO<sub>2</sub> ince filmlerin  $(\alpha E)^2$ -E grafiği.

Tablo 5.1 : Çok katlı %60SiO<sub>2</sub>-%40 TiO<sub>2</sub>, %70SiO<sub>2</sub>-%30TiO<sub>2</sub>, %80SiO<sub>2</sub>-%20TiO<sub>2</sub>, %90SiO<sub>2</sub>-%10TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yasak enerji aralıkları (E<sub>g</sub>) ve kalınlıkları.

		E <sub>g</sub> (eV)	Kalınlık (nm)
%60SiO <sub>2</sub> -%40TiO <sub>2</sub>	6kat	3,92	11,6
	7kat	3,88	18
	8kat	3,88	39,9
	9kat	3,89	42,5
	10kat	3,87	214
%70SiO <sub>2</sub> -%30TiO <sub>2</sub>	7kat	3,87	10,0
	8kat	3,89	16,0
	9kat	3,89	196
	10kat	3,88	253
%80SiO <sub>2</sub> -%20TiO <sub>2</sub>	6kat	3,93	134
	7kat	3,93	147
	8kat	3,93	150
	9kat	3,92	167
	10kat	3,93	348
%90SiO <sub>2</sub> -%10TiO <sub>2</sub>	10kat	3,95	863

Tablo 5.2 : Çok katlı, %3Co katkılı SiO<sub>2</sub>, %3Mn katkılı SiO<sub>2</sub>, %3Nd katkılı SiO<sub>2</sub> ve katkısız SiO<sub>2</sub> ince filmlerin yasak enerji aralıkları (E<sub>g</sub>) ve kalınlıkları.

		E <sub>g</sub> (eV)	Kalınlık (nm)
%3Co katkılı	1kat	3,46	23,1
	2kat	3,50	23,0
	3kat	3,50	24
%3Mn katkılı	1kat	3,60	111,8
	2kat	3,62	148,6
	3kat	3,63	216,7
%3Nd katkılı	1kat	3,50	22,5
	2kat	3,50	112
	3kat	3,52	135
Katkısız	1kat	3,50	11,4
	2kat	3,44	10
	3kat	3,50	24,0

Tablo 5.1’de görüldüğü gibi, farklı oranlardaki SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> filmlerde yasak enerji aralığı 3,87-3,95 eV aralığındadır. Aynı oranlı filmlerin kendi içindeki farklı katları arasında bu aralıkların pek değişmediği görülmektedir. Tablo 5.2’de görülen katkılı SiO<sub>2</sub> filmlerde ise yasak enerji aralığı 3,46-3,63 eV aralığındadır.

UV görünür bölge çalışmalarında, filmlerin soğurmaları, soğurma katsayıları ve yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. SE (spektroskopik elipsometri) çalışmalarıyla ise filmlerin kırılma indisleri, kalınlıkları, sönüm sabitleri ve diğer optik sabitleri belirlenmiştir (psi ( $\psi$ ), delta ( $\Delta$ )).

Filmlerin üzerine 632 nm dalga boyunda bir dalga gönderildiğinde elde edilen kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri Tablo 5.3 ve Tablo 5.4’de gösterilmektedir. Tablo 5.3’de, %60SiO<sub>2</sub>-%40TiO<sub>2</sub> ve %80SiO<sub>2</sub>-%20TiO<sub>2</sub> ince filmlerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri verilmektedir. Bu tabloya bakıldığında ve farklı oranlı çözeltiler birbirleriyle karşılaştırıldıklarında; çözeltideki titanyum oranının artmasıyla kırılma indisinin de arttığı görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki çalışmalarla uyum göstermektedir [38, 39]. Yapılan çalışmalarda silika için kırılma indisinin yaklaşık olarak 1,45, titanya için ise yaklaşık olarak 2,07 olduğu görülmüştür. Yani çözeltideki titanyum oranının artması, kırılma indisini de arttırmaktadır. Belli oranlarda karıştırılmış silika – titanya çözeltilerindeki kırılma indisi değerleri ise bu iki değer arasında değişmektedir. Sönüm sabitlerinin ise çok küçük değerlerde olduğu görülmüştür. Tablo 5.4’de ise katkılı SiO<sub>2</sub> filmlerdeki kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri görülmektedir.

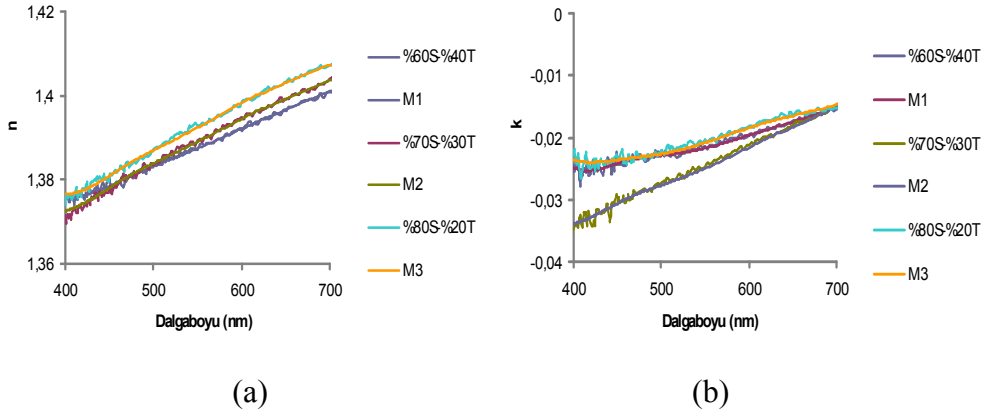
Tablo 5.3 : Çok katlı %60SiO<sub>2</sub>-%40 TiO<sub>2</sub> ve %80SiO<sub>2</sub>-%20TiO<sub>2</sub> ince filmlerdeki n (kırılma indisi) ve k (sönüm katsayısı) değerleri.

632nm’lik dalga gönderilmiştir	n (kırılma indisi)	k (sönüm katsayısı)	
%60SiO <sub>2</sub> -%40TiO <sub>2</sub>	6kat	1,89	0,119
	7kat	1,89	0,112
	8kat	1,67	-0,017
	9kat	1,90	0,185
	10kat	1,80	0,139
%80SiO <sub>2</sub> -%20TiO <sub>2</sub>	6kat	1,67	-0,033
	7kat	1,49	0,06
	8kat	1,72	0,008
	9kat	1,70	0,026
	10kat	1,67	0,012

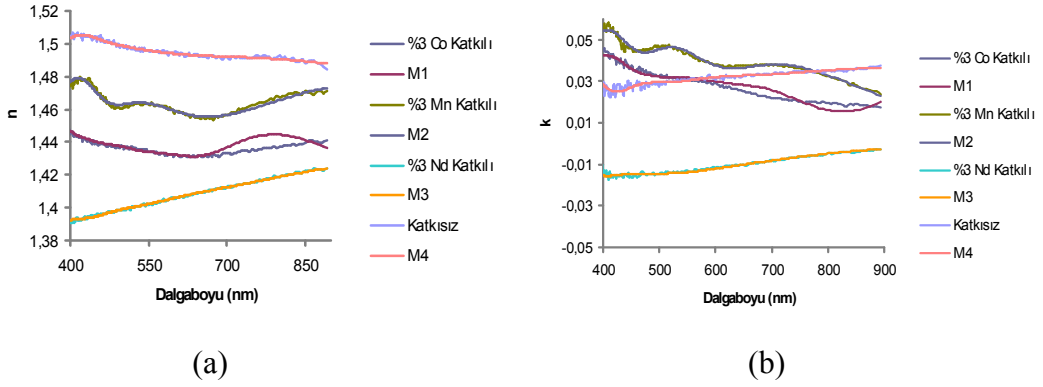
Tablo 5.4 : Çok katlı, %3Co katkılı SiO<sub>2</sub>, %3Mn katkılı SiO<sub>2</sub>, %3Nd katkılı SiO<sub>2</sub> ve katkısız SiO<sub>2</sub> ince filmlerdeki n (kırılma indisi) ve k (sönüm katsayısı) değerleri.

632nm'lik dalga gönderilmiştir		n (kırılma indisi)	k (sönüm katsayısı)
%3Co katkılı	1kat	2,19	-0,125
	2kat	2,11	-0,108
	3kat	2,33	-0,108
%3Mn katkılı	1kat	1,54	-0,084
	2kat	1,70	-0,123
	3kat	1,51	-0,006
%3Nd katkılı	1kat	2,27	-0,102
	2kat	1,53	-0,064
	3kat	1,50	-0,113
Katkısız	1kat	2,65	-0,099
	2kat	2,70	-0,177
	3kat	2,11	-0,093

Farklı oranlarda hazırlanmış, aynı kata sahip SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> filmler için, SE'den alınan datalarla çizilen kırılma indisi-dalgaboyu ve sönüm sabiti-dalgaboyu grafiği Şekil 5.8'de gösterilmektedir. Tüm örnekler için kırılma indisi ve sönüm sabiti değerleri birbirine çok yakındır. Şekil 5.8 (a)'da görüldüğü gibi dalgaboyunun artmasıyla filmlerin kırılma indisi de artmıştır. Şekil 5.8 (b)'de ise yine dalgaboyunun artmasıyla sönüm sabitinin de arttığı görülmektedir. Katkılı SiO<sub>2</sub> filmler için çizilen kırılma indisi-dalgaboyu ve sönüm sabiti-dalgaboyu grafikleri Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Buna göre, katkı maddesi değiştikçe kırılma indisinin de değiştiği görülmektedir. En büyük kırılma indisi kobalt katkılı filmlerde görülmektedir. Bu filmlerde ise, dalgaboyunun artmasıyla kırılma indisinde küçük bir azalma gözlenmiştir. Yine Şekil 5.9 (b)'ye baktığımızda, en büyük sönüm sabiti değerinin Mn katkılı filmlerde olduğu görülmektedir. Grafiklerdeki S ifadesi SiO<sub>2</sub>'yi, T ifadesi TiO<sub>2</sub>'yi ve M1, M2, M3, M4 ifadeleri değişkenlerin modellerini göstermektedir.



Şekil 5.8 : %80SiO<sub>2</sub>-%20TiO<sub>2</sub>, %70SiO<sub>2</sub>-%30TiO<sub>2</sub> ve %60SiO<sub>2</sub>-%40TiO<sub>2</sub> filmlerin; (a) kırılma indisinin (b) sönüm sabitinin dalgaboyuna göre değişimi.



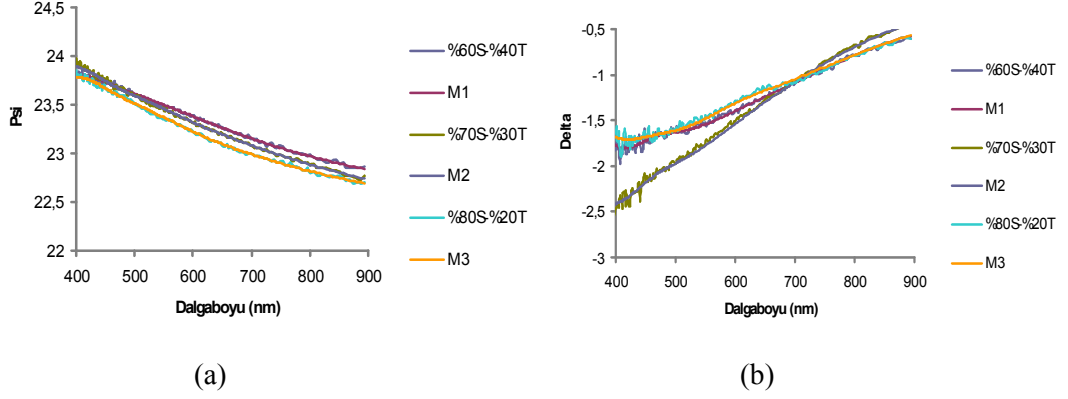
Şekil 5.9 : %3 Co katkılı SiO<sub>2</sub>, %3 Mn katkılı SiO<sub>2</sub>, %3 Nd katkılı SiO<sub>2</sub>, katkısız SiO<sub>2</sub> filmlerin; (a) kırılma indisinin (b) sönüm sabitinin dalgaboyuna göre değişimi.

Bir düzlem dalğanın, gelme düzlemi içersinde yer alan ve gelme düzlemine dik olan bileşenlerin arasındaki faz farklılığı eliptik kutuplanmaya yol açar. Genel olarak yansıma paralel ve dik bileşenlerin bağıl fazlarında ve genliklerinin oranlarında bir değişmeye neden olur. Yansımanın etkisi, bağıl faz değişimi olarak tanımlanan  $\Delta$  açısı ve genlik oranları ile ilişkili  $\psi$  açısı ile belirlenir. Farklı oranlarda hazırlanmış SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> filmler için ve katkılı SiO<sub>2</sub> filmler için çizilen  $\cos(\Delta)$  - dalgaboyu ve  $\tan(\psi)$  - dalgaboyu grafikleri Şekil 5.10 ve 5.11’de gösterilmektedir.

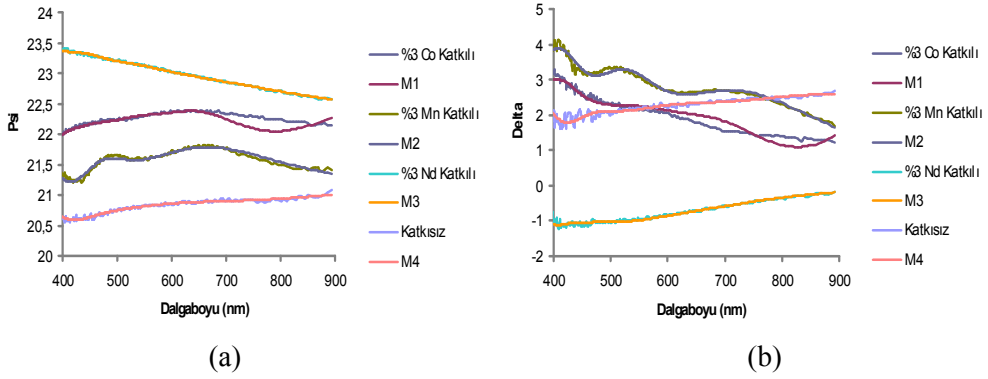
Optik sabitleri tanımlamak için Cuachy modeli kullanılmıştır. Bu model, optik sabitleri matematiksel fonksiyonlar kullanarak geniş bir spektral aralıkta tanımlar. Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’dan da görüldüğü gibi deneysel veriler Cuachy modeli ile birebir uyum göstermiştir. Yine aynı şekillerdeki M1, M2, M3 ve M4 değişkenlerin



modellerini göstermektedir. Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de de aynı durum geçerlidir. Bu grafiklerde de deneysel sonuçlar modellerle uyum göstermiştir.



Şekil 5.10 : %80SiO<sub>2</sub>-%20TiO<sub>2</sub>, %70SiO<sub>2</sub>-%30TiO<sub>2</sub> ve %60SiO<sub>2</sub>-%40TiO<sub>2</sub> filmlerin; (a) psi (ψ) – dalgaboyu, (b) delta (Δ) - dalgaboyu grafikleri.

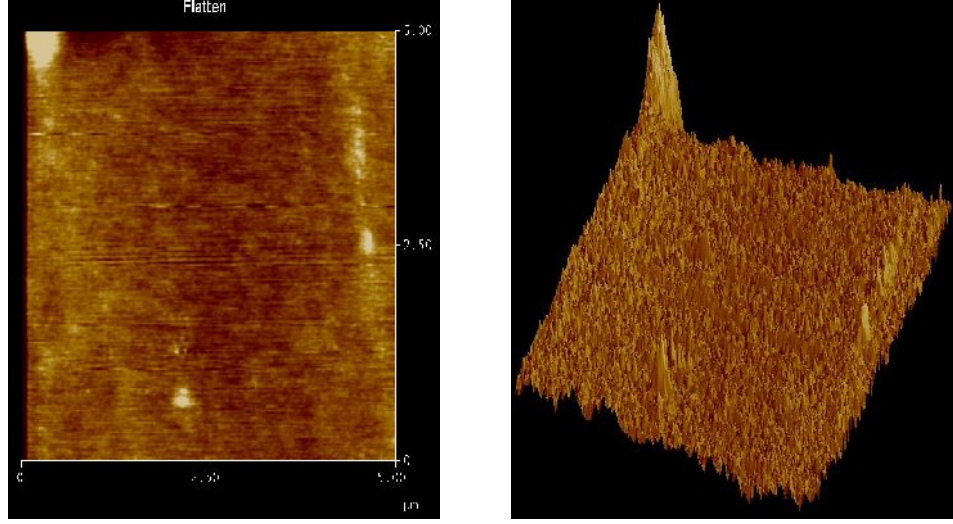


Şekil 5.11 : %3 Co katkılı SiO<sub>2</sub>, %3 Mn katkılı SiO<sub>2</sub>, %3 Nd katkılı SiO<sub>2</sub>, katkısız SiO<sub>2</sub> filmlerin; (a) psi (ψ) – dalgaboyu, (b) delta (Δ) - dalgaboyu grafikleri.

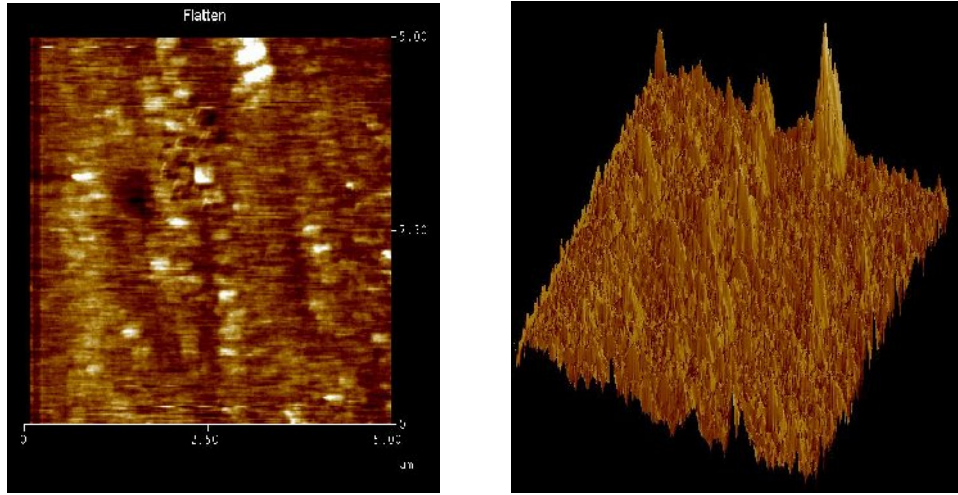
## 5.2 Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Farklı oranlarda hazırlanan SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ve katkılı SiO<sub>2</sub> ince filmlerin makro yapısını incelemek için filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Bunun için NTMDT Solver Pro Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılmıştır. İlk önce, farklı oranlardaki SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> karışımlarının filmlerin yapısına etkisini incelemek için aynı katlarda hazırlanan filmlerin 2-boyutlu ve 3-boyutlu görüntülerine bakılmıştır. Daha sonra eklenen katkı maddelerinin SiO<sub>2</sub> filmlere etkisini görmek için, Co, Mn ve Nd katkılanmış filmlerin 2-boyutlu ve 3-boyutlu

görüntülerine bakılmıştır. Şekil 5.12’de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  filmlerin AFM görüntüleri, Şekil 5.13’de de katkılı  $\text{SiO}_2$  filmlerin AFM görüntüleri verilmiştir.

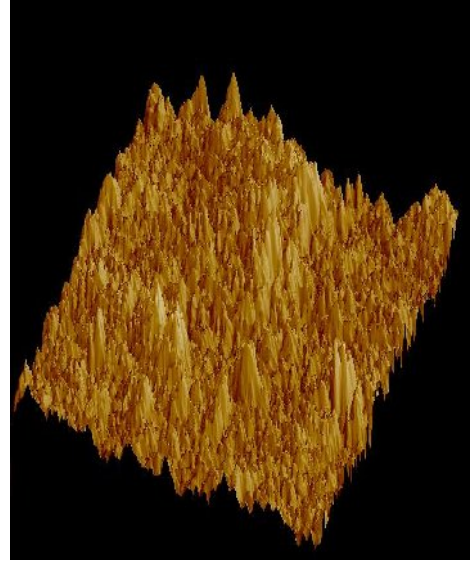
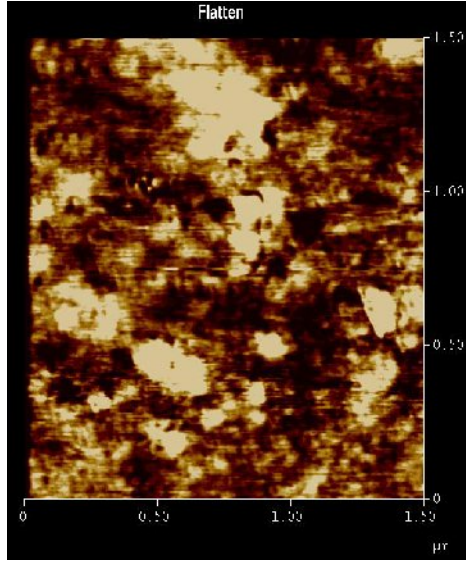


(a)

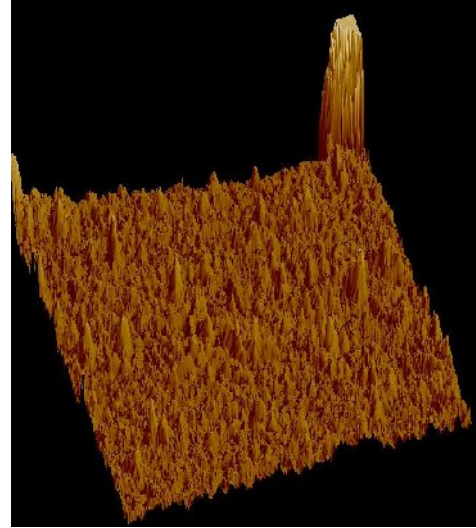
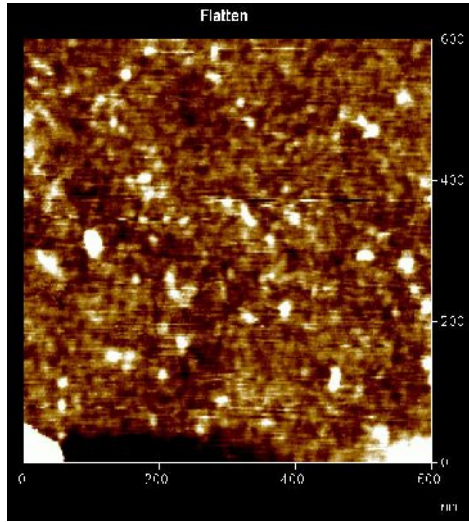


(b)

Şekil 5.12 : (a) %90 $\text{SiO}_2$ -%10 $\text{TiO}_2$  (b) %80 $\text{SiO}_2$ -%20 $\text{TiO}_2$  filmlerin 2-boyutlu ve 3-boyutlu görüntüsü.



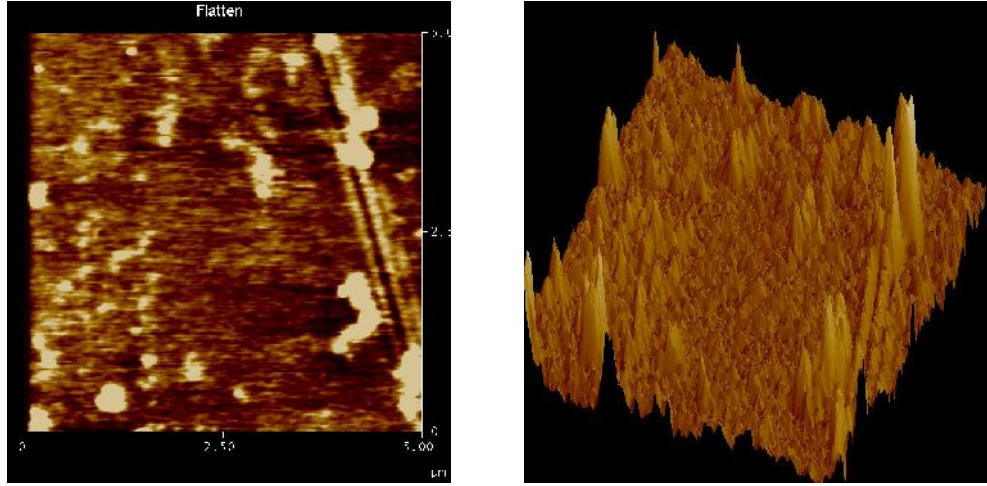
(c)



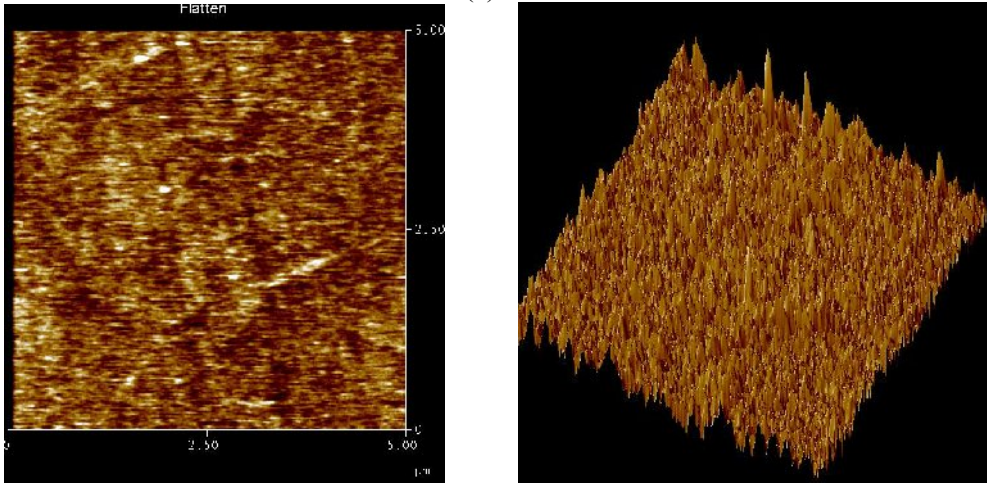
(d)

Şekil 5.12 (devam) : (c) %70SiO<sub>2</sub>-%30TiO<sub>2</sub> (d) %60SiO<sub>2</sub>-%40TiO<sub>2</sub> filmlerin 2-boyutlu ve 3-boyutlu görüntüsü.

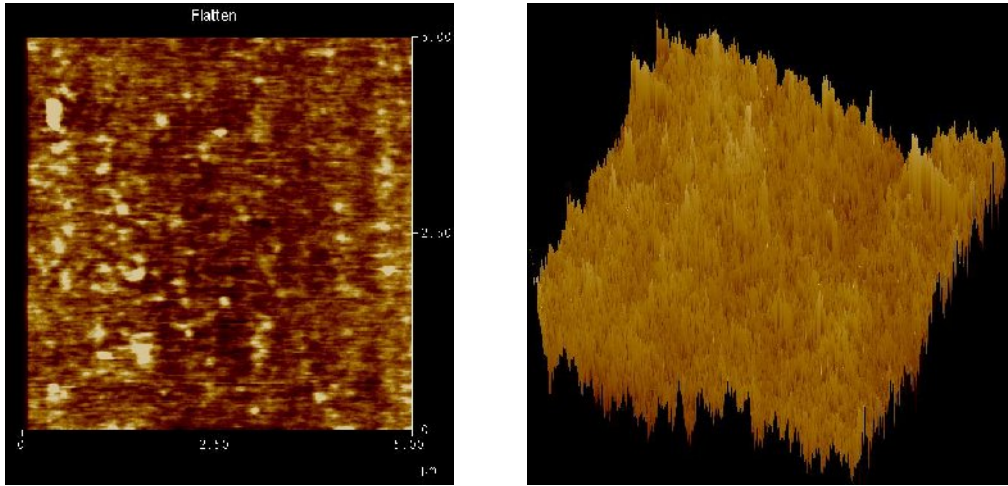
Şekil 5.12'deki 3-boyutlu görüntüler için veri ölçekleri (data scale); (a) 5 nm, (b) 5 nm, (c) 5 nm, (d) 10 nm'dir. Ayrıca pürüzlülük analizindeki Rms değerleri; (a) 0,433 nm, (b) 0,504 nm, (c) 0,297 nm, (d) 0,944 nm'dir.



(a)

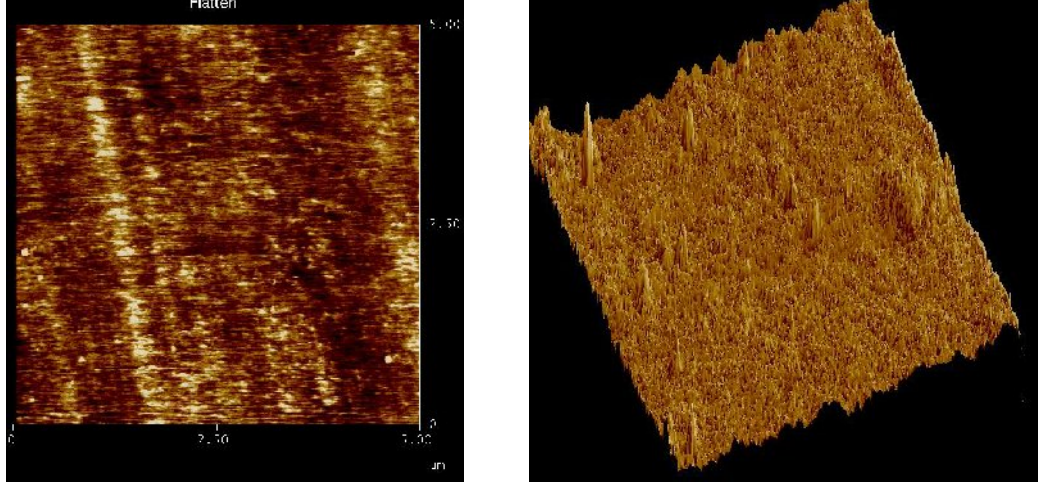


(b)



(c)

Şekil 5.13 : (a) Katkısız  $\text{SiO}_2$  (b) %3 Co katkılı  $\text{SiO}_2$  (c) %3 Mn katkılı  $\text{SiO}_2$  filmlerin 2-boyutlu ve 3-boyutlu görüntüsü.



(d)

Şekil 5.13 (devam) : (d) %3 Nd katkılı SiO<sub>2</sub> filmin 2-boyutlu ve 3-boyutlu görüntüsü.

Şekil 5.13'deki 3-boyutlu görüntüler için veri ölçekleri (data scale); (a) 10 nm, (b) 5 nm, (c) 2 nm, (d) 10 nm'dir. Ayrıca pürüzlülük analizindeki Rms değerleri; (a) 1,017 nm, (b) 0,468 nm, (c) 0,357 nm, (d) 0,567 nm'dir.

Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de filmlerin 2-boyutlu ve 3-boyutlu AFM görüntüleri verilmektedir. Filmlerin AFM'lerine bakıldığında bütün filmler için pürüzlülük değerinin 1 nm'nin altında olduğu yani filmlerin yüzeylerinin çok düz olduğu görülmüştür. Bu da altlık olarak kullanılan malzemenin ve yapılan katların düzgün olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca oran değişimlerinin ve katkı maddelerinin yüzey şekillerini ve tanecik boyutlarını değiştirdiği görülmüştür.

### 5.3 Değerlendirme ve Öneriler

Bu çalışmada, silika ve titanya çözeltileriyle Co, Mn, Nd katkı maddeleri kullanılarak farklı oranlarda ve katlarda filmler depolanmış, bu filmlerin optik ve yüzey özellikleri incelenmiştir.

Farklı oranlardaki SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için yapılan çalışmada önce oda sıcaklığındaki optik soğurmaları ölçülmüştür. Bu ölçümler, 300 – 900 nm dalga boyu aralığında UV/VIS Lamda 2S Spektrometresi ile yapılmıştır. Önce filmlerin optik soğurma değerlerinin dalga boyuna karşı grafikleri

çizilmiştir. Daha sonra SE'den elde edilen veriler de kullanılarak soğurma katsayısı ve yasak enerji aralığı hesapları yapılmıştır. Elde edilen grafiklerde, farklı oranlarda hazırlanmış SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> filmlerde, kaplama sayısı sabit tutulduğunda, çözeltideki silisyum oranını artmasıyla, soğurmanın azaldığı görülmüştür. Oran sabit tutulup kat sayısı değiştirildiğinde ise %60 SiO<sub>2</sub>-%40 TiO<sub>2</sub> ince filmlerde kat sayısının artmasıyla, soğurmanın da arttığı, %70SiO<sub>2</sub>-%30TiO<sub>2</sub> ve %80SiO<sub>2</sub>-%20TiO<sub>2</sub> ince filmlerde ise yine kat sayısının artmasıyla soğurmanı arttığı görülmüş ama diğerindeki belirgin artış görülmemiştir. %3 Co, %3 Mn, %3 Nd katkılı SiO<sub>2</sub> filmlerde ise, katkı maddesi aynı iken kat sayısı arttırıldığında, soğurmanın da arttığı görülmüştür. Kat sayısı sabit tutulup katkı maddesi değiştirildiğinde ise, en fazla soğurmanın Mn eklendiğinde gerçekleştiği görülmüştür. Sonra sırasıyla Co ve Nd katkıları gelmektedir.

Yasak enerji aralıkları,  $(\alpha E)^2$ -E grafiklerinin E eksenine çizilen teğetlerinden bulunmuştur. Düşük enerji bölgelerinde soğurma katsayısının küçük, yüksek enerji bölgelerinde ise soğurma katsayısının hızla ve enerjinin artışıyla orantılı olarak arttığı görülmüştür.  $(\alpha E)^2$ -E grafiklerine çizilen teğetle bulunan yasak enerji aralığı SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince filmler için 3,87-3,95 eV aralığında, katkılı SiO<sub>2</sub> ince filmler için ise 3,46-3,63 aralığında bulunmuştur.

Yine SE (spektroskopik elipsometri) çalışmalarıyla filmlerin kalınlıkları, kırılma indisleri, sönüm sabitleri ve diğer optik sabitleri belirlenmiştir (psi ( $\psi$ ), delta ( $\Delta$ )). Filmlerin üzerine 632 nm dalga boyunda bir dalga gönderildiğinde, çözeltideki titanyum oranının artmasıyla kırılma indisinin de arttığı ve bu sonucun literatürdeki çalışmalarla uyum gösterdiği görülmüştür. Sönüm sabitlerinin ise çok küçük değerlerde olduğu görülmüştür. Katkılı SiO<sub>2</sub> filmlerde ise, Co katkılı filmlerin kırılma indislerinin diğer katkılı filmlere göre daha büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca çizilen kırılma indisi-dalgaboyu ve sönüm sabiti-dalgaboyu grafiklerinden, tüm örnekler için kırılma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin birbirine çok yakın değerler olduğu görülmüştür. %70 SiO<sub>2</sub>-%30 TiO<sub>2</sub> ve %80 SiO<sub>2</sub>-%20 TiO<sub>2</sub> filmlerde dalgaboyunun artmasının, kırılma indisi üzerinde çok fazla bir etkisi görülmemiştir. Katkılı SiO<sub>2</sub> filmler için kırılma indisi-dalgaboyu ve sönüm sabiti-dalgaboyu

grafikleri çizilmiş, bunlara göre de katkı maddesi değıştikçe kırılma indisinin de değıştiği görölmüşür. En büyük kırılma indisinin kobalt katkılı filmlerde olduğu belirlenmiş ve bu filmlerde de, dalgaboyunun artmasıyla kırılma indisinde küçük bir azalma gözlenmiştir.

Optik sabitler olan  $\Delta$  ve  $\psi$ 'nin dalgaboyuna göre grafikleri çizilmiş, bu grafiklerin de kullanılan Cuachy modeli ile birebir uyum gösterdiği görölmüşür.

Ayrıca filmlerin yüzey özelliklerine bakmak için AFM kullanılmış, 2-boyutlu ve 3-boyutlu görüntüler elde edilmiştir. Pürüzlülük analizinde (roughness analysis) bütün örnekler için bu değerin 1nm'nin altında olduğu yani yüzeylerin düzgün olduğu görölmüşür. Farklı oranlı filmlerin ve katkı maddelerinin yüzey şekillerini ve tanecik boyutlarını değıştirdiği gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak; elde edilen filmlere ve sonuçlara bakıldığında, ortam koşullarının film eldesinde önemli olduğu anlaşılmıştır. Özellikle titanya kullanılırken, çözeltinin çok çabuk bozulduğu, ortamdaki nemden ve sıcaklıktan çok fazla etkilendiği görölmüşür. Bu yüzden bu tür çözeltileri kullanırken, ortam sıcaklığının oda sıcaklığında sabit tutulması gerekmektedir. Ayrıca kaplamalar yapılırken, çözeltinin etkilenmemesi için içinden azot gazı geçirilerek havası alınmış bir tüp düzeneği kullanılırsa daha faydalı olacaktır.

Eğer daldırarak kaplama yöntemi kullanılıyorsa daldırma hızının sabit tutulması ve örneğin kaplama yapıldıktan sonra havada kuruma süresinin her kat için aynı olması çok önemlidir. Daldırma işlemleri arasında yapılan ısıtma işlemlerinin de süreleri, her kat için eşit olmalıdır. Bir sonraki kaplamayı yaparken, örneğin tam kurumamış olması kalınlıkta değışikliklere yol açabilir. Bu tür film eldelerinde, son tavlama sıcaklığı da çok önemlidir. Tavlama sıcaklığının yüksek olması taneciklerin daha iyi görölmesini ve kristal yapının daha iyi oluşmasını sağlar.

## KAYNAKLAR

- [1] Minami, T., Katata, N., Tadanaga, K., *Spie*, 3136, 168-175, (1997).
- [2] Wang, P. W., Sui, S., Wang, W., Durrer, W., *Thin Solid Films*, 295, 142-146, (1997).
- [3] Thelen, A., Design of Optical Interference Coatings, *Mc Graw - Hill Book Company*, Hamburg, (1989).
- [4] Möller, H. J., Semiconductors for Solar Cells, *Artech House Inc.*, Norwood, (1993).
- [5] B. E. Yoldaş, T. W. O’Keeffe, *Applied Optics*, 18, 3133-3138, (1975).
- [6] Demiryont, H., Thompson, L. R., Collins, G. J., *Applied Optics*, 25, 8, 1311-1317, (1986).
- [7] Granqvist, C. G., Azens, A., Isidorsson, J., Kharazi, M., Kullman, L., Lindström, T., Niklasson, G. A., Ribbing, CC-G., Rönnow, D., Stromme Mattsson, M., Veszelei, V., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218, 273-279, (1997).
- [8] Munro, B., Krämer, S., Zapp, P., Krugg, H., Schmidt, H., *Spie*, 3136, (1997).
- [9] Bach, H., Krause, D., “Thin Films on Glass”, *Springer-Verlag*, Berlin, Heidelberg, New York, (1997).
- [10] Tıǧlı, Sema, “ZrO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Oluşturulması ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2000).
- [11] Pehlivan, Esat, “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı ZrO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Optik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2000).
- [12] Klein, Lisa C., “Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and specialty shapes”, *Noyes Publications*, 55, (1988).
- [13] Kittel, C., *Introduction Solid States Physics*, (1986).
- [14] Büget, U., PN Eklemleri Kristal Diyot ve Transistörler, *Meteksan Yayınları*, 117, (1993).
- [15] Fox M., Optical Properties of Solids, *Oxford University Press*, Newyork, 305 s, (2001).



- [16] Minami ,T., H. Nanto, S. Takata, *Jpn. Applied Physics*, 23, L 280, (1984).
- [17] SZE, S. M., *Physics of Semiconductor Devices 2nd. Bell Laboratories Incorporated Nurray Hill*, Newjersey, (1981).
- [18] Hook, J. R. and Hall, H.E., *Katihal Fizîgi, Literatür Yayıncılık*, İstanbul, (1999).
- [19] Jeong, Y. K. and Choi, G. M., *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 81, (1996).
- [20] Ateşalp, D., Optical and Electrical Properties of Reactively Evaporated and Sol-Gel Derived In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> and ITO Films, (1997).
- [21] Askeland, D.R. Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, (Çev. M. Erdogan), Cilt 2, *Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti.*, Ankara, 712, (1998).
- [22] Omar M.A., Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, *Addison-Wesley Publishing Company*, USA, 669, (1993).
- [23] Ilıcan S., Çağlar Y., Çağlar M., *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9.Cilt, 1.Sayı*, (2005).
- [24] Subramanyam T.K., Naidu B.S, Uthanna S., Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films, *Optical Materials*, 13: 239–247, (1998).
- [25] Öztürk K., Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle ZnS İnce Filmlerinin Üretimi ve Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi, Yük. Lis. Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon, 64, (2003).
- [26] Pankove, J. I., Optical Process in Semiconductors. Dover Publications, *Inc. New York*, 422, (1971).
- [27] Bilgin V., ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi , Doktora Tezi, *Osmangazi Üniversitesi*, Eskisehir, 165, (2003).
- [28] Arabacı E., ZnS Yarıiletken Bilesiginin Spray Pyrolysis Yöntemi İle Elde Edilmesi, Yük. Lis. Tezi, *Osmangazi Üniversitesi*, Eskisehir, 80, (2001).
- [29] Eckertova, L., Pysics of Thin Films, *Plenum Press*, New York and London, 340, (1986).
- [30] Randhawa, H., CAPD Technology. *Thin Solid Films*, 167: 175-185, (1988).
- [31] Petrov, I., Orlinov, V., Misiuk, A., Highly Oriented ZnO Films Obtained by D.C. Reactive Sputtering of a Zinc Target. *Thin Film Solids*, 120: 55-67, (1984).

- [32] Şener D., Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (2006).
- [33] Dirk W. Schubert, Thomas Dunkel; Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution; **Materials Research Innovations Vol. 7**, 314, (2003).
- [34] Doğan, M., 21. Yüzyılın Teknolojisi Nanoteknoloji, **Popüler Bilim Dergisi**, 128;32-36, (2004).
- [35] Yrd. Doç. Dr. Atilla Evcin, **Sol-jel Prosesleri Ders Notları**, (1998).
- [36] Mohallem N.D.S., Aegerter M.A., **J.of Non-Crystalline Solids**, 100,526-530 (1988).
- [37] Aguado J., Grieken R., Lopez-Munoz M., Marugan J., **Applied Catalysis A: General**, 312, 202–212 (2006).
- [38] Houmard M., Riassetto D., Roussel F., Bourgeois A., Berthome G., Joud J.C., Langlet M., **Applied Surface Science**, 254, 1405–1414 (2007).
- [39] Soutar A., Fokkink B., Xianting Z., Nee Su T., Wu L., **Surface Technology Group, Process Teechnology Division**, (2001).

## **ÖZGEÇMİŞ**

1983 yılında Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2001 yılında Kocaeli Anadolu Lisesi'nden mezun olarak lise öğrenimini tamamladı. 2001 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldu. Eylül 2005'de Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.