

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI YÜZEYLER ÜZERİNE SPRAY-PYROLYSIS
YÖNTEMİ İLE TiO₂ İNCE FİLMLEİNİN BÜYÜTÜLMESİ**

HALİL İBRAHİM YETER

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZİNCAN
2012**

Her Hakkı Saklıdır

Prof. Dr. A. Ercan EKİNCİ danışmanlığında, Halil İbrahim YETER tarafından hazırlanan bu çalışma 10/02/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. A. Ercan EKİNCİ

İmza:

Üye : Doç. Dr. Paşa YALÇIN

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Recep POLAT
Enstitü Müdürü

10.02.2012

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**FARKLI YÜZEYLER ÜZERİNE SPRAY-PYROLYSIS YÖNTEMİ
İLE TiO₂ İNCE FİMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ****Halil İbrahim YETER****Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı****Danışman : Prof. Dr. A. Ercan EKİNCİ**

Bu çalışmada farklı alttaş malzemelerin üzerine spray pyrolysis metodu kullanılarak değişik TiCl₄ konsantrasyonlarında TiO₂ ince filmler elde edilmiştir. Daha sonra bu malzemeler üzerinde tavlama işleminin etkisini görmek için numunelerden bazılarını 500 °C'deki fırın içerisinde hava ortamında 2 saat tavlama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen numunelerin XRD, SEM ,EDX ve UV analizlerine bakılarak uygulanan çözeltinin ve tavlama işleminin oluşan TiO₂ ince filmlerde etkili olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen TiO₂ ince filmlerinin fiziksel özelliklerinin çözelti konsantrasyonuna ve tavlama işlemine bağlı olarak bazı değişiklikler gösterdiği kaydedilmiştir.

2012, 60 sayfa**Anahtar Kelimeler:** TiO₂, ince film, spray pyrolysis

ABSTRACT

Master Thesis

**GROWTH ON DIFFERENT SURFACES TiO₂ THIN FILMS
BY SPRAY-PYROLYSIS METHOD****Halil İbrahim YETER****Erzincan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics****Supervisor: Prof. Dr. A. Ercan EKİNCİ**

In this study, TiO₂ thin films were obtained in different TiCl₄ substrate concentrations on different materials by using spray pyrolysis method. Later, some of these samples were applied annealing process in an oven at 500 °C for two hours to see the effect of air annealing process at these materials. It was understood that the solution and the annealing process were effective at the TiO₂ thin films by examining the XRD, SEM, EDX and UV analysis of the obtained samples. It was observed that physical properties of obtained TiO₂ thin films have changed depending on the solution concentration and the annealing process.

2012, 60 pages**Keywords:** TiO₂, thin film, spray pyrolysis

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde ve çalışma sürecinde her türlü destek ve imkanı sağlayıp bana yol gösteren danışman hocam sayın Prof. Dr. A. Ercan EKİNCİ'ye en içten teşekkür ve saygılarımı arz ederim.

Bu süreçte laboratuarda çalışma imkanı sağlayan ve her konuda destek sağlayan Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a Bölümümüz Öğretim elemanları sayın Yrd. Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK'a , sayın Yard. Doç. Dr. Sibel MORKOÇ KARADENİZ'e , sayın Arş. Gör. Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ'a , sayın Arş. Gör. Fatma Nur TUZLUCA'ya ve Atatürk Üniversitesinden sayın Arş. Gör. Demet TATAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tüm öğrenim hayatım boyunca, hem maddi hem de manevi destek veren aileme sonsuz teşekkür ederim.

Halil İbrahim YETER

Şubat, 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Yarıiletkenler.....	4
2.1.1. Yarıiletkenlerin Tarihi.....	7
2.1.2. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi.....	8
2.1.3. Yarıiletkenlerin Kristal Yapısı.....	9
2.1.4. Yarıiletken İnce Filmler.....	12
2.2. TiO ₂ 'ye Genel Bakış.....	14
2.2.1. TiO ₂ 'nin Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	14
2.2.2. TiO ₂ 'nin Uygulama Alanları.....	16
2.3. X-Işını Kırınımı.....	17
2.4. İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	22
2.4.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri.....	22
2.4.1.1. Vakum İçinde Buharlaştırma.....	22
2.4.1.2. Reaktif Buharlaştırma.....	22
2.4.1.3. Sputtering.....	23
2.4.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri.....	23
2.4.2.1. Sol-Jel Yöntemi.....	23
2.4.2.2. Kimyasal Buhar Birikimi.....	24
2.4.2.3. Elektro Kaplama.....	24
2.4.2.4. Spray Pyrolysis Yöntemi.....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Spray Pyrolysis Yöntemi (Püskürtme Yöntemi).....	25

3.1.1. Kullanılan Püskürtme Sistemi.....	28
3.1.2. Isıtıcı, Sıcaklık Kontrolü, Seçilen Sıcaklıklar ve Altlık Malzemeler	28
3.1.3. Püskürtme Başlığı (spray-head)	28
3.1.4. Püskürtme Basıncı	30
3.1.5. Çözelti Akış Hızı	30
3.2. TiO ₂ İnce Filmlerin Elde Edilmesi.....	30
3.2.1. Çözeltinin Hazırlanışı	30
3.2.2. Sıcaklık Kontrolü , Seçilen Sıcaklıklar	31
3.2.3. Tavlama İşlemi	31
3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskopi Ölçümleri (SEM)	31
3.2.5. Ultraviyole Spektroskopisi Ölçümleri (UV)	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	33
4.1. XRD Spektrum Analizleri	33
4.2. SEM Analizleri	36
4.3. EDX Spektrum Analizleri	39
4.4. UV Spektrum Analizleri.....	42
5. SONUÇ	43
6. KAYNAKLAR	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Periyodik tablo	5
Şekil 2.2. Bileşik yarıiletkenler	5
Şekil 2.3. İletken, yarıiletken ve yalıtkanın enerji bant yapısı.	6
Şekil 2.4. Bir yarıiletkenin enerji-bant diyagramı	7
Şekil 2.5. Katı kristallerin enerji bant diyagramı şematik olarak gösterilmiştir. Burada yalıtkanların en büyük enerji aralığına sahip olduğu görülmektedir (Ilıcan, 2001).	10
Şekil 2.6. (a) metal (b) yarımetal (c) yarıiletken (d) yalıtkanlarda şematik olarak enerji bant diyagramları.	10
Şekil 2.7. (a) kübik (b) hegzagonal	11
Şekil 2.8. TiO ₂ 'nin iki farklı birim hücresi a) rutile b) anatase c) rutile yapı içinde bir oktahedronun yerleşimi.	15
Şekil 2.9. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğratılması	18
Şekil 3.1. Spray pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Korkmaz, 1994).	26
Şekil 3.2. Spray-pyrolysis deney seti.	27
Şekil 3.3. Spray Pyrolysis yönteminde kullanılan püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin gösterimi	29
Şekil 4.1. T=450±10 °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak ITO altlık üzerine büyütülen T=500 °C'de tavlama işlemi uygulanan filmin XRD spektrumu	34
Şekil 4.2. T=450±10 °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak QUARTZ altlık üzerine büyütülen T=500 °C'de tavlama işlemi uygulanan filmin XRD spektrumu	34
Şekil 4.3. T=450±10 °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak LAM altlık üzerine büyütülmüş filmin XRD spektrumu	35
Şekil 4.4. T=450±10 °C'de 50 ml % 5'lik çözelti hazırlanarak LAM altlık üzerine büyütülmüş filmin XRD spektrumu	36
Şekil 4.5. T=450±10 °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak ITO üzerine büyütülen T=500 °C'de tavlama işlemi uygulanan filmin SEM görüntüsü	37
Şekil 4.6. T=450±10 °C'de 50 ml % 2,5'lik çözelti hazırlanarak QUARTZ üzerine büyütülen T=500 °C'de tavlama işlemi uygulanan filmin SEM görüntüsü	37
Şekil 4.7. T=450±10 °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak LAM üzerine büyütülmüş filmin SEM görüntüsü	38
Şekil 4.8. T=450±10 °C'de 50 ml %5'lik çözelti hazırlanarak LAM üzerine büyütülen filmin SEM görüntüsü	39

Şekil 4.9. T=450±10 °C’de 50 ml %2,5’lik çözelti hazırlanarak ITO altlık üzerine büyütülen T=500 °C’de tavlama işlemi uygulanan filmin EDX spektrumu	40
Şekil 4.10. T=450±10 °C’de 50 ml % 2,5’lik çözelti hazırlanarak QUARTZ üzerine büyütülen T=500 °C’de tavlama işlemi uygulanan filmin EDX spektrumu	40
Şekil 4.11. T=450±10 °C’de 50 ml %2,5’lik çözelti hazırlanarak LAMüzerine büyütülmüş filmin EDX spektrumu	41
Şekil 4.12. T=450±10 °C’de 50 ml %5’lik çözelti hazırlanarak LAM üzerine büyütülen filmin EDX spektrumu	41
Şekil 4.13. T=450±10 °C’de 50 ml %2,5’lik çözelti hazırlanarak LAM üzerine büyütülen filmin UV spektrumu	42
Şekil 4.14. T=450±10 °C’de 50 ml %5’lik çözelti hazırlanarak LAM üzerine büyütülmüş filmin UV spektrumu.....	42

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. TiO ₂ 'nin yapı parametreleri (Bardakçı, 2007)	14
Tablo 2.2. TiO ₂ 'nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve E _g değerleri (Bardakçı, 2007) ..	15

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- a: Kristalografik örgü parametresi
d: Kristal düzlemleri arası uzaklık
E_g: Yasak enerji aralığı
E_c: İletim bandı enerji seviyesi
E_v: Valans bandı enerji seviyesi
E_a: Katkılı yarıiletkende akseptör enerji seviyesi
E_F: Fermi enerji seviyesi
q: Bragg açısı
2q: Kırınım açısı
(hkl): Miller indisleri
UV: Ultraviolet (Ultraviyole)
AFM: Atomik kuvvet mikroskobu
SEM: Taramalı elektron mikroskobu
XRD: X-ışını kırınımı
SPT: Püskürtme tekniği
TiO₂: Titanyum dioksit
TiCl₄: Titanyum klorür

1. GİRİŞ

Son yıllarda TiO₂ (titanyum dioksit) farklı kimyasal, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı araştırmalarda çok sık kullanılmaya başlanmıştır (Liu vd. 2001; Kaitvichvanukul vd. 2005). TiO₂ ince filmler, amorf ve üç farklı kristal yapıda hazırlanabilmektedir (Leprince-whang vd. 2001). Bir yarıiletken olarak TiO₂ geniş bir yasak bant aralığına ve yüksek kırma indisine sahiptir. Dalga boyu spektrumu geniş bir aralıkta ve yüksek bir geçirgenliğe sahiptir (Karunagaran vd. 2005). Bu özelliklerinden dolayı, elektrokromik devre elemanı (Walid vd. 2005) ve termokromik devre elemanı olarak devrelerde, güneş pillerinde (Karuppuchamy vd. 2005) ve optik devrelerde yansıtımcı kaplamalar (antireflective-AR) (Vicente vd. 2001), koruyucu kaplamalar, gaz sensörlerinde (Rothschild A. vd. 2003) ve yine farklı optiksel özelliklere sahip filmler olarak, uygulama ve araştırmalarda yer almaktadır (Gökgöz, 2010). Yüksek bir dielektrik sabite sahip olması ve iyi bir yalıtkan olmasından dolayı MIS (metal-insulator-semiconductor) ve alan etkili transistor (MISFET) uygulamaları için de iyi bir adaydır (Özmen, 2006). TiO₂'yi diğer yarıiletkenlere üstün kılan bir özelliği de foto katalizör (photocatalysis) olarak benzersiz oluşudur (Bardakçı, 2007). 1969'da Honda-Fujishima tarafından aydınlatılan titanyum dioksit elektrotun, suyu bileşenlerine ayırdığının keşfedilmesi ve 1977'de su içindeki siyanürün aynı yöntemle ayrıştırılabileceğinin ortaya konulmasından sonra organik atıklardan dolayı, oluşan çevre problemlerinin çözülmesinde büyük bir kurtarıcı olarak görülmektedir (Watanabe vd. 1999; Ikezeva vd. 2001). Bu yöntemle zararlı organik bileşikler, karbondioksit ve su gibi bileşiklere dönüştürülmektedir (Ding Z vd. 2001; Bahneman, 2004; Bardakçı, 2007). Aynı zamanda foto aktivite sırasında yüzey üzerinde korozyon meydana geldiğinden, özellikle otomotiv ve inşaat sektöründe aynalarda, camlarda ve benzer yapılarda, kendini temizleyen yapılar olarak kullanılmaktadır (Katsumata vd. 2005).

TiO₂ ince filmler başlangıç malzemelerine göre püskürtme, kimyasal buhar biriktirme ve sol-jel yöntemi gibi farklı yöntemlerle hazırlanabilmektedir (Bardakçı 2007 ;Sonawane vd. 2002). Bununla birlikte, spray pyrolysis yöntemi ile homojen filmler elde edilebilmesi, film kaplama sürecinin kolay kontrol edilebilmesi, düşük çalışma sıcaklığı, geniş alanların

kolayca kaplanabilmesi, düşük donanım giderleri gibi birçok üstün özelliği ile çok katlı oksit filmler hazırlamak için en uygun yöntemdir (Kajitvichyanukul vd. 2005).

Son zamanlarda ZnO-TiO₂ çekirdekli hücre yapılarından oluşmuş ZnO nanoçubuklar üzerine SPD(Spray Pyrolysis Deposition) ve ALD(Atomic Layer Deposition) metodlarıyla büyütülen ince TiO₂ tabakalardan oldukça ince emici güneş hücre yapısının geliştirildiği rapor edildi. Aynı zamanda TiO₂ kabuğun yük taşıyıcılarına tünel sağlamak için yeterince ince olması gerekmektedir (I. Oja Acik vd. 2009).

Spray Pyrolysis metodu ile elde edilen filmler, genellikle polikristal yapıdadırlar. Son zamanlarda polikristaller, tek kristallerin yerine tercih edilmektedirler. Bunun nedeni; tek kristallerin elde edilmesinin zor ve pahalı olmasıdır. Polikristallerin elde edilmesinde kullanılan metotlar ise daha basit ve ekonomiktir. Ancak polikristal yarıiletken güneş pillerinin verimlilikleri , tek kristallerinkine göre daha düşüktür. Polikristal filmler; güneş pilleri, lazerler, diyotlar, infrared ve fotodedektörlerde geniş kullanım alanlarına sahiptirler (Korkmaz, 1994).

Yarıiletken malzemelerin elektronik endüstrisinde , oldukça önemli bir yeri vardır. Transistor, diyot, fotovoltaik güneş pili, detektör ve güneş pillerinin temelini yarıiletkenler oluşturur. Bu cihazlar elektronik devre elemanı olarak tek başlarına veya entegre devrelerin bir parçası olarak kullanılabilirler (Şam, 2007).

Günümüz teknolojisindeki hızlı gelişmeler sonucu, enerji problemi ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu nedenle yapılan çalışmalar, yeni enerji kaynakları bulmaya yönelmiştir. Değişik enerji kaynakları araştırılırken, çevre faktörü göz önüne alındığında, sürekli bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinden faydalanma gündeme gelmiştir ve böylece güneş pili üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır. Yarıiletken ince film güneş pillerinin, tek kristal güneş pillerine göre daha kolay yapılması ve daha ucuz olması nedeni ile, güneş pillerinde geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Si, Ge, ve GaAs gibi tek kristalleri ile CdS, CdSe, CdTe, Cu₂S, InP, GaP, AgInS₂, CuInS₂ ve Cdi-xZnxS gibi ince film yarıiletkenleri fotovoltatik güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Köse, 1993; Peker, 1999).

Yarıiletken ince filmler tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç temel grupta elde

edilmektedir. Tek katlı ve çok katlı epitaksiyel filmler, ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek olan filmlerdir. Polikristal filmler ise, büyük yüzeyli cam ve mika gibi yalıtkan tabakalar üzerine büyütülebilen, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodedektör gibi bir çok uygulama alanı olan basit ve farklı yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken materyallerdir (Aybek, 1996).

Bugünkü teknolojik araştırmalarda önemli yer tutan yarıiletken filmler 19. yüzyıldan beri çeşitli yöntemlerle elde edilmiştir. İlk filmler 1838' de elektroliz yöntemiyle elde edilmiştir. 1857'de Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma yöntemi ile ilk metal filmi elde etmiştir. Bundan sonra 1887'de Nahrwold joule ısıtması yöntemi ile vakum ortamı kullanarak platin ince filmini elde etmiştir ve bir sonraki yıl, Kundt aynı yöntemi kullanarak metal filmler elde etmiştir (Akyüz, 2000).

Tetragonal TiO_2 , yüksek dağılma etkisinden dolayı UV ışığa karşı korumaya sahip beyaz renkli pigmenttir. Rutil modifikasyonu TiO_2 'in en kararlı termodinamik yapısı olmaktadır. (Khanna, vd. 2007)

Titanyum dioksit (TiO_2) , dalga boyu spektrumunun çok geniş bir bölgesinde yüksek bir geçirgenlik değerine sahiptir. Bundan dolayı son yıllardaki araştırmalarda , büyük önem kazanmıştır. Dielektrik sabiti, filmin hazırlama şartlarına bağılı olarak 7 ile 86 arasında değişmektedir (Fuyuki and Matsunami, 1986). Bu da tüm devre (entegre devre) teknolojisinde SiO_2 yerine TiO_2 'in kullanılmasını gündeme getirmektedir. TiO_2 hazırlama şartlarına bağılı olarak; anatez (tetragonal), rutil (tetragonal) ve amorf (brookite-orthorhombic) fazlarında olabilmektedir (Pakma, 2008).

Bu çalışmanın birinci bölümünde geniş olarak kuramsal temellere ikinci bölümünde ise TiO_2 'nin genel özellikleri ve kullanım alanlarına yer verilmiştir. Üçüncü bölümde ince film kaplama yöntemlerine kısaca değinilmiş dördüncü bölümde çalışmanın temelini oluşturan spray pyrolysis yöntemi ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Son bölümde TiO_2 ince filmlerin nasıl hazırlandığı, hazırlanan TiO_2 ince filmler XRD, SEM, EDX ve UV spektrometresi ile analiz edilmiştir. Bu analizler yardımı ile mevcut deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletkenler

Metaller için geliştirilen serbest elektron modeli, pek çok özellikleri açıklamadaki yararlarının yanında metallerle, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farklılıkları, metallerdeki iletim elektronları ile atomların değerlik elektronları arasındaki ilişkiyi, Hall katsayısının pozitif değerleri alabilmesi gibi bazı olayları açıklamada yetersiz kalmıştır. Bunun için daha ayrıntılı bir modelin geliştirilmesine gerek duyulmuş ve bant teorisi ile açıklanmaya çalışılmıştır (Gökgöz, 2010).

Katılarda enerji bantları arasındaki fiziksel işlemler kuantum teorisiyle açıklanabilmektedir. Elektronların dalga fonksiyonu, katının yapısına bağlı olup, atomların yan yana gelmesiyle, üst üste binme ilkesine göre oluşur. Elektronlar için Schrödinger dalga denkleminin periyodik olarak değişen potansiyel altındaki çözümü, elektronların sadece izin verilen bölgelerde bulunabileceğini gösterir. Pauli Dışlama İlkesi'nin bir uygulaması olarak birbirine yeterince yakın olan atomların enerji seviyeleri birbirlerinden yasak enerji aralığı oluşturacak şekilde bölünürler ve elektronların izinli seviyeleri birbirlerinden yasak enerji aralığı oluşacak şekilde ayrılırlar. Birbirinden E_g enerji aralığıyla ayrılan elektronların bulunduğu en düşük ve en yüksek enerji seviyeleri, katının elektronik ve optik özelliklerini belirler. Malzemeler elektrik iletimlerine göre üç grupta incelenir, yalıtkanlar özdirençleri çok yüksek (10^{12} Ω -cm), metaller; özdirençleri çok düşük (10^{-6} Ω -cm) ve yarıiletkenler özdirençleri (10^6 - 10^3 Ω -cm) metallerle yalıtkanlar arasındadır. Materyal, eğer bantlar kısmen elektronlarla dolu ise iletken; bant aralığı bağlı olarak dar, bağlanma bandı dolu ve iletkenlik bandı boş ise yarı iletken; bağlanma bandı dolu, iletkenlik bandı boş fakat bant aralığı geniş ise yalıtkan olarak tanımlanır (Aksoy, 2005).

Yarıiletkenlerin özdirençleri sıcaklık, optiksel uyarılma ve içerisine yerleştirilen katkı maddesi ile büyük ölçüde değiştirilebilir. Elektriksel özelliklerindeki bu çeşitlilik ve değişim elektronik aygıt tasarlanmasında yarıiletkenleri önemli kılmaktadır.

elementlerin periyodik tablosu

1 H																	2 He					
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne					
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar					
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr					
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe					
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn					
87 Fr	88 Ra	89 Ac**	104 Unq	105 Unp	106 Uns												107 Uu	108 Uu	109 Uu	110 Uu	111 Uu	112 Uu
		* Lanthanides																				
		** Actinides																				

d geçiş elementleri

f geçiş elementleri

Şekil 2.1. Periyodik tablo

Şekil 2.1'de kırmızı daire içinde değişik gruplara karşılık gelen yarı iletken materyaller verilmektedir. Bu materyaller içinde Si (Silisyum) transistörler, doğrultucular ve entegre devreler gibi ayrı iletken aygıtların çoğunda kullanılır (Sarı, 2008).

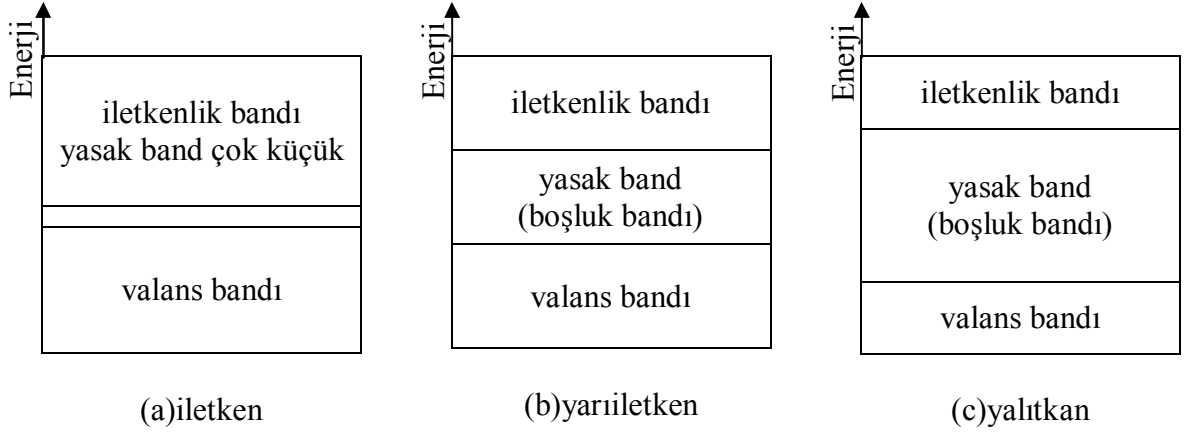
		<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>
		B	C	N	O	F
<i>I</i>	<i>II</i>	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

**III-V Bileşik
Yarıiletkenler
(GaAs, GaAlAs, InP)**

Şekil 2.2. Bileşik yarıiletkenler

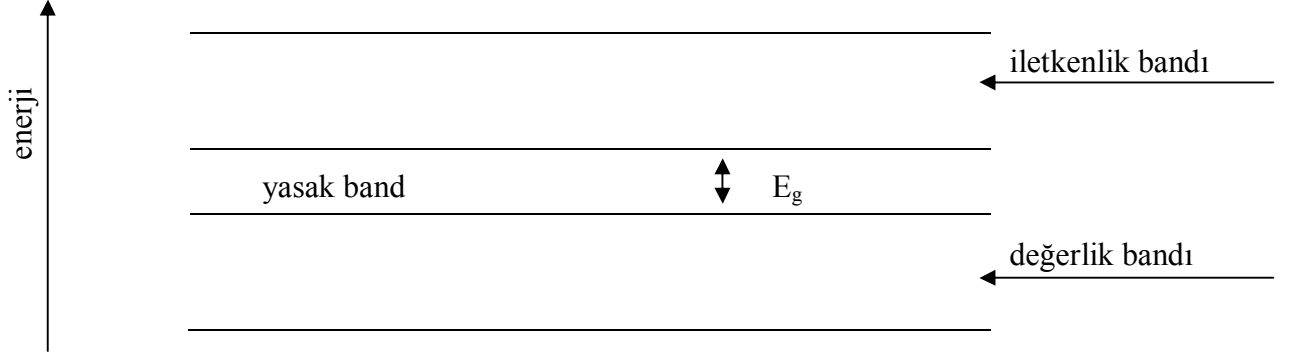
Bileşik yarıiletkenler ise, genellikle ışığın soğurulmasını ve yayınımasını gerektiren aygıtlarda kullanılırlar. Örneğin, yarıiletken ışık yayıcılar çoğunlukla; InP, GaAs, GaP gibi ikili bileşiklerden ve GaAsP gibi üçlü bileşiklerden yapılırlar (Sarı, 2008). Metallerin, yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı, en iyi katıların band teorisi ile açıklanabilmektedir. Bu teoriye göre katıda elektronlar tarafından doldurulacak sürekli

enerji bantları ve elektronların bulunamayacağı enerji aralıkları bulunur. Elektronlar en düşük enerjilerden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldururlar fakat bir katıda atomların dalga özelliklerinden dolayı bazı enerji seviyeleri yasaklanmıştır. $T=0$ °K' de tam doldurulan seviyeye valans bandı denir. Valans bandındaki elektronlar, iletme katılmazlar. Valans bandının üstündeki ilk boş seviyeye iletme bandı denir. İletkenlerden farklı olarak, yarıiletkenler ve yalıtkanlarda iletme ve valans elektronlarının arasında yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Yarıiletkenlerin tipik yasak enerji aralığı 1 eV civarındayken, yalıtkanların sahip olduğu yasak enerji aralığı, elektronun ısıl enerjisinden çok büyüktür. Yasak enerji aralığı yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Farklı yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı 0.1 eV' dan 5 eV' a kadar değişebilir.



Şekil 2.3. İletken, yarıiletken ve yalıtkanın enerji bant yapısı.

Şekil 2.3. (a) da görüldüğü gibi iletkende yasak band (boşluk band) arası oldukça küçüktür. (b) ve (c) de ise boşluk bandı oldukça geniştir. Herhangi bir atomun valans bandındaki elektronların yörüngesinden koparak iletkenlik bandına geçmesi için, bu iki band arasındaki yasak bandı geçmesi gerekir. Yarıiletkenlerde değerlik bandındaki elektronlar ısı, ışık, gerilim gibi uyarılmalarla iletkenlik bandına geçmektedirler. Elektronun geçişi ile değerlik bandında, elektron boşluğu meydana gelir. Bir dış elektrik ya da manyetik alan uygulandığında, bu boşluklar pozitif yük gibi davranırlar. Bir yarıiletkende elektrik akımı, iletkenlik bandındaki elektronların hareketi ve değerlik bandındaki elektronların hareketlerinin toplamı olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.4. Bir yarıiletkenin enerji-bant diyagramı

Saflık derecesi yüksek bir yarıiletkende, mutlak sıfır sıcaklığında iletkenlik bandı tamamen boş olup, değerlik bandından E_g kadar bir enerji ile ayrılmıştır (Şekil 2.4). Yarıiletkenlerde enerji bant aralığı $1.0 \leq E_g \leq 3.5$ arasındadır (Menşur, 2002).

2.1.1. Yarıiletkenlerin Tarihi

Yarıiletkenlerin tarihi Fransız fizikçi E.Becquerel ve İngiliz kimyacı olan Faraday'a kadar uzanır. 1839 yılında E.Becquerel, aynı elektrolitik çözelti içerisinde daldırılmış olan iki elektrottan birinin üzerine ışık düşürüldüğünde bu iki elektrot arasında, bir potansiyel farkın meydana geldiğini gözlemiştir. Daha sonra 1915 yılında galen (PbS) dedektörler kullanılmaya başlanmıştır. Schottky 1923 yılında kuru redröserlerin teorisini yayınlamıştır. Böylece yarıiletkenlerin fiziksel özelliklerinin araştırmasına ilk adım atılmıştır. 1956 yılında uzaya gönderilen Vanguard-I uydusunun enerji ihtiyacı fotovoltaik tek kristal silisyum güneş pilleri ile sağlanmıştır. Daha sonraki uzay çalışmalarında, başka yarıiletken güneş pillerinin kullanılması düşünülmüştür. Bu durum yeni yarıiletken materyallerin araştırılmasına yol açmıştır. Uygulamada yarıiletken materyallerin ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmıştır. Bugün yarıiletkenlerin kullanılmadığı hemen hemen hiç bir elektronik cihaz yoktur. Fotovoltaik güneş pillerinde Si, Ge, GaAs tek kristalleri ve CdS, CdTe, Cu_2S , CdSe, InP, GaP, AgInS_2 , CuInS_2 ve CuInSe_2 gibi ince film yarıiletkenleri yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

2.1.2. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi

Yarıiletkenler fiziksel özellikleri bakımından farklı olan, tek ve polikristal olarak iki temel grupta incelenebilir. Bugün özellikleri en iyi bilinen yarıiletkenler, Si, Ge, GaAs ve a-Sn (gri-kalay) dır. Si ve Ge genellikle, elementer yarıiletkenler olarak bilinmektedir. Bu yarıiletkenlerden başka, birleşik kristal adını verdiğimiz, III-V ve II-VI v.b. gibi ikili ve I-III-VI, II-IV-V gibi üçlü veya dördü yarıiletken kristaller de mevcuttur. Bu yarıiletken materyaller çeşitli metodlarla elde edilmektedir.

Yarıiletkenler, elektrik ve optik özellikleri bakımından iletken ve yalıtkanlardan ayrılmaktadırlar. Yarıiletkenlerin belirgin karakteristik özelliklerinin biri de sıcaklık artarken, öz dirençlerinin azalmasıdır. Metallerde ise durum tamamen tersinedir. Yalıtkanların, metallerin ve yarıiletkenlerin öz dirençleri sırasıyla 10^{14} - 10^{22} ve 10^{-2} ve 10^9 Ω -cm arasında değişmektedirler (Köse, 1993).

Mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0^\circ\text{K}$) bulunan bir yarıiletkenin, sıcaklığı yükseltildiğinde valans bandındaki bir elektron, en az bu yarıiletkenin yasak enerji aralığının değerine eşit veya ondan daha büyük bir termal enerji kazandığında valans bandında yerine bir boşluk bırakarak, iletkenlik bandına geçer. İletkenlik bandına geçen elektron iletim elektronu adını alır. Pozitif yüklü olduğu kabul edilen holler valans bandı içerisinde boş kuantum durumlarını meydana getirirler. Valans bandındaki bu boş kuantum durumları, komşu atomlardan bir elektron alarak birleşirler ve bu elektronlar geldikleri yerlerde yeni bir boşluk oluştururlar. Bu durum devam ettiği sürece boşluklar, valans bandı içerisinde serbest bir taşıyıcı gibi hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunurlar. Elektronlar ve hollerin yüklü olmaları nedeniyle, elektrik alandan etkilenirler. Bu iki yükün, zıt işaretli olmalarına rağmen meydana getirdikleri akımın yönü her zaman aynı yöndedir. Böylece yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliği elektronlar ve boşluklar meydana getirmektedirler. Yarıiletkenin yasak enerji aralığının yanında bir diğer belki de en önemli özelliği, içerisine katılan uygun katkı atomları ile elektrik özelliklerinin, büyük ölçüde değişme göstermesidir.

2.1.3. Yarıiletkenlerin Kristal Yapısı

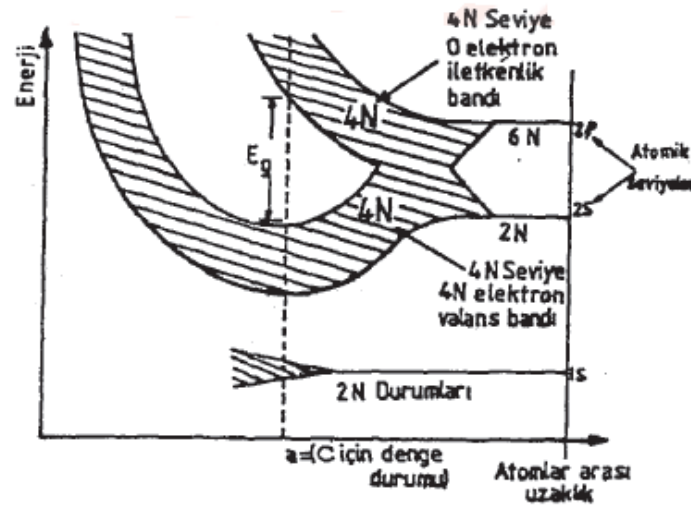
Bütün katı kristaller, yani metal, yarıiletken ve yalıtkanların kendine has bant yapıları vardır. Bundan dolayı katıların fiziksel özellikleri onların band yapılarına göre değişmektedir.

Kristallerde, atomlar periyodik diziler halinde yerleşmişlerdir. Atomların bu şekilde bir arada olmasını aralarında bulunan bazı kuvvetler sağlamaktadır. Kristal örgü içerisinde atomlar birbirlerine çok yakın bulunmalarından dolayı, son yörüngelerindeki elektron dalgaları birbirlerini kuvvetli bir biçimde etkilemektedir. Bu son yörüngelerdeki etkileşmeler sonucunda, farklı enerji değerlerine sahip bir takım yarılmalar meydana gelir (Arabacı, 2001).

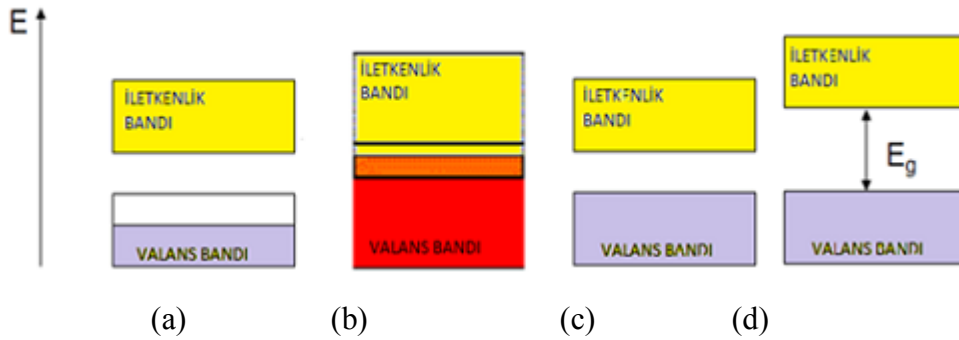
Bu enerji seviyeleri arasındaki farkın çok küçük olması nedeniyle, yarılan enerji seviyeleri sürekli bir bant gibi kabul edilebilirler. Elektronların dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmelerinden dolayı, dış yörüngelere ait olan enerji bantları, iç yörüngelere ait enerji bantlarından daha geniştir. Çünkü iç yörüngelerdeki elektronlar, komşu atomlardan daha az etkilenmekte ve çekirdeğe bağlanma enerjileri daha büyük olmaktadır.

Kristalin valans bandlarındaki elektronlar; termal veya optik yolla serbest duruma getirilir. Böylece bu elektronların ait oldukları atomlar iyonlaşırlar ve bu kristale bir elektrik alan uygulandığı zaman, kristal içerisinde elektrik akımının meydana gelmesi sağlanır. Kristal katıların bant yapısı, kristalin içerisinde bulunan serbest bir elektronun veya serbest holün davranışı hakkında bilgi vermektedir. Böylece bir katı kristalin bant yapılarının bilinmesi ile o katının elektrik ve optik özellikleri hakkında daha fazla bilgi elde edilebilir.

Yarıiletken kristallerde; iletkenlik ve valans bandları arasında yasak enerji aralığı (E_g) adı verilen ve elektronların bulunamayacağı yasak bantlar bulunmaktadır. Enerji bant diyagramı atomların enerji momentum uzayında birbirlerine göre yerleşmelerine bağlıdır. Şekil 1.5 kristalin atomları arasındaki uzaklığa bağlı olarak 4N tane elektronla doldurulmuş valans, 4H tane de boş enerji seviyesine sahip olan iletkenlik bandı ve iki bant arasında yer alan yasak enerji aralığını göstermektedir (Ilıcan, 2001).



Şekil 2.5. Katı kristallerin enerji bant diyagramı şematik olarak gösterilmiştir. Burada yalıtkanların en büyük enerji aralığına sahip olduğu görülmektedir (Ilıcan, 2001).



Şekil 2.6. (a) metal (b) yarımetal (c) yarıiletken (d) yalıtkanlarda şematik olarak enerji bant diyagramları.

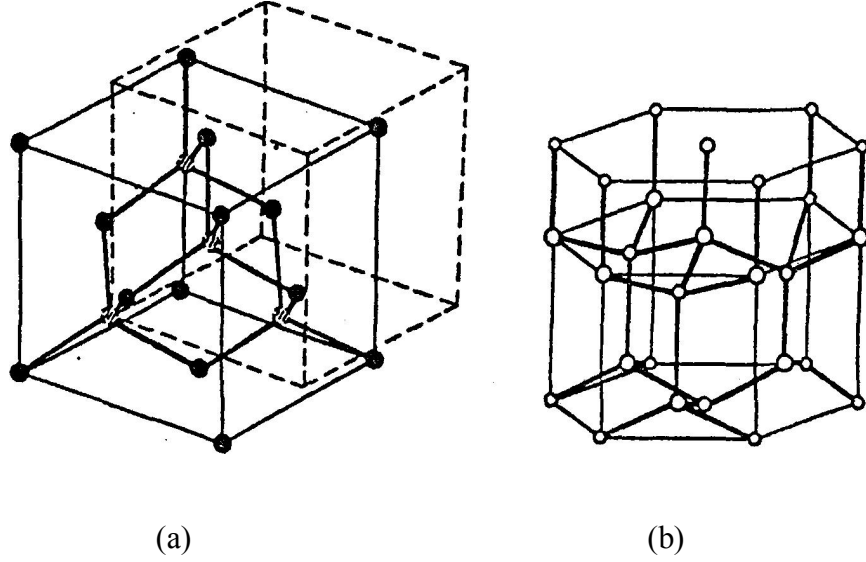
Metalik kristallerdeki atomların son yörünge elektronlarının, bağlanma enerjilerinin küçük olmalarından dolayı kolayca iyonlaşırlar ve kristal içerisinde serbestçe dolaşabilirler.

Yalıtkan kristaller, oda sıcaklığında ($T=300^{\circ}\text{K}$) valans bandı tamamen dolu ve iletkenlik bandı ise tamamen boş gibi değerlendirilebilir. Zira, yalıtkanların yasak enerji aralıklarının büyük (elmas; $E_g = 7 \text{ eV}$) olmalarından dolayı, valans bandından bir elektron uyarılması, iletkenlik bandına geçme ihtimali çok küçüktür. Elmas, silisyum ve germanyumda, birim hücre başına dört değerlik elektronlu iki atom düşer. Bantlar üst üste gelmez ve has kristaller mutlak sıfır sıcaklığında yalıtkanlardır (Astam, 2006).

Elemanter yarıiletken adını verdiğimiz Si, Ge ve Sn materyallerinin kristal yapıları elmas yapıdadır. Elmas yapıda bir atom, en yakın dört komşu atom ile kovalent bağ yapmaktadır. Her kovalent bağ zıt spinli iki elektron içermektedir. Elmas yapıda uzay örgüsü fcc olup, birim hücrede 4 atom vardır.

Yarıiletkenlerin bir diğer önemli grubu da III-V ikili bileşikleridir. Bu bileşiklerde de kristal bağ basit olarak kovalenttir. Kristal yapıları ise çinko-blend yapıdadır. Bu kristal yapı da elmas yapıya benzer ve bir atom en yakın diğer cins dört atom tarafından çevrilmiştir. Uzay örgüsü fcc'dir. GaAs, GaSb, InSb v.b. gibi yarıiletken bileşikler kübik (Sphalerite) yapıda kristalleşmektedirler.

II-VI grup bileşiklerinden olan yarıiletkenler, hem kübik hemde hegzagonal (wurtzite) kristal yapıda kristalleşmektedirler (Köse, 1993). Bu iki yapıda kristal örgü uzayı birbirlerine girmiş durumdadır ve bir atom diğer tür dört atom ile çevrilmiştir. Kübik ve hegzagonal kristal yapılar piezoelektrik ve pyroelektrik bakımından birbirinden ayrılırlar. Her iki yapıda da atomlar, tetrahedral örgü simetrisine göre dizilmişlerdir (Kılınç, 2006).



Şekil 2.7.

(a) kübik

(b) hegzagonal

Periyodik tablonun II ve VI gurubunda yer alan Cd, Zn, Te ve S elementlerinin teşkil ettiği ZnS, CdS, CdTe ve CdSe gibi ikili bileşikler hegzagonal yapıda kristalleşmektedirler. Bu hegzagonal ve kübik kristal yapılar Şekil 2.7'de verilmiştir.

2.1.4. Yarıiletken İnce Filmler

Yarıiletken ince filmler; alt tabaka olarak kullanılan katı malzeme üzerine, malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde, hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir. Bunlar, gaz halde katkılama ve sıvı çözelti halde katkılama şeklindedir. Burada üzerinde durulması gereken en önemli nokta, filmin küçük film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak ya da yapıştırılarak oluşturulan filmler, kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklıdır. İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken, bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. İnce filmlerin büyük yüzeye sahip olmalarına karşın hacim oranı onları küçük kalınlık ve mikro yapılarının oluşturulmasına sebep olduğundan bu filmler gaz soğurması, difüzyon olaylarına maruz bırakılabilir (Kundakçı, 2007).

İnce filmler; taban olarak kullanılan bir malzemenin üzerine çöktürülen bir başka malzemenin çok ince tabakaları olarak adlandırılır. İnce filmler elektronik endüstrisi için önemli malzemelerdir. Dirençlerin mukavemetini artırmak için yapılan kaplamalar ve yansıma önleyici kaplamalar da ince filmlerdir. Tipik olarak ince filmlerin kalınlığı 1µm civarındadır. Yarıiletken cihazlarda kullanılan ince filmler; uygun kalınlık, birleşim, pürüzsüzlük ve özel uygulamalar için önemli olan diğer karakteristiklere sahip olmalıdır. İnce filmler; katıların yapıları, fiziksel özellikleri ve bunlar arasındaki ilişkinin araştırılmasında kullanılmaktadırlar. Bunun dışında, ince filmler teknolojinin gelişimiyle birlikte bir çok kullanım alanı bulmaktadırlar. Bu yüzden ince filmler üzerindeki araştırmalar yoğunluk kazanmıştır. İnce filmler geniş yüzeyli olarak elde edilebildikleri için teknolojik alanda önemli bir yere sahiptirler. Bu filmlerin de bazı dezavantajları vardır. Bunlar; büyük tane sınırlarına ve bazı kristal kusurlarına sahip olmakta ve elde etme tekniklerinden kaynaklanan kusurlar da meydana gelmektedir (Köse, 1993).

İnce filmler için taban olarak mikroskop camı, seramik, metal ve grafit gibi malzemeler kullanılabilir (Şam, 2007).

Yarıiletken filmler farklı yöntemlerle bu tabanlar üzerine olusturulabilirler (Ilıcan, 2001). Bu teknikler; vakumda buharlaştırma, kimyasal buhar çöktürme, epitaksiyel, RF Sputtering ve Spray Pyrolysis teknikleridir (Akyüz, 2000).

Günümüzde teknolojik ve bilimsel çalışmalarda önemli bir yere sahip olan yarıiletken filmler 1940'lı yıllardan bu yana çeşitli yöntemlerle elde edilmişlerdir. Yıllar önce metal ince filmler cam ve seramik üzerinde süsleme olarak kullanılmışlardır. Yedinci yüzyılda gümüş tuzları kullanılarak cam yüzeyler üzerinde gümüş filmler elde edilmiştir. Bilimsel çalışmaların zamanla gelişimi ile birlikte ince film elde etme yöntemleri de çoğalmıştır. İlk film 1838'de elektroliz yöntemi ile elde edilmiştir. Daha sonra 1852'de Bunsen kimyasal reaksiyon yöntemi ve Grove ise glow discharge sputtering yöntemi ile metal film elde etmiştir. 1857'de Faraday asal gaz içinde buharlaştırma yöntemi ile metal film elde etmiştir (Akyüz , 2000). Bundan sonra 1887'de Nahrwold Joule Isıtması yöntemi ile vakum ortamı kullanarak platin ince filmini elde etmiştir. Bundan bir yıl sonra Kundt aynı yöntemi kullanarak metal filmler elde etmiştir. 1966'da Chamberlin ve Skarman ilk defa Spray Pyrolysis metodunu kullanarak yarıiletken ince filmler elde etmişlerdir (Arabacı, 2001).

Günümüzde yarıiletken ince filmlerin elde edilmesinde kullanılan pek çok teknik vardır. Bunlar arasında en basit ve ekonomik olan tekniklerden biri de Spray Pyrolysis'dir. İnce filmlerin kullanım alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz: ince film çöktürülmesi, ince film metalizasyonu, difüzyon engelleri, resistant kaplamalar, süsleme için kaplamalar, koruyucu kaplamalar, tıbbi ürünler, yüksek sıcaklığa karşı koruma, yüzey modifikasyonu, koruyucu tabakalar, sensörler, yüzey dokumaları, yarıiletken filmler, epitaksiyel filmler, ara bağlantılı metalizasyon, yüksek dielektrikli malzemeler, optik kaplamalar, elektro-optik filmler, laser uygulamaları, camlar, UV adsorplayıcılar, ferroelektrik filmler, yarıiletken cihazlar, alan yayıcılar, güneş pilleri (Akyüz, 2000).

2.2. TiO₂'ye Genel Bakış

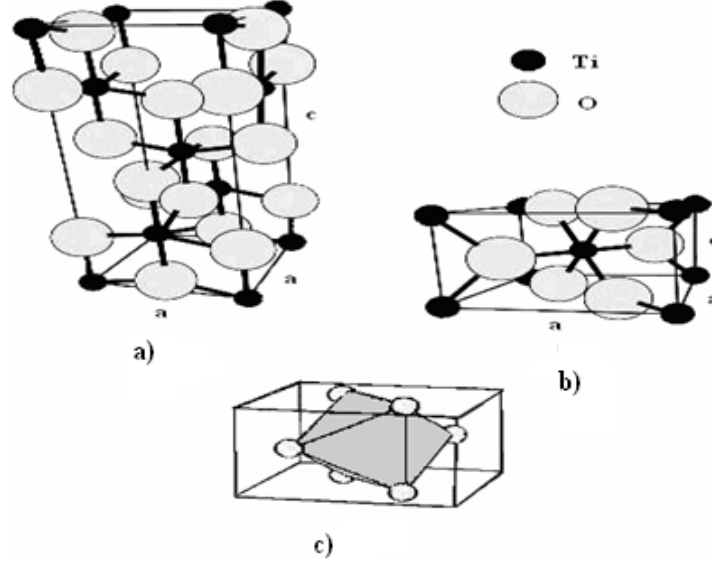
2.2.1. TiO₂'nin Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

TiO₂ amorf ve üç farklı kristal yapıda bulunabilir; tetragonal, anatase, brookite (Rino vd. 1999). Literatürde şimdiye kadar rutile, anatase ve amorf yapılar ayrıntılı olarak incelenmiştir (Hou vd. 2003). Anatase ve rutile yapı TiO₆ oktahedra zincirlerinin düzeni ile tanımlanır. Her iki yapıda da her bir iyonu, 6 tane O²⁻ iyonundan oluşan oktahedron tarafından çevrenir. Bir oksijen atomu 3 tane titanyum atomu ile bağ kurmuştur yani üç tane oktahedraya aittir. Şekil 2.1'de rutile ve anatase yapının birim hücresi gösterilmiştir. Anatase ve rutile yapının her ikisi de tetragonal, brookite ise ortorombik kristal yapıdadır. Anatase ve rutile yapı birim hücre başına sırasıyla 12 ve 6 atom içerir. İki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları farklıdır. Ti-Ti arasındaki uzaklık, anatase yapıda rutile yapıdan daha kısa iken, Ti-O arasındaki uzaklık rutile yapıdan daha uzundur (Bardakçı, 2007). Kristal parametreleri, Ti-O ve O-Ti-O arası açıları her üç yapı için de Tablo 2.1'de özet olarak verilmiştir.

Tablo 2.1. TiO₂'nin yapı parametreleri (Bardakçı, 2007)

	Rutile	Anatase	Brookite
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü Sabitleri(Å)	a=4,5936	a=3,784	a=9,184
	c=2,9587	c=9,515	b=5,447 c=5,145
Molekül/birim hücre	2	4	8
Hacim/molekül(Å ³)	31,2160	34,061	32,172
Yoğunluk (g/cm ³)	4,13	3,79	3,99
Ti-O bağ uzunluğu (Å)	1,949 (4 tane)	1,937 (4 tane)	1,87~2,04
	1,980 (2 tane)	1,965 (2 tane)	
O-Ti-O bağ açısı	81,2 ⁰ ;90,0 ⁰	77,7 ⁰ ;92,6 ⁰	77,0 ⁰ ~105 ⁰

Bir Ti atomunun oksijen atomlarıyla yaptığı 6 bağdan iki tanesinin uzunluğu daha büyüktür. Her iki yapıda da Ti-O ve O-Ti-O arasında iki farklı bağ açısı vardır (Bardakçı, 2007). Anatase yapıdaki oktahedra komşuluk sayısı rutile yapının komşuluk sayısından azdır. Anatase yapıda her bir oktahedron 4 kenarda 4 kösede olmak üzere 8 komşuluğa sahip iken, rutile yapı 2 kenarda ve 8 kösede olmak üzere toplam 10 komşuluğa sahiptir.



Şekil 2.8. TiO₂'nin iki farklı birim hücresi a) rutile b) anatase c) rutile yapı içinde bir oktahedronun yerleşimi.

Tablo 2.2. TiO₂'nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve E_g değerleri (Bardakçı, 2007)

298,15 K (25 °C)	Rutile	Anatase
ΔH_f^0 (kcal.mol ⁻¹)	225,8	224,6
ΔG_f^0 (kcal.mol ⁻¹)	212,6	211,4
S ⁰ (cal/d E _g .mol)	12,03	11,93
E _g (ev)	3,3	3,1

Bu iki kristal yapının örgüleri arasındaki farklılıklar kütle yoğunluğunu, elektronik bant yapısını ve dolayısıyla da kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirir (Tablo 2.2).

2.2.2. TiO₂' nin Uygulama Alanları

Titanyum dioksit ince filmler; üstün optik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahiptir (Bardakçı, 2007). Titanyum dioksit, 18500 °C gibi çok yüksek erime sıcaklığına sahip olduğundan dolayı optik kaplama malzemesi olarak kullanılır. Bu şekildeki kaplamalar birçok optik uygulamalarda ve optik devrelerde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca bu tür kaplamalar sıcaklığa duyarlı optik uygulamalar içinde iyi bir alternatif olabilir. Titanyum dioksitin sıcaklığa duyarlı optik devrelerde kaplama malzemesi olarak kullanılmasının birçok avantajı vardır:

- 1- Yüksek sıcaklıklara dayanma kapasitesi,
- 2- Görünür ve yakın görünür bölgede düşük soğurma,
- 3- Dikkate değer termo-optik etkisi,
- 4- Yüksek ve belirli bir kırma indisine sahip olması (626 nm'de yaklaşık; $n = 2$) (Gülşen, 2002).

Son zamanlarda yansıtımayıcı filmler (AR), fotovoltaik devrelerde verimliliği artırdığından güneş pillerinin en çok araştırılan kısımlarındandır. Kırılma indisi farklı iki materyalden oluşan bir sistemin ara yüzeyine gelen ışık, ortamlar arasındaki kırılma indisi farklılığından dolayı yansıma kayıplarına uğrar. Yansıma kayıplarını önlemek için, kaplama maddesi olarak kullanılacak madde ile kaplanacak maddenin kırılma indisleri arasında doğru bir ilişki kurulmalıdır. Kaplama materyali olarak kullanılan maddelerin kırılma indisi 1,5 ile 4 arasında değişmektedir.

Doğru kalınlık ve kırılma indisine sahip, tek bir kaplama malzemesi kullanılarak, belirli bir dalga boyunda yansıma kaybı sifıra yakın bir değere düşürülebilir. Normal geliş doğrultusunda, T_c kalınlığındaki bir kaplama ve havadan gelen ışık için λ_0 dalga boyunda minimum yansıtma istendiğinde aşağıdaki eşitlikler kullanılır.

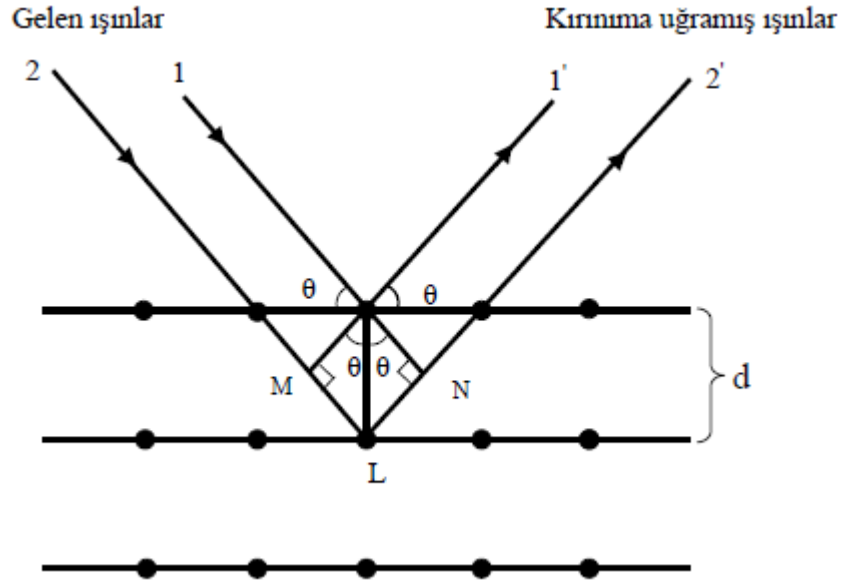
$$n_c = (n_1 \cdot n_2)^{1/2} \quad (1.1)$$

$$t_c = (\lambda_0 / 4n_c) \quad (1.2)$$

Burada n_c kaplamanın, n_1 havanın, n_2 kaplanan malzemenin kırılma indisidir. Denklem 1.1 ve 1.2 bağıntıları kullanılarak silikon güneş pilleri için 600 nm dalga boyunda 72 nm kalınlığındaki bir film için kaplama malzemesinin kırılma indisi 2,0 olarak hesaplanmıştır. Bu değer TiO_2 ince filmlerin kırılma indisine uygunluk gösterir. Bu yönüyle TiO_2 ince filmler silikon güneş pilleri için iyi bir AR filmidir (Vicente vd. 2001).

2.3. X-Işını Kırınımı

Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur(Dinek 2006). Kristal yapıların analizinde x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücrelerinin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyuyla ters orantılıdır ve enerjisi $E=hc/\lambda'$ dir. Dalga boyları, görünür ışığın dalga boylarından daha küçük olup 0,1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal yapılarıyla ilgili çalışmalarda, dalga boyları 0,2 Å ile 2,5 Å arasında olan X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının kristal içerisinde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekir. Bir kristal materyale, tek dalga boylu elektromanyetik dalgalar olan X-ışınları gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Bu nedenle kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyuna sahip ışın yayınlırlar. Böylece kristaldeki her atomun bütün elektronları, X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Bu durumda, kristal içinde örgü noktalarındaki atomların her biri aynı faz ve frekansta ışına yapan birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınlar atomların düzenli bir biçimde dizili olmalarından dolayı, bazı yönlerde birbirini kuvvetlendirirken, bazı yönlerde ise birbirini zayıflatırlar. Yani bu ışınlar bazı yönlerde yapıcı, bazı yönlerde ise yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, bir fotoğraf filmi üzerinde desen oluşturarak görünür hale getirilebilirler. Kuvvetlenmenin olduğu yönlerin bağlı bulunduğu kurallar Bragg yasası ile verilir.



Şekil 2.9. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımına uğratılması

Bir kristalde kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Bu yasayı açıklamak için Şekil 2.9'de gösterildiği gibi aralarındaki mesafe d olan birbirine paralel bir düzlemler takımı ele alalım. Bu paralel düzlemlere λ dalga boylu X-ışınları θ açısında gelsinler. Ancak X-ışınlarının kırılmadığını kabul edelim. Bu durumda, her düzlemdeki atomlardan; X-ışınları, düzlemle θ açısı yapacak şekilde Snell yasasına (geliş açısı ile yansıma açısı birbirine eşittir) göre yansır. Bu ışınlar, yol farkından dolayı birbirini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkilerler. Kuvvetlendirici girişimi, düzlemden yansıyan aynı fazdaki ışınlar meydana getirir. Bu şartın sağlanabilmesi için Şekil 2.9'da görülebileceği gibi gelen 1 ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkının λ dalga boyunun tam katları olmasıdır.

Böylece 1 ve 2 gelen ışınları arasındaki yol farkı,

$$\text{yol farkı} = ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta$$

şeklindedir. Buradan,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1.3)$$

elde edilir ve bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada, d ; kristal düzlemleri arasındaki mesafe, n ; 1,2,3... değerlerini alabilen yansıma mertebesi, λ ; gelen ışının dalga boyu θ ise; kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemlerle yaptıkları açıdır. Denklem (1.3)'e göre gelen ışınlar arasındaki yol farkı ancak gelen ışının bazı açılarında dalga boyunun tam katları olur. Bu açıya Bragg açısı denir. X-ışını kristalografisinde genellikle birinci mertebe ile çalışılır ($n=1$). Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti hızla azalır. Deneysel bakımdan Bragg yasasından iki şekilde faydalanılır. λ dalga boyu bilinen X-ışınını kullanarak, Bragg açısı θ 'nın ölçülmesiyle kristal içindeki paralel düzlemler arası mesafe 'd' bulunabilir. Buna ilave olarak, kristal içindeki atom koordinatlarını veren Bragg yansımalarının şiddeti ölçülerek kristal yapı analizi gerçekleştirilir. Buna, X-ışınları kristal yapı analizi denir. Diğer taraftan d düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılır ve Bragg açısı θ ölçülerek, gelen ışınların dalga boyları ' λ ' tayin edilebilir. Bu yöntem x-ışınları spektroskopisidir. Ayrıca hesaplanan dalga boylarında, ışınımı yapan maddede hangi elementlerin bulunduğu da saptanabilir. Bu yöntemde de X-ışınları floresans analizi denir. Verilen bir kristalin üzerine X-ışınları düştüğünde meydana gelebilecek kırınım doğrultularının ya da 2θ 'nın tespit edilmesi önemlidir. Bu nedenle herhangi bir düzlem takımı için kırınım açılarını belirleyen genel bir bağıntıya ihtiyaç vardır. Bu bağıntı Bragg yasası ile ilgili kristale ait düzlem mesafeleri denklemlerinin birleştirilmesiyle bulunur. Örneğin kübik kristal için;

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (n=1) \quad (1.4)$$

ve

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (1.5)$$

bağıntılarıyla verilir. Burada d ; düzlemler arası mesafeyi, θ ; Bragg açısını, λ ; ışının dalga boyunu, a ; birim hücre uzunluğunu, h,k,l ise düzlem miller indislerini ifade etmektedir. Denklem (1.4)'ün, denklem (1.5)'de yerine yazılmasıyla;

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1.6)$$

bulunur. Bu denklem, λ dalga boylu gelen X-ışını için, hücre uzunluğu 'a' olan kübik bir kristalin (hkl) düzlemlerinden oluşacak kırınım için mümkün olan bütün Bragg açılarını verir.

Diğer kristal sistemleri için de benzer denklemler elde edilebilir. Bu örneklerden şu sonuca varılabilir; kırınım demetlerinin doğrultularını ölçerek bilinmeyen bir kristalin ancak birim hücrenin şeklini ve büyüklüğünü tayin edebiliriz. Eğer kristal atomlarının yerleri hakkında bilgi edinmek istiyorsak, kırınım demetlerinin şiddetlerini ölçmek gereklidir (Aybek, 1996). Bragg yasası, verilen herhangi bir kristal için λ ve θ üzerine çok sınırlayıcı şartlar koyar. Tek dalga boylu bir X-ışını, keyfi bir θ açısı ile kristale çarptığında, genel olarak hiç kırınım demeti meydana gelmez. Bragg yasasının gerçekleşmesi için deney boyunca ya λ ya da θ sürekli olarak değiştirilmelidir. Bunların değiştirilme tarzına göre üç çeşit kırınım yöntemi vardır (Aybek, 1996).

	λ (<u>Gelen ışının dalga boyu</u>)	θ (<u>Gelme açısı</u>)
Laue yöntemi	Değişken	Sabit
Döner kristal yöntemi	Sabit	Değişken
Toz yöntemi	Sabit	Değişken

1) Laue Yöntemi: Kullanılan ilk kırınım yöntemidir. Bu yöntemde X-ışını tüpünden elde edilen sürekli spektruma sahip X-ışını demeti, demete göre sabit bir yönelime sahip olacak şekilde tutturulan tek kristale gönderilir. Kristal içindeki her düzlem takımı için Bragg açısı θ sabittir. Sürekli spektruma sahip, gelen ışın demetinde bütün dalga boyları bulunduğu; kristalde, aralarında d uzaklığı bulunan ve gelen ışınla θ açısı yapan her düzlem takımı için Bragg yasasını sağlayan dalga boylu ışınlar kırınıma uğrar.

Dolayısıyla her kırınım demeti farklı dalga boyuna sahiptir. Bu nedenle kırınıma uğrayan her demet, film düzlemi üzerinde bir kırınım noktası oluşturur. Bu kırınım noktalarında, gelen ışının dalga boyu ölçülemediği için, düzlemler arası uzaklıkların gerçek değerleri belirlenemez ancak bunların oranları elde edilir. Bu yüzden birim hücrenin mutlak büyüklüğü değil, şekli ve simetrisi belirlenir.

Bu yöntemde, 0,2 Å'dan 2 Å'a kadar değişen dalga boylu X-ışınları ve yaklaşık 1 mm boyutlarında tek kristal numune kullanılır (Dinek 2006).

2) Döner Kristal Yöntemi: Bu yöntemde tek kristal, bir eksenini veya önemli bir kristalografik doğrultusu monokromatik X-ışını demetine dik olarak yerleştirilir. Kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülür ve silindirik bir film kristalin etrafına konur. Kristalin eksenini ile film eksenini çakışmaktadır. Kristal döndürülürken Bragg yasasını gerçekleyen açılarda kırınım meydana gelecek ve fotoğraf filmi üzerinde düzenli lekeler oluşacaktır (Dinek, 2006).

3) Toz Yöntemi: Bu yöntemde, tek dalga boylu ışınlar ile polikristal ve toz haline getirilmiş numuneler kullanılır. Toz numune, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konur. Tek renkli ışın, tüpün dönme eksenine dik olacak şekilde ince bir demet halinde olmalıdır (Dinek, 2006).

Kırınımın kaydedileceği film, tüpün dönme eksenini ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir. Küçük kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bunun sonucu olarak, uygun açılarda kırınım uğramış ışın saçılır. Tüpün içindeki örnek, tüple beraber tüpün eksenini etrafında döndürülürse, her yeni durum için başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece, aynı dalga boylu ışın için, farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Özel olarak, kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Aybek, 1996).

Bu yöntemler içerisinde polikristal yapıların incelenmesinde kullanılan tek yöntem toz yöntemidir. Bu yöntemde kırınım desenleri, ışınların şiddetine ve değişen açılara bağlı olarak pikler halinde elde edilirler. Bu piklerin açı değerlerine göre, d mesafesi hesaplanır ve kristal yapı belirlenir. Piklerin şiddetlerinin keskin ve dar olması kristalleşmenin iyi olduğu anlamına gelmektedir.

Spray pyrolysis yöntemi ile farklı taban sıcaklıklarda elde edilen TiO_2 filmlerinin kristal yapıları, toz yöntemiyle oluşturulan X-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir. TiO_2 yarıiletken filmlerinin tercihli yönelimini belirlemek için, tercihli yönelme katsayısı $TC(hkl)$ kullanılır. Tercihli yönelme katsayısı,

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \left(\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)} \right)} \quad (1.7)$$

denklemleri ile verilir. Burada; I/I_0 , difraksiyona uğramış ışının ve numuneye gelen ışının şiddetlerinin oranını, N , difraksiyon sayısını ifade etmektedir. Tercihli bir yönelme için $TC_{(hkl)}$ değeri birden büyük olmalıdır (Dinek, 2006).

2.4. İnce Film Kaplama Yöntemleri

İnce film kaplama yöntemleri fiziksel ve kimyasal yöntemler olmak üzere ikiye ayrılabilir.

2.4.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri

Bu yöntemle üç şekilde kaplama yapılır.

2.4.1.1. Vakum İçinde Buharlaştırma

Tüm sistem kapalı bir kap içinde bulunur. Kap basınca ve ısıya dayanıklı, genellikle camdan yapılır. Sistemin basıncı iki kademeli olarak değiştirilir. Basınç öncelikle mekanik olarak sonrada turbo pompa kullanılarak 10^{-6} Torr'a düşürülür. Kabin alt kısmında film yapımında kullanılacak malzemenin bulunduğu kap ısıtılarak (elektriksel yöntemlerle) malzemenin buharlaşması sağlanır. Buharlanan malzeme taşıyıcıya yapışarak üzerinde birikir. Bu kaplama yönteminde film kalınlığını etkileyen üç etken vardır:

- Buharlaşma basıncı,
- Buharlanan malzemenin bulunduğu kap ile taşıyıcı arasındaki uzaklık,
- Buharlaşma hızı (Bardakçı, 2007).

2.4.1.2. Reaktif Buharlaştırma

Bu yöntemde de tüm sistem kapalı bir kap içinde bulunur. Kaplaması yapılacak malzemeye ısı verilerek buharlaştırılır. Malzeme buharlaşırken 10^{-2} Torr basınç altında ortama oksijen verilir. Böylece buharlanan malzemenin oksitlenmesi sağlanır. Optiksel ölçümleri yapılacak metal malzemelerin saydam filmlerini oluşturmada kullanılır (Bardakçı, 2007).

2.4.1.3. Sputtering

Bu yöntemin uygulanabilmesi için ortamda yüksüz bir gaz olmalıdır. Bu ortam içindeki bir yüzey, yüksek enerjili parçacıklarla bombardıman edilerek yüzeyden atom sökülmesi sağlanır. Ortamdaki gazda pozitif iyonlar oluşturur. Bu iyonlar, bir elektrik devresinin katodunu oluşturan hedef metalin yüzeyine gönderilerek taşıyıcının malzeme ile kaplanması sağlanır (Bardakçı, 2007).

2.4.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri

Bu yöntemle dört çeşit kaplama yapılır.

2.4.2.1. Sol-Jel Yöntemi

Geleneksel yöntemlerle, cam seramik gibi inorganik maddeler yüksek sıcaklık gerektiren işlemler sonucunda oluşturulur. Bu işlemler sırasında, sıcaklık 1500 °C –1600 °C'ye kadar çıkabilir. Bu sıcaklık çalışmaları zorlaştırır ve taşıyıcıya zarar verebilir. Daha kolay ince film oluşturabilmek için birçok kimyasal yöntem geliştirilmiş ve araştırmalara devam edilmektedir.

Bu kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir solüsyon içerdiği ve bu solüsyon kullanarak jel gibi bir yapı elde edildiği için Sol-Jel yöntemi adı altında toplanmıştır. Sol-Jel yöntemi, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklar (100-600 °C) gerektirir. Sol-Jel yöntemi, özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca Sol-Jel yönteminin teknolojik olarak en önemli noktası; katılaşmadan önce çözeltinin, daldırma, döndürme ve püskürtme yaygın yöntemleri ile ince film hazırlanmasında ideal olmasıdır. Etkili ince film oluşturma tekniklerinden Sol-Jel yöntemi, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi ve de çok katlı filmlerin homojen şekilde oluşturulabilmesi bakımından geniş kullanım alanına sahiptir (Bardakçı, 2007).

2.4.2.2. Kimyasal Buhar Birikimi

Vakum içersinde kaplanacak malzemenin buharlaştırılarak taşıyıcı üzerinde yoğunlaşması esasına dayanan bir yöntemdir. Fiziksel kaplama yöntemlerinde, vakumda buharlaştırmaya benzer fakat vakumda buharlaştırma yönteminden farklı olarak çözeltiden buhar elde edilmesinde dışarıdan ısı verilmez. Buhar kimyasal tepkimeler sonucunda elde edilir (Bardakçı, 2007).

2.4.2.3. Elektro Kaplama

Metal taşıyıcıların kaplanmasında kullanılır. Kaplanacak metal katoda, taşıyıcının kaplanacağı kaplama malzeme anoda bağlanır. Kaplanan malzemenin kalınlığı çok kolay kontrol edilebilir. Kaplanacak taşıyıcı çözelti içerisine daldırıldığından sekli önemli değildir. Bu üstünlüklerinden ötürü bu yöntem sanayide ve araştırmalarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Bardakçı, 2007).

2.4.2.4. Spray Pyrolysis Yöntemi

Bu yöntem çözeltinin taşıyıcı üzerine püskürtülmesi esasına dayanır. Püskürtme yapılan tabancanın ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapı, çözeltinin yoğunluğu, çözeltinin püskürtülme hızı ve püskürtme uzaklığı, kaplamanın kalitesini ve kalınlığını etkileyen önemli faktörlerdendir. Genelde sıcak taşıyıcılar kullanılır veya işlem belli bir sıcaklık değerine sahip fırın içinde yapılır. Tüm bu yöntemler kaplama maddesinin ve taşıyıcının özelliklerine uygun olarak çok katlı filmler hazırlamada birlikte kullanılabilir (Bardakçı, 2007).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Spray Pyrolysis Yöntemi (Püskürtme Yöntemi)

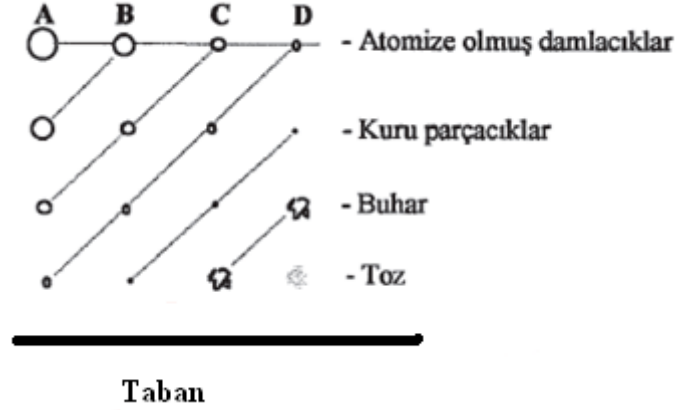
Kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılan spray pyrolysis yöntemi elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir. Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe, püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, taşıyıcı gaz ve püskürtme işleminden sonraki soğutma hızıdır (Tosun, 2008).

Bir önceki kesimde açıklanan Sol-Jel tekniğinin, bir alt yöntemi olan Spray Pyrolysis (SP) tekniğinde, elde edilmesi istenilen yarıiletken film için uygun çözeltiler hazırlanarak bu çözelti sıcak cam tabanlar üzerine azot gazı (N₂) ya da hava yardımıyla atomize edilerek belirli bir sürede püskürtülür. Yüksek taban sıcaklıklarında (100°C'den daha büyük), filmlerin sulu bazı durumlarında etil alkol (ethanol) kullanılabilir. Taban sıcaklığı aralığına göre çözücü seçimi yapılır. Etil alkol, 200°C taban sıcaklığına kadar kullanılabilir. Bununla birlikte, daha yüksek taban sıcaklığı değerleri için, çözücü olarak deiyonize su kullanılmalıdır (Arabacı, 2001).

SP tekniği yapısındaki kolaylık, vakum ortamına gereksinim duyulmaması ve ekonomik bir yöntem olması gibi avantajları nedeniyle tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra istenilen yarıiletken filmlerin kısa zamanda elde edilebilmesi de SP tekniğini diğer yöntemlerden ayrı kılar.

SP tekniği ile elde edilen yarıiletken filmlerin fiziksel özelliklerini çeşitli parametreler etkiler. Bu parametreler taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı taban ile püskürtme başlığı-atomizer (spray-head) arasındaki mesafe, püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, püskürtülen toplam çözelti miktarı, etrafı çeviren atmosfer, taşıyıcı gaz, çöktürmeden sonraki soğutma hızı ve de başlangıç çözeltisinin anyon-kasyon oranlarıdır (Peker, 1999).

Bu teknikte püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, oldukça önemlidir. Çözelti damlacıkları tabana yaklaştıklarında tamamen buharlaşmış olması, ideal taşınma olarak tanımlanır. Damlacıkların ısı davranışları kütlelerine bağlı olması nedeniyle, damlacıkların boyutuna göre farklı depozisyon durumları olacaktır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Spray pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Korkmaz, 1994)

A durumunda, damlaların boyutu oldukça büyüktür, ancak çevreden absorplanan ısı damlacığın tabana ulaşmaya kadar buharlaşması için yeterli olmayacaktır. Bu durumda damlacık buharlaşmadan tabana çarpar ve tabanda çökelti oluşur. Böylece filmin oluşması için gerekli kimyasal reaksiyon oluşmaz.

B durumunda, damlacık boyutu, A durumundaki damlacık boyutundan daha küçüktür. Damlalar tabana ulaşmadan önce kurur ve yüzeye çarpar. Damlacıkların bir kısmı buharlaşır ve bir kısmı da yoğunlaşır. Parçacıkların buharlaşması ısı kaybına yol açar, ancak bu ısı kaybı A sürecindeki gibi aynı miktarda değildir. Bununla birlikte tabana ulaşmadan önce de parçacıkların buharlaşması söz konusudur ve böylece de parçacıklar öncekiler ile reaksiyona girerler. Bu süreçte yüzeyde delikler, çatlaklar ya da kavlamalar oluşur.

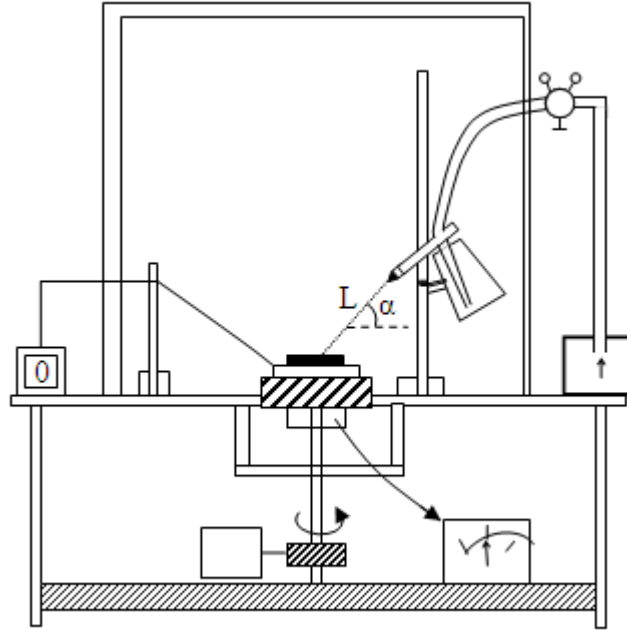
C sürecinde parçacıkların boyutu A ve B durumlarındakilere göre daha da küçüktür. Bu süreç en iyi filmin elde edilmesini sağlayan kimyasal buhar depolama yöntemidir. Damlacıklar yüzeye ulaşmadan önce buharlaşarak heterojen bir reaksiyon oluştururlar ve

yüzeye yapışırlar. Bu heterojen reaksiyon, yüzeyde oluşan moleküllerin difüzyonu, yüzeyde bazı moleküllerin adsorbe (yüzeye yapışma) veya desorbe (yüzeyden bırakılma) edilmesi, örgü içerisinde yerleşim ve difüzyon gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D durumu, en küçük damlacıkların davranışını açıklar. Bu durumda damlacıklar tabana ulaşmadan önce erir ve buharlaşırlar. Buhar fazında ve homojen bir reaksiyon meydana gelir. Moleküller tabana toz halinde tutunurlar. Ancak, bu tutunma filmlerin fiziksel olarak yapılarını bozar.

Bu dört süreç içerisinde en ideal polikristal film C durumunda oluşmaktadır. Fakat C durumu için kesin olarak koşullardan emin olmak mümkün değildir. Burada homojen reaksiyondan heterojen reaksiyona bir geçiş vardır. Çünkü çözeltilerin atomizasyonu iyi değildir. Çoğu damlacıklar yüksek bir depozisyon verimine erişmek amacıyla C sürecine maruz kalmalıdır (Korkmaz, 1994).

Spray-pyrolysis tekniğinde, üzerinde film oluşturulmak üzere silisyumlu camlar ve çelik, titanyum gibi metal tabanlar kullanılmaktadır. Ayrıca payreks cam, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılmaktadır (Köse, 1993).



Şekil 3.2. Spray-pyrolysis deney seti.

3.1.1. Kullanılan Püskürtme Sistemi

Şekil 3.2'de belirtildiği gibi püskürtme kabini profil iskelet ile etrafı paslanmaz çelikten yapılmış profil ayaklı bir masa üzerinde sabitlenmiştir. Püskürtme kabinin ön yüzeyi sabit ve alt kısmı ise kanatlı pencereden oluşmaktadır. Kabinin iç yüzeyi, dışarıya olabilecek ısı kaybını azaltmak için parlak alüminyum folyo ile tamamen kaplanmıştır. Püskürtme süresince içeride oluşan atık gazlar, bir aspiratör yardımıyla dışarıya atılmaktadır. Kabinin yan duvarlarından birisinde, çözelti ve gaz için hortum girişi diğerinde ise damlaları önlemek istendiğinde kullanılmak üzere sürgülü kap için giriş yerleri bulunmaktadır. Isıtıcı kablosu girişi de bu deliklerden içeri alınmaktadır.

3.1.2. Isıtıcı, Sıcaklık Kontrolü, Seçilen Sıcaklıklar ve Altlık Malzemeler

Isıtıcı olarak dijital ısıtıcı kullanılmıştır. Bu ısıtıcı direnç teli yardımıyla bakır bloğa bağlanmıştır. Böylece bakır blok ve cam tabanlar arasındaki sıcaklık istenilen değere ayarlanmıştır. Altlık malzeme olarak LAM, ITO ve QUARTZ altlıklar kullanılmıştır. Üzerine film büyütülecek olan bu altlıklar düzgün ve aralıksız olarak yerleştirilmişlerdir. TiO_2 yarıiletken filmleri $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklıklarında elde edilmişlerdir.

3.1.3. Püskürtme Başlığı (spray-head)

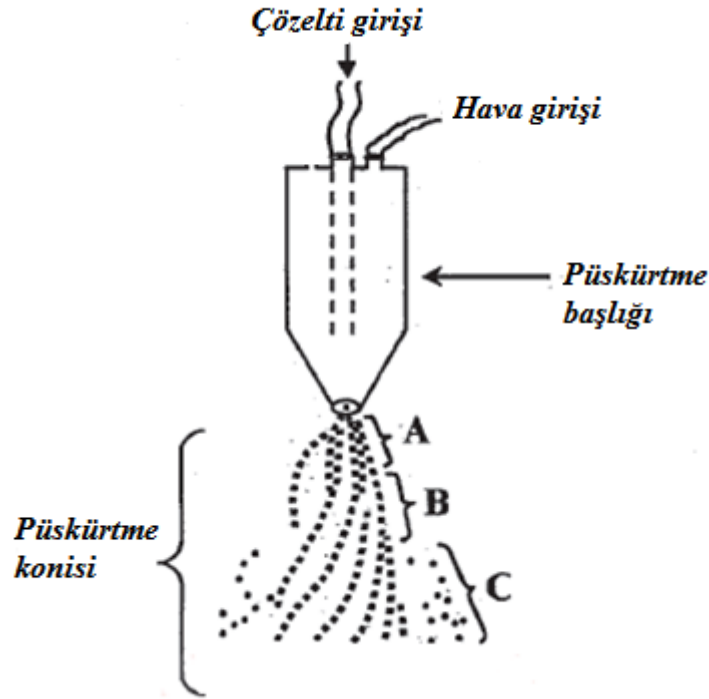
Püskürtme işleminde, çözeltinin atomize olması için püskürtme başlığı kullanılmaktadır. Spray-pyrolysis yönteminde cam veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı (atomizer) kullanılabilir. Bu çalışmada cam püskürtme başlığı kullanılmıştır. Şekil 3.3'te püskürtme başlığı ve aerodinamiği gösterilmektedir.

Püskürtücüden çıkan damlacıklar, sıcak cam tabana ulaşmaya kadar, aşağıda belirtilen A, B ve C süreçlerinden geçmektedirler. A bölgesinde, çözelti, taşıyıcı gaz olan hava tarafından püskürtme başlığının ucundan ivmelendirilir. Bu bölgede girdaplı ve koni şeklindedir. Çözelti damlacıkları bu bölgede sıkışık haldedirler.

B bölgesinde taşıyıcı gaz, girdaplı akış yapan çözeltili kesme kuvvetleri uygular ve böylece damlacıklar atomize hale gelir. Bu damlacıklar hızlarını bir miktar kaybederek sıcak tabana doğru hareketlerine devam ederler.

C bölgesi istenmeyen bir durumdur ve bu bölgenin oluşumu püskürtücü ucundaki mekanik aşınma veya çözeltili tortularından kaynaklanmaktadır.

Bu nedenle çözeltinin akıtıldığı hortumda ve püskürtme başlığında oluşan tortuları önlemek için, her püskürtme işleminden sonra deney düzeneğinden saf su ve alkol geçirilerek püskürtücü temizlenmelidir.



Şekil 3.3. Spray Pyrolysis yönteminde kullanılan püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin gösterimi

Damlacıklar sıcak tabana ulaştığı anda kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir. TiO_2 yarıiletken filmleri elde edilirken, püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe, deneme yolu ile çeşili yükseklik değerleri için denenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda filmler için en iyi oluşumun 29 cm yüksekliğinde olduğu gözlenmiştir.

3.1.4. Püskürtme Basıncı

Püskürtme başlığının çıkışına kadar gelen çözeltiyi, atomize etmek için basıncı $0,20 \text{ kg/cm}^2$ olan hava kullanılmıştır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda, deneme yanılma metodu ile bu değer için uygun olduğu belirlenmiştir (Dinek, 2006). Basınç değerinin artırılması, cam tabanların hızlı soğumasına, ve böylece de sıcaklığın sabit bir değerde tutulamamasına neden olur. Basınç değerinin azaltılması durumu ise püskürtülen çözeltinin atomize hale gelmeyecek, film oluşmasına engel olmasıdır. Bu nedenle, seçilen $0,20 \text{ kg/cm}^2$ 'lik hava basıncı uygun bir basınç değeri olarak belirlenmiştir. Hava basıncı el ile kontrol edilebilen (0-1) kg/cm^2 aralıklı bir manometre ile istenilen değer ayarlanarak sabit tutulmuştur. Hava miktarı ise yine hava tüpüne bağlı olan (0-300) kg/cm^2 aralıklı bir diğer manometreden kontrol edilmiştir.

3.1.5. Çözelti Akış Hızı

Flow-metre kullanılarak, püskürtülecek olan çözeltinin akış hızı istenilen değerlere ayarlanmıştır. 2 ml/dk ve 2,5 ml/dk olmak üzere iki farklı akış hızı değerinde yapılan denemeler sonucunda en iyi film oluşumunun 2,5 ml/dk akış hızı değerinde elde edildiği ve bu değerden daha küçük akış hızı değerlerinde gözenekli film oluşumu gözlenmiştir.

3.2. TiO_2 İnce Filmlerin Elde Edilmesi

3.2.1. Çözeltinin Hazırlanışı

Biz bu çalışmada iki farklı çözelti hazırlandı. İlk önce 100 gr saf suda 5 gr TiCl_4 sulu çözeltisi çözüldü ve 100 ml'lik bir çözelti hazırlandı. Bu çözeltinin 50 ml'si birinci uygulanacak çözelti oldu. Geriye kalan 50 ml'lik çözeltiye 50 ml saf su eklenerek (100 gr'da 2,5 gr TiCl_4 olacak şekilde) çözeltiyi seyreltildi. Bunlar;

- 1) 50 ml'lik %5'lik TiCl_4 çözeltisi
- 2) 50 ml'lik %2,5'lik TiCl_4 çözeltisi

3.2.2. Sıcaklık Kontrolü , Seçilen Sıcaklıklar

Sıcaklık kontrolünü tabanda bulunan fırının (dakikada 18 tur dönen) üzerine bir dijital termometre konularak sıcaklık hem kontrol edildi hemde istenilen sıcaklıklara ayarlanabildi.

Altlık sıcaklığı 450 °C olarak ayarlandı. Hazırlanan çözeltiler 450 °C'deki altlıklar üzerine büyütüldü.

3.2.3. Tavlama İşlemi

Isıtmanın amacı kuru filmi, yoğun seramik okside dönüştürmektir. Isı muamelesi programı kristal yapısını, tane boyutunu, kristalizasyon miktarını ve film çatlamasını etkiler. Bu proses, polikondenzasyon reaksiyonları, organik bileşiklerin veya karbon içerisindeki filmde kalan grupların pyrolysis'i, karbon oksidasyonu ve filmin yavaş yavaş yoğunlaşması ile artan –OH ve –OR gruplarının ayrılmasını içerir.

Bu çalışmada büyütülen numunelerden bazılarını 500 °C'de taşıyıcı gaz olarak hava kullanılarak 2 saat bu tavlama işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskopi Ölçümleri (SEM)

Kristal büyütme sonrası yüzeyin yapısını incelemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) kullanılmıştır. SEM' de numunenin diğer elektron mikroskoplarındaki gibi kesiti değil, bütünü incelenmektedir. Böylece özellikle yüzeysel yapıların üç boyutlu olarak gösterilmesi sağlanmaktadır.

SEM'den elde edilen yüzey görüntüsünde istenilen bölgenin mikroanalizi enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) ile yapılmaktadır (Akyüz 2000).

TiO₂ ince filmlerinin SEM ve EDX sonuçları Fırat Üniversitesi Rektörlüğü bünyesindeki Araştırma merkezine bağlı olan Fırat Üniversitesi Elektron mikroskopi (FUEM) Laboratuvarı' nda JEOL JSM 7001 FG-SEM taramalı elektron mikroskopi (SEM) ve buna

bağlı elektron enerji dağılım X-ışını (EDX) spektrometreleri ile çekilmiş ve sonuçlar 75,000 ve 100,000 büyütme oranlarında elde edilmiştir.

3.2.5. Ultraviyole Spektroskopisi Ölçümleri (UV)

Ultraviyole Spektroskopisi Ölçümleri (UV) enerji seviyeleri arasındaki elektron geçişlerini kullanarak atomların bağlanma düzenleri hakkında bilgi verir. Bu yolla malzemenin optiksel özellikleri hakkında bilgi verir. İki ışınlı, iki ışık kesici ve oran kayıtlı monokromator içeren uv- vis spektrometreler vardır. UV-vis spektrometre örneğin ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon dalga boyu ve yoğunluğunu ölçer. UV ölçümleri Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümü laboratuvarında bulunan Perkim Elver Lambda-25 marka ultraviyole Spektrometre ile alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

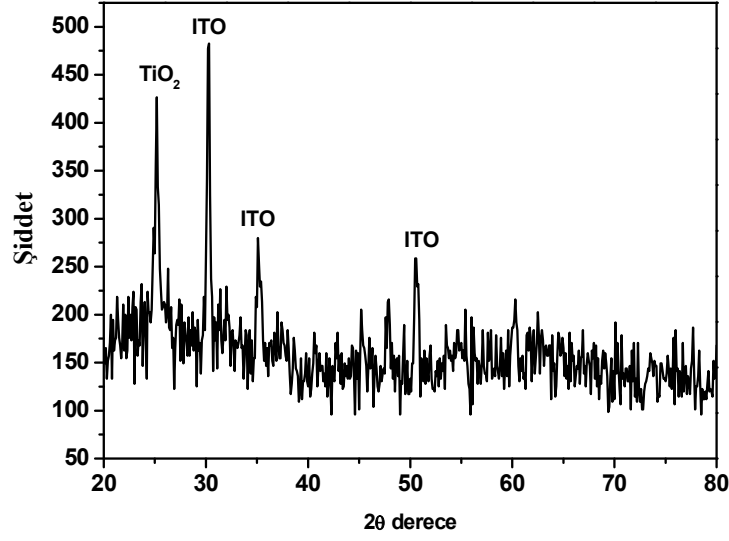
4.1. XRD Spektrum Analizleri

Burada üç farklı taban malzeme (lam, ito, quartz) üzerine, yukarıda anlatılan iki farklı solüsyon farklı taban sıcaklıklarında malzemeler üzerine, spray pyrolysis yöntemi ile büyütüldü. Ayrıca bu numunelerimizden bazıları 500 °C’de tavlama işlemine tabi tutuldu. Oluşan bu numunelerin XRD spektrumları Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 Şekil 4.4’te görülmektedir. Bununla beraber solüsyon ve tavlama işleminin filmin büyümesinde önemli olduğu görüldü.

XRD grafiklerinde de görüldüğü gibi TiO₂ ince film tabakasının ITO ve LAM ‘da daha iyi oluşmuştur. 50 ml % 2,5 ’lik çözelti ile büyütülen TiO₂ ince filmlerin daha iyi oluştuğu gözlemlendi. Sıcaklık olarak 450 °C’ nin büyüme için uygun olduğu gözlemlendi.

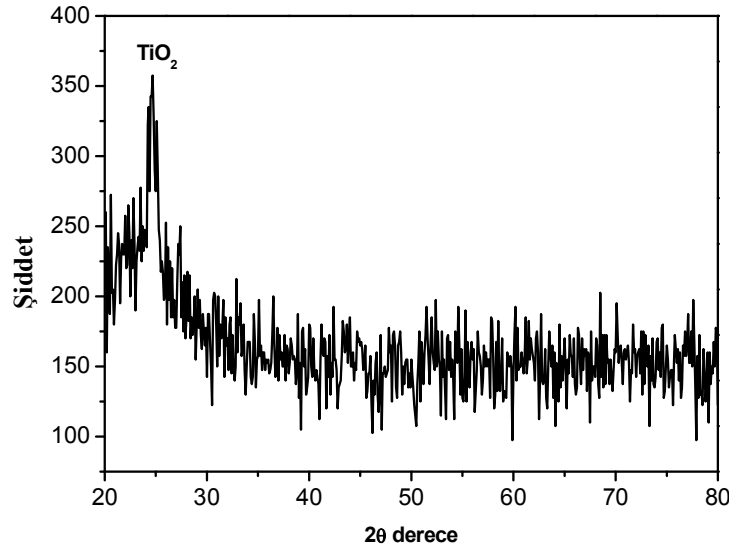
Şekil 4.1.’de ITO altlık üzerine büyütülen TiO₂ malzemenin XRD sonucuna bakıldığında TiO₂ pikinin çıktığı gözlenmekte olup, bununla birlikte ITO pikinin daha şiddetli bir şekilde ortaya çıktığı gözlenmektedir. Bununla birlikte Şekil 4.2.’de QUARTZ üzerine hazırlanmış numunenin, ancak tavlama sonucu XRD TiO₂ piki çıkmasına rağmen, Şekil 4.3’de görüldüğü gibi en şiddetli pik lam altlık üzerine büyütülen TiO₂’in XRD sonucunda görülmektedir.

Şekil 4.1.’de görüldüğü gibi ITO üzerine büyütülen TiO₂’nin 2θ= 25,2°’de çıkan pikin anatase fazında TiO₂ kristal yapısına sahip olduğu görülmektedir. Bu pike uyan kristal düzlemi ise (101) düzlemidir. Literatürde’de Anatase yapıda elde edilen TiO₂ malzemenin (101) düzleminden en fazla yansımayı verdiği ve şiddeti en fazla olan pikin elde edildiği görülmüştür.



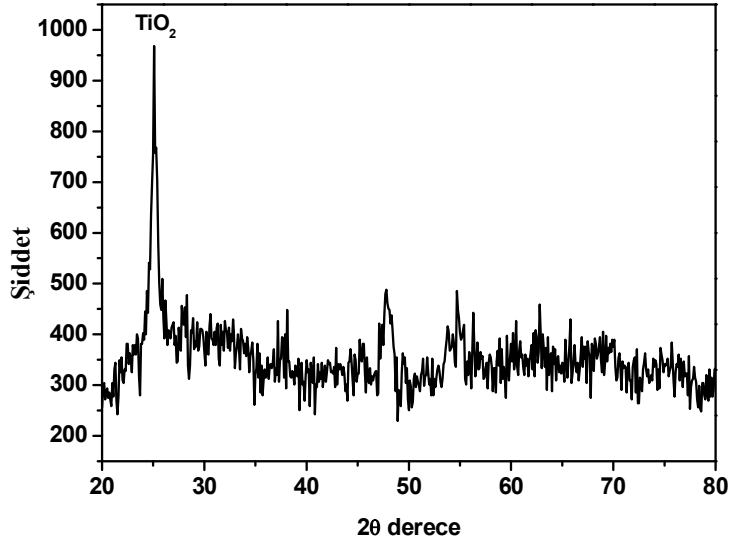
Şekil 4.1. $T=450\pm 10$ °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak ITO altlık üzerine büyütülen $T=500$ °C'de tavlama işlemi uygulanan filmin XRD spektrumu

Aynı şekilde Şekil 4.2'de görüldüğü gibi quartz üzerine de aynı anatase yapıda TiO_2 'nin büyüdüğü görülmektedir.



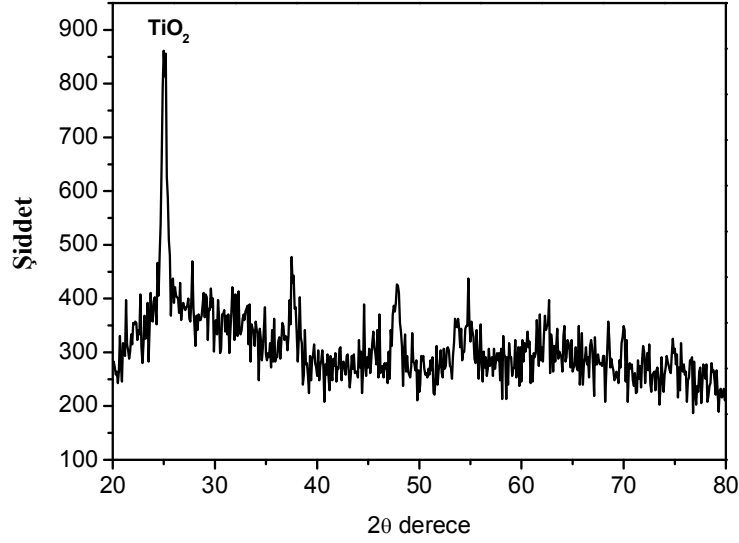
Şekil 4.2. $T=450\pm 10$ °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak QUARTZ altlık üzerine büyütülen $T=500$ °C'de tavlama işlemi uygulanan filmin XRD spektrumu

Şekil 4.3.'e bakıldığında ise sırasıyla 25,1-38,1-47,8-54,7 kırınım açılarından elde edilen piklerin sırasıyla (101), (004), (200), (211) anatese yapıdaki TiO₂ düzlemlerinden geldiği görülmektedir.



Şekil 4.3. T=450±10 °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak LAM altlık üzerine büyütülmüş filmin XRD spektrumu

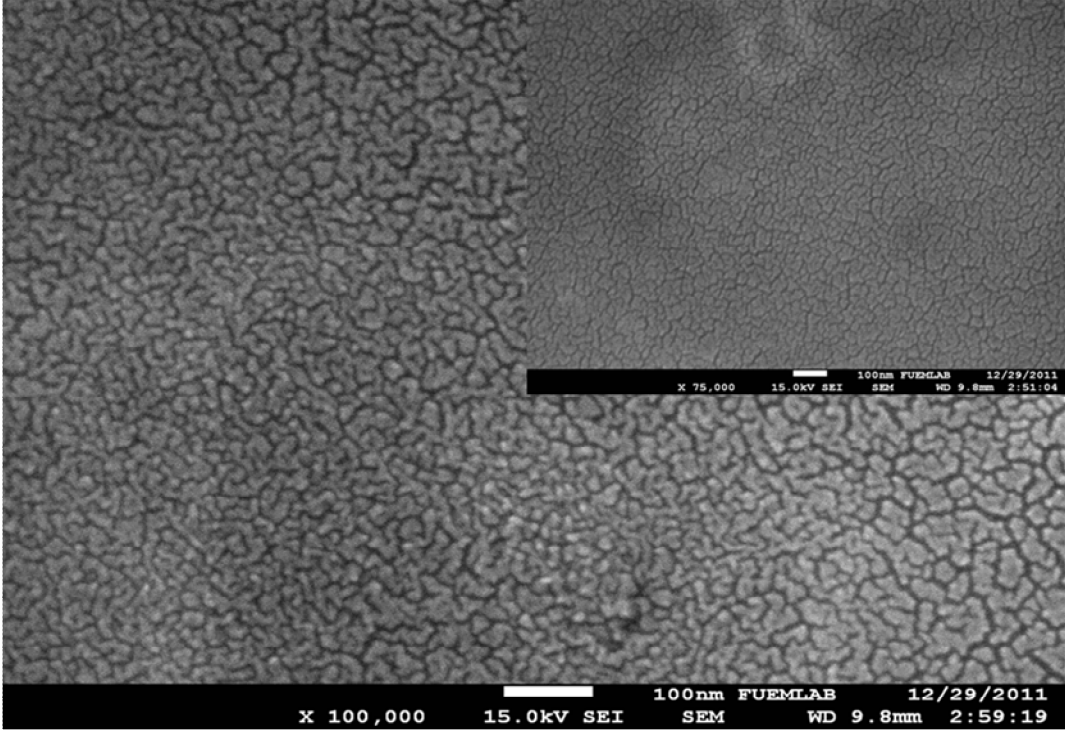
%5'lik hazırlanan çözelti kullanılarak, üç farklı altlık üzerine hazırlanan numunelerin, XRD sonuçlarına bakıldığında lam altlık üzerine TiO₂ düzgün bir şekilde büyüdüğü gözlenmiştir. Bu numunenin XRD spektrumu Şekil 4.4'de verilmektedir. XRD piklerine bakıldığında yine (101), (004), (200), (211) düzlemlerinden gelen piklerde en şiddetli olanın anatese yapı özelliği gösteren (101) düzleminde geldiği görülmektedir.



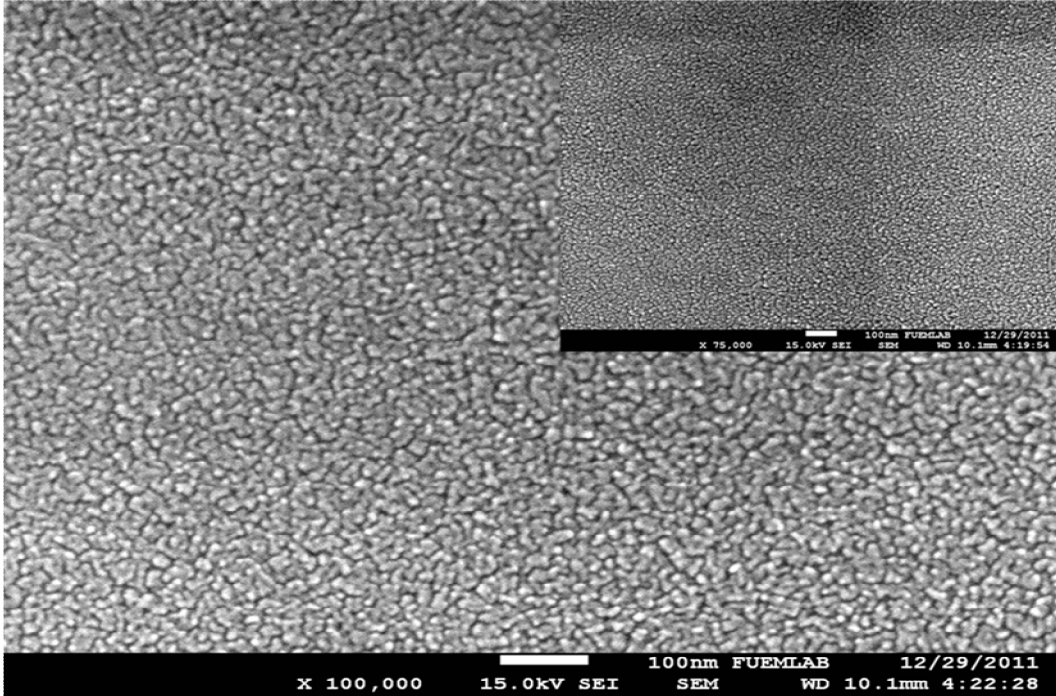
Şekil 4.4. $T=450\pm 10$ °C'de 50 ml % 5'lik çözelti hazırlanarak LAM altlık üzerine büyütülmüş filmin XRD spektrumu

4.2. SEM Analizleri

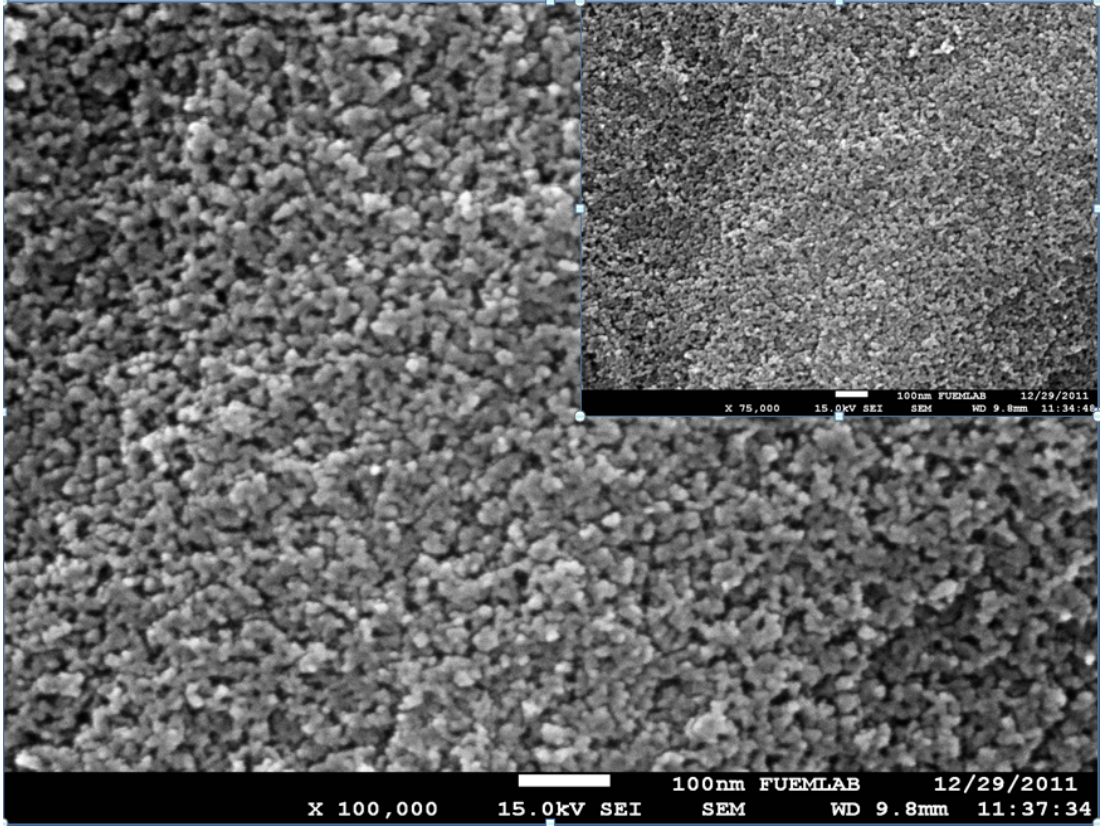
LAM, ITO, QUARTZ taban malzeme üzerine yukarıda anlatılan iki farklı solüsyon farklı taban sıcaklıklarında malzemeler üzerine spray pyrolysis yöntemi ile büyütülen bu numunelerimizden bazıları 500 °C'de tavlama işlemine tabi tutuldu. Oluşan bu numunelerimizin burada SEM sonuçları Şekil 4.5 , Şekil 4.6 , Şekil 4.7, Şekil 4.8'de gösterilmektedir. 75,000 ve 100,000 büyütme ile elde edilen SEM sonuçlarına bakıldığında TiO_2 nin düzgün ve homojen bir şekilde yüzey üzerine büyüdüğünü görülmektedir.



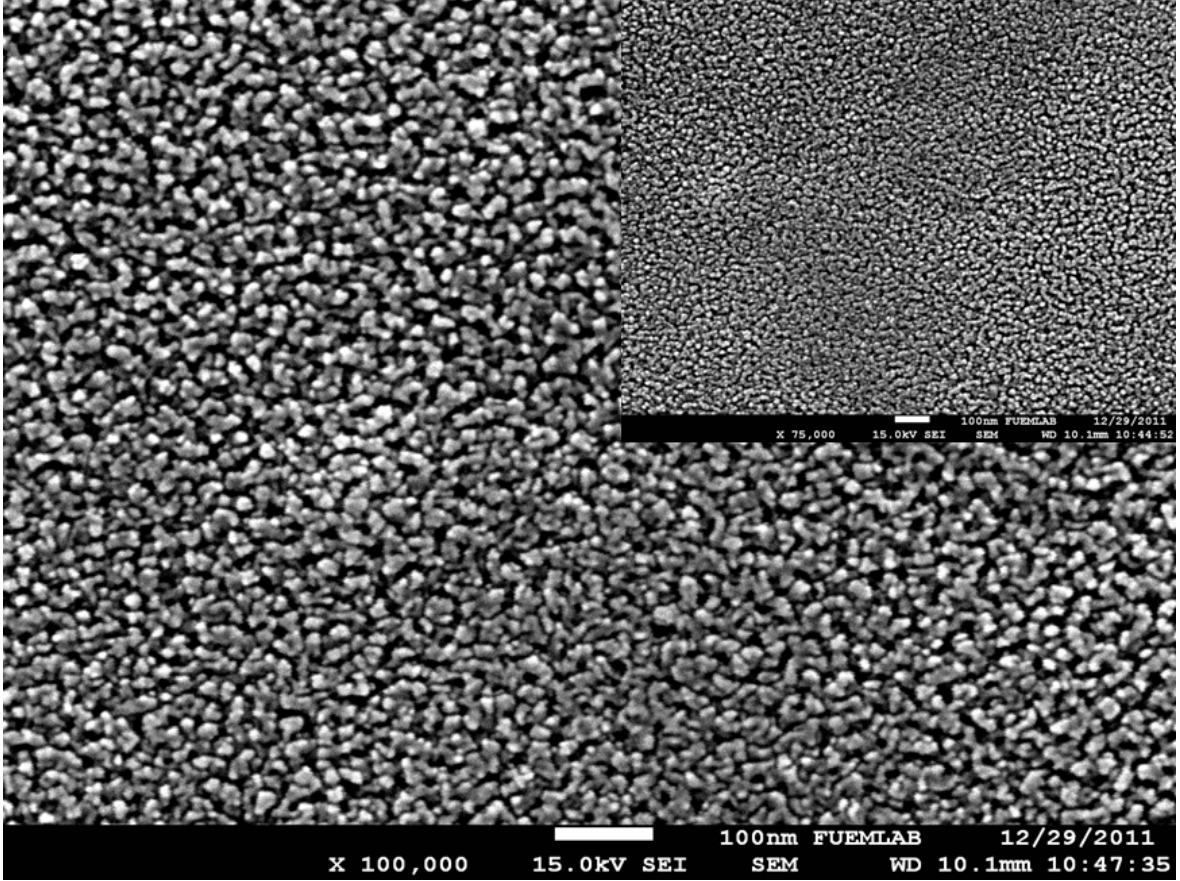
Şekil 4.5. $T=450\pm 10$ °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak ITO üzerine büyütülen $T=500$ °C'de tavlama işlemi uygulanan filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.6. $T=450\pm 10$ °C'de 50 ml % 2,5'lik çözelti hazırlanarak QUARTZ üzerine büyütülen $T=500$ °C'de tavlama işlemi uygulanan filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.7. $T=450\pm 10$ °C’de 50 ml %2,5’lik çözelti hazırlanarak LAM üzerine büyütülmüş filmin SEM görüntüsü

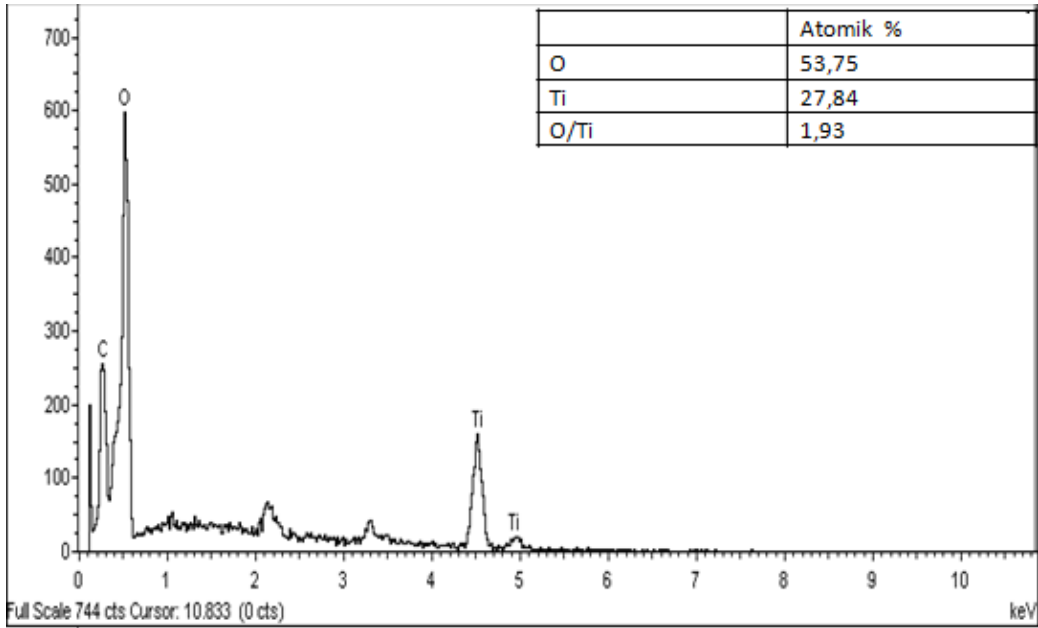


Şekil 4.8. $T=450\pm 10$ °C'de 50 ml %5'lik çözelti hazırlanarak LAM üzerine büyütülen filmin SEM görüntüsü

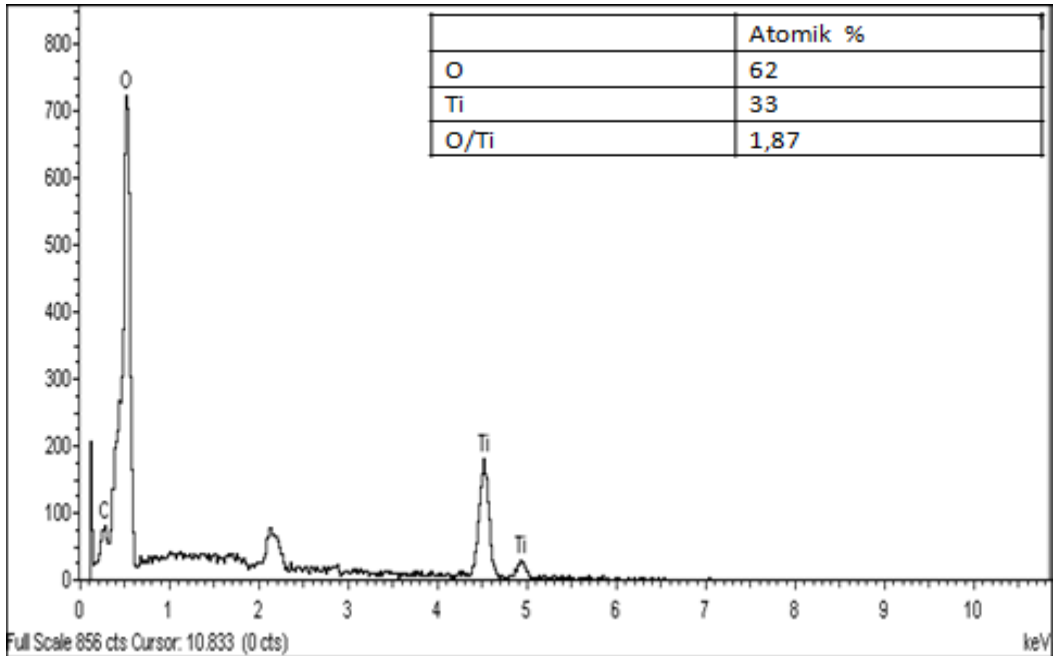
Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de SEM grafiklerinde TiO_2 ince film tabakasının özellikle lam üzerine oldukça düzgün dağılımlı ve taneciklerin çaplarının hemen hemen birbirine yakın ve nanometre değerlerde olduğu görülebilmektedir. Sıcaklık olarak 450 °C'nin büyüme için uygun olduğu gözlemlendi.

4.3. EDX Spektrum Analizleri

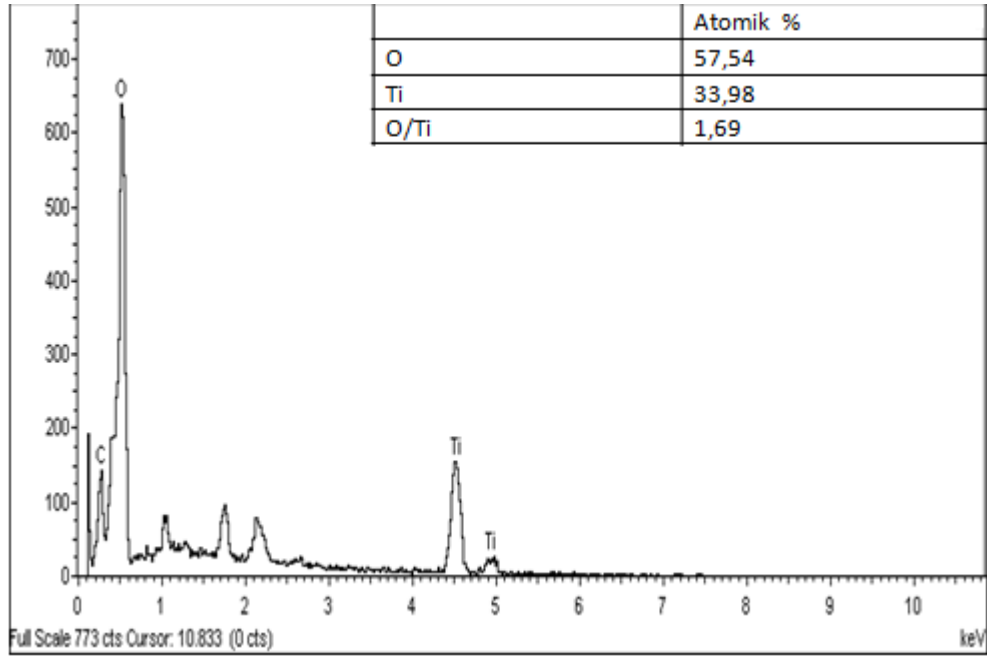
Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de görüldüğü gibi hazırlanan numunelerin EDX spektrumlarına bakıldığında Ti ve O atomlarının şiddetinin oldukça yüksek oranda çıktığı gözlenmektedir. Elde edilen numunelerin atomik % oranlarına bakıldığında bu oranların her bir numune için 2'ye yakın değerler aldığı ve bu da elde edilen malzemenin TiO_2 olduğunu göstermektedir.



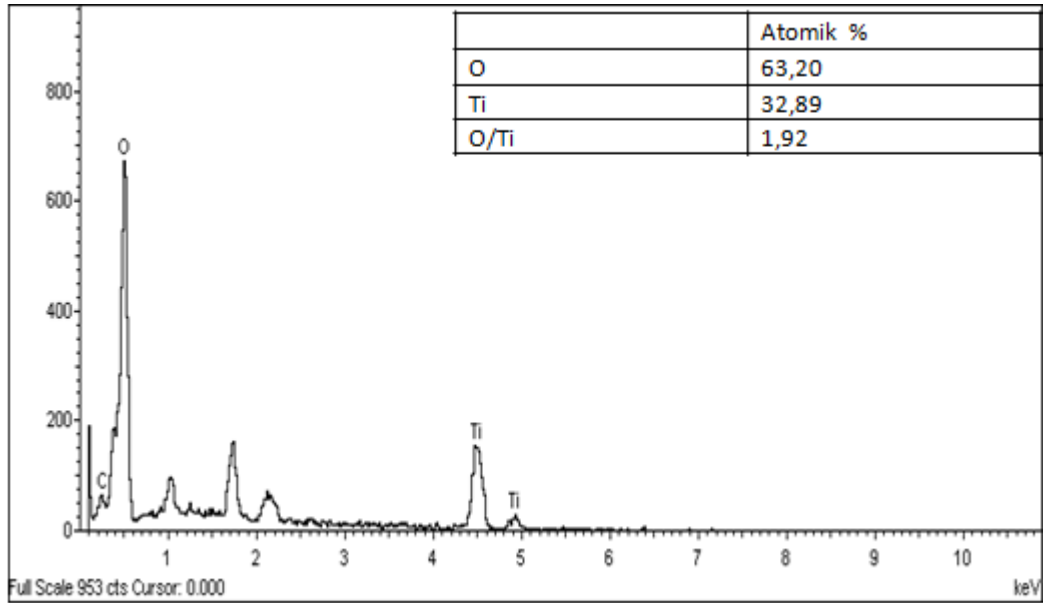
Şekil 4.9. $T=450\pm 10$ °C’de 50 ml %2,5’lik çözelti hazırlanarak ITO altlık üzerine büyütülen $T=500$ °C’de tavlama işlemi uygulanan filmin EDX spektrumu



Şekil 4.10. $T=450\pm 10$ °C’de 50 ml % 2,5’lik çözelti hazırlanarak QUARTZ üzerine büyütülen $T=500$ °C’de tavlama işlemi uygulanan filmin EDX spektrumu



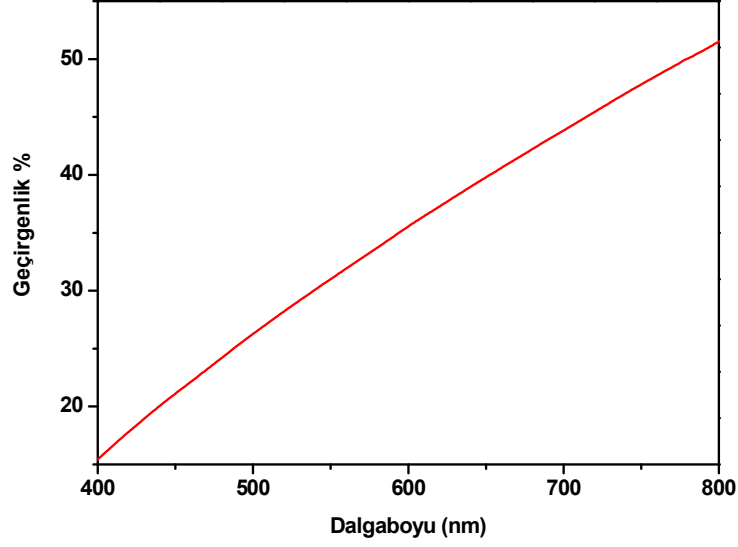
Şekil 4.11. $T=450\pm 10$ °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak LAMüzerine büyütülmüş filmin EDX spektrumu



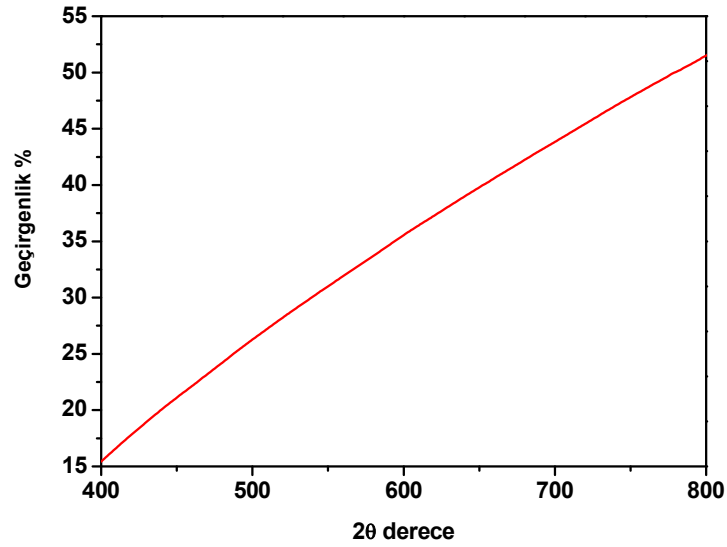
Şekil 4.12. $T=450\pm 10$ °C'de 50 ml %5'lik çözelti hazırlanarak LAM üzerine büyütülen filmin EDX spektrumu

4.4. UV Spektrum Analizleri

XRD ve SEM spektrumları dikkate alındığında en iyi sonucun lam altlıklar için elde edildiği görülmüştür ve bunların UV spektrumları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 'te görüldüğü gibi değerlendirilmiştir.



Şekil 4.13. $T=450\pm 10$ °C'de 50 ml %2,5'lik çözelti hazırlanarak LAM üzerine büyütülen filmin UV spektrumu



Şekil 4.14. $T=450\pm 10$ °C'de 50 ml %5'lik çözelti hazırlanarak LAM üzerine büyütülmüş filmin UV spektrumu

Şekillerde ki UV spektrumlarında TiO₂ ince film tabakasının LAM örnekleri görülüyor. Numunelerin her ikisi içinde yaklaşık olarak %55'lik geçirgenlik elde edilmiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada Lam, İto ve Quarz yüzeyler üzerine TiO₂ ince filmler büyütüldü. Üç farklı altlık üzerine hazırlanan numunelerin XRD sonuçlarına bakıldığında lam altlık üzerine TiO₂'nin daha düzgün bir şekilde büyüdüğü gözlemlendi. Oluşan TiO₂ ince filmlerinin anatase yapıda olduğu gözlemlendi.

Büyütme de kullanılan altlık sıcaklığının (450 °C) büyüme için uygun bir sıcaklık olduğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklığın Lam altlık için daha uygun bir sıcaklık olduğu sonuçlarda görülebilmektedir.

SEM grafiklerinde TiO₂ ince film tabakasının özellikle lam üzerine oldukça düzgün dağılımlı ve taneciklerin çaplarının hemen hemen birbirine yakın ve nanometre değerlerde olduğu görülebilmektedir.

EDX sonuçlarına göre elde edilen numunelerin atomik % oranlarına bakıldığında bu oranların her bir numune için 2'ye yakın değerler aldığı ve buda elde edilen malzemenin TiO₂ olduğunu göstermektedir.

Uv sonuçlarına bakıldığında Lam numunelerin her ikisi içinde yaklaşık olarak %55'lik geçirgenlik elde edilmiştir. Buda Lam üzerine hazırlanan TiO₂'nin UV ışığı geçirgenliğinin uygun olduğu görülmektedir.

Elde edilen sonuçların literatüre yakın sonuçlar olduğu görülmüştür (Mane vd. 2005; Hua vd. 2006; Ge vd. 2006).

6. KAYNAKLAR

Aksoy, F., 2005. Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen InP İnce Filmlerinin Elektrik Optik Ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Niğde Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde

Akyüz, İ., 2000 Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Arabacı, E., 2001. ZnS Yarıiletken Bileşiğinin Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Astam, A., 2006, InSe İnce Filmlerin Sılar Yöntemiyle Büyütülmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk niversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Aybek, A.Ş., 1996, Zn(In₂S₃)S Yaniletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Bahneman, D., Photocatalytic water; solar energy applications. Solar Energy 2004; 77:44-459

Bardakçı, S., 2007. Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO₂ İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Dinek, T., 2006. CdO Yarıiletken Bileşiğinin Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Ding Z.,Hu X., Yue P.L., Lu G.Q.,Greenfield P.F., Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition, Catal. Today 2001;68:173-182

Fuyuki, T. and Matsunami, H. 1986. Electronic Properties of the Interface between Si and TiO₂ Deposited at Very Low Temperatures. Japanese Journal Of Applied Physics, 25, 1288.

Ge, L., Xu, M.X., Sun, M., Synthesis and characterization of TiO₂ photocatalytic thin films prepared from refluxed PTA sols, Materials Letters 60 (2006) 287 – 290

Gökgöz, E. E., 2010. Renklendirilmiş Organik TiO₂ ile Kaplanmış Camların Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Gülşen, G., İnci, M. N., Thermal optical properties of TiO₂ films. *Optic. Mater.* 2002;18:373-381

Hou, Y.Q., Zhuang, D.M., Zhang, G., Zhao, M., Wu, M.s., Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. *App. Surface Sci.* 2003; 218:97-105

Hua Yu, Xin-Jun Li, Shao-Jian Zheng, Wei Xu., Photocatalytic activity of TiO₂ thin film non-uniformly doped by Ni., *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 59–63

Ikezava, S., Homyara, H., Kubota, T., Suziki, R., Koh, S., Mutuga, F., Yoshoka, T., Nishiwaki, A., Ninomiyo, Y., Application of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. *Thin Solid Films* 2001;386:173

Ilcan, S., 2001. Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen CdZnS Filmlerinin Özellikleri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

I. Oja Acik , A. Junolainen , V. Mikli , M. Danilson , M. Krunks (2009) Growth of ultra-thin TiO₂ films by spray pyrolysis on different substrates *Applied Surface Science* 256 (2009) 1391–1394

Kajitvichvanukul, P., Ananpattarachai, J., Pangpom, S., Sol-Gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photo catalytic reduction of chromium (VI) in photo catalysis process. *Science Tech. of Adv. Mater.* 2005; 6:352-358

Kajitvichyanukul, P., Amornchat, P., Effects of diethylene glycol on TiO₂ thin film properties prepared by sol-gel process. *Sci. And Tech of Mater.*, 2005 ;6:344-347

Karunagaran, B., Chung, S.J., Suh, E.K., Mangalara, J., Dielectric and transport properties of magnetron sputtered titanium dioxide thin films. *Physica B*, 2005; 369:129-134

Karuppuchamy, S., Jeong, J.M., Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electro deposition. *Mater. Chem. and Phys.*, 2005; 93:251-254

Katsumata, K., Nakajima, A., Shiota, T., Yoshida, N., Watanabe, T., Kameshima, Y., Okada, K., Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline TiO₂ thin films. *J. Photochem. Photobiology A: Chem* 2005;180(2):75-79

Khanna, P., K., Singh, Shobbit, C., (2007), Synthesis of nano-particles of anatase-TiO₂ and preparation of optically transparent film in PVA, *Centre for Materials for Electronics Technology*, 61, 4725- 4730

Kılınç, T., 2006. Zn_{1-x}Fe_xS İnce Filmlerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Korkmaz, Ş., 1994. Spray Pyrolysis Yöntemiyle Elde Edilen Pb_{1-x}Cd_xS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Osman Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

KÖSE, S. (1993) Spray Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen Cd_xZn Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.

Kundakçı, M., 2007. InS, CdS ve InCdS Yarıiletken İnce Filmlerinin Sıkar Metodu ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.

Leprince-Whang, Y., Yu-Zhang, K., Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM. Surf. and Coat. Tech., 2001; 140:155-160

Liu, X., Yin, J., Liu, G.Z., Yin, Z.B., Chen, G.X., Whang, M., Structural characterization of TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition on GaAs (100) substrates. App. Surf. Sci. 2001; 174:35-39

Mane, R.S., Seung Jae Roh, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande, Sung-Hwan Han, Improved performance of dense TiO₂/CdSe coupled thin films by low temperature process. Electrochimica Acta 50 (2005) 2453–2459

Özmen, M., 2006. Titanyum Dioksit(TiO₂) İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Pakma, O., 2008. Metal/TiO₂/c-Si/Metal Yapılarında Yüzey Şartlarının Elektriksel Belirtkenler Üzerindeki Etkisi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Peker, D. (1999) Yarıiletken Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.

Rino, J.P., Studart, N., Structural correlations in titanium dioxide. Physical Review 1999; 59(2):6643

Rothschild A., Levakov A., Shapira Y., Ashkenasyn., Komem Y., Surface photovoltage spectroscopy study of reduced and oxidized nanocrystalline TiO₂ films, Surf. Sci. 2003; 532:456-460

Sarı, H., 2008. Yarıiletken Fizigi: Elektronik ve Optik Özellikler Ders Notları, S32-46.

Sonawane, R.S., Hegde, S.G., Dongare, M.K., Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. Mater. Chem. Phys. 2002; 77:744-750

Şam, E. D., 2007. Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerinin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Tosun, H., 2008. Ultrasonik Spray Pyrolysis Yöntemiyle Elde Edilen CdO Yarıiletken Materyalinin Flor Katkısına Bağlı Olarak Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Vicente, G. S., Marales, A., Gutierrez M. T., Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coating for silicon. *Thin Solid Films* 2001; 391:133-137

Walid, A.D., John, H.X., Yi-He, Z., Kaihong, Q., Surface characterization of titania films prepared at low temperatures. *Journal of Non-Crystalline solids* 2005;351:1486-1490

Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Kouzimi, S., Fujishima, A., Hashimoto, K., Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films* 1999;351:260-263

ÖZGEÇMİŞ

01/09/1986 yılında Erzincanda doğdu. İlk, orta ve lise eğitimlerini Erzincanda tamamladı. Lisans eğitimini 2005-2009 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde tamamladı. Yüksek Lisans eğitimini 2009-2012 yılları arasında Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde tamamladı.

