

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATKISIZ SiO₂-TiO₂ İNCE FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ
VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Adil ÖZTÜRK

**Anabilim Dalı: Fizik
Danışman: Prof. Dr. Meral HOŞCAN**

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATKISIZ SiO₂ – TiO₂ İNCE FİLMLEİN ELDE EDİLMESİ VE
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Adil ÖZTÜRK

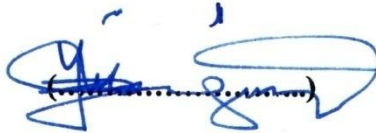
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 14.10.2008

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

Bu tez çalışmasında sol-jel dip-coating metoduyla $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmler üretilmesi yapısal ve optik özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Lisans öğrenimimden itibaren, sadece fizikte değil, hayattaki başka konularda da bana birçok şey kattığını düşündüğüm danışman hocam Sayın Prof. Dr. Meral HOŞCAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimin başından beri beraber çalıştığımız sayın hocam Doç. Dr. Fatma Kandemirli'ye ayrıca teşekkür borçluyum. Değerli yorumları ve yönlendirmeleriyle çalışmama yardımcı olan sayın hocam Prof. Dr. Ahmet Kaşgöz'e de minnettar olduğumu belirtmeliyim. Yedi senedir havasını soluduğum, bana çok şey katan Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü'ne de müteşekkirim.

Son olarak hayatım boyunca beni yalnız bırakmayan sevgili aileme, hiçbir şeyi esirgemedi bana verdikleri sonsuz destek için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ÖZET.....	vii
İNGİLİZCE ÖZET.....	viii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	4
2.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri	4
2.1.1. Buharlaştırma	4
2.1.1.1. Vakum içinde buharlaştırma	4
2.1.1.2. Reaktif buharlaştırma	4
2.1.2. Sputtering (Sıçratma Yöntemi)	5
2.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri	5
2.2.1. Sol-jel yöntemi	5
2.2.2. Anadizasyon	5
2.2.3. Kimyasal buhar birikimi	5
2.2.4. Elektro-kaplama	6
2.2.5. Kimyasal banyo birikimi	6
2.4. Termoophoresis Yöntemi	6
2.4. Elektrophoresis Yöntemi	6
2.5. Yerleştirme Yöntemi	7
2.6. Püskürtme Yöntemi	7
BÖLÜM 3. SOL-JEL YÖNTEMİ	8
3.1. Sol - Jel Yönteminde Kullanılan Bileşikler	10
3.1.1. Metal alkoksitler	10
3.1.2. Alkoller	10
3.1.3. Katalizörler	11
3.2. Sol - Jel Oluşumu	11
3.2.1. Hidroliz reaksiyonu	11
3.2.2. Yoğunlaştırma reaksiyonu	11
3.3. Sol-Jel Kaplama Yöntemleri	16
3.3.1. Spin-coating (döndürerek kaplama)	16
3.3.2. Dip-coating (Daldırma) yöntemi	18
BÖLÜM 4. İNCE FİLM KARAKTERİZASYONU	21
4.1. Optik Karakterizasyon	21
4.1.1. Spektroskopik elipsometri	22
4.1.2. UV/Vis spektrofotometre	22
4.2. Yapısal Karakterizasyon	25
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
5.1. TiO ₂ 'ye Genel Bakış	26
5.2. TiO ₂ 'nin Uygulama Alanları.....	28
5.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	29

5.4. Cam Altlıkların Temizlenmesi.....	31
5.5. Kaplama İşlemi	31
5.6. Filmlerin Karakterizasyonu	32
5.6.1. Yapısal incelemeler	32
5.6.2. Optik incelemeler	35
BÖLÜM 6. SONUÇLAR.....	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. İki fonksiyonel ($f = 2$) monomerle halka ve zincirlerin oluşumu (a) dimer, (b) zincir, (c) hal	14
Şekil 3.2. Çok fonksiyonel monomerin ($f = 2$) dallanmasıyla yapılan parça polimer	14
Şekil 3.3. Spin-coating aşamaları	17
Şekil 3.4. Dip-coating işleminin aşamaları. (a) Daldırma (b) Yukarı çekme (c) Kaplama ve süzülme (d) Kurutma (e) Buharlaştırma	18
3.5. Geri çekilen altlık yüzeyinde sıvının hareketleri	19
Şekil 4.1. Elipsometri düzeneği	22
Şekil 4.2. Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş	23
Şekil 5.1. TiO_2 'nin kristal yapıları (a) Rutile, (b) Anataz	27
Şekil 5.2. Çalışmada uygulanan kaplama süreci	30
Şekil 5.3. Saf TiO_2 ve $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ kompozit filmlerin XRD analizleri	32
Şekil 5.4. %60 SiO_2 -%40 TiO_2 çözeltisi ile hazırlanmış 5 katlı filmin XRD incelemesi	34
Şekil 5.5. %100 TiO_2 . Kül haline getirilmiş titanya çözeltisinin XRD incelemesi ...	35
Şekil 5.6. Farklı karışımlarda hazırlanan 3 katlı $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin optik geçirgenlikleri	36
Şekil 5.7. 84 mm/dk. daldırma hızıyla hazırlanan TiO_2 ince filmin geçirgenlik grafiği	37
Şekil 5.8. Farklı karışımlarda hazırlanan 3 katlı $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlere ait α^2 -hv grafiği	37
Şekil 5.9. 3 katlı %60 SiO_2 -%40 TiO_2 ince filmler için α^2 -hv grafiği	38
Şekil 5.10. 3 katlı %70 SiO_2 -%30 TiO_2 ince filmler için α^2 -hv grafiği	38
Şekil 5.11. 3 katlı %80 SiO_2 -%20 TiO_2 ince filmler için α^2 -hv grafiği.	39
Şekil 5.12. 3 katlı %90 SiO_2 -%10 TiO_2 ince filmler için α^2 -hv grafiği	39
5.13. 3 katlı $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin optik enerji band aralıklarının karşılaştırılması	40
Şekil 5.14. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ kompozit film numunelerine ait E_g -%Ti içeriği grafiği.....	40
Şekil 5.15. 3 katlı $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmlerin kırılma indislerinin (632,8 nm için) karışım oranına göre değişim grafiği.....	41
Şekil 5.16. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ kompozit filmde Ti miktarına bağlı olarak kırılma indisi değişimi	41

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Çok kullanılan ligand tipleri	9
Tablo 5.1. TiO_2 'nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve E_g değerleri	28
Tablo 5.2: SiO_2 - TiO_2 jel karışımlarının oranları	30

SİMGELER VE KISALTMALAR

f : Fonksiyonellik
 h : Film kalınlığı (m)
 ρ : Solün yoğunluğu (g/cm³)
 ω : Açısal frekans (rad/s)
 t : Zaman (s)
 η : Solün viskozitesi (g/cm.s)
 u : Altılığın hızı (m/s)
 g : Yerçekimi ivmesi (kg.m/s²)
 T : Geçirgenlik (%)
 V : Gerilim (volt)
 I : Akım (Amper)
 R : Direnç (Ω)
 ρ : Özdirenç (Ω .m)
 J : Akım yoğunluğu (Amp/m²)
 μ : Elektron mobilitesi (m²/V.s)
 E_g : Enerji band aralığı (eV)
 n : Elektron yoğunluğu (parçacık sayısı x m⁻³)
UV/Vis: Ultraviyole-görünür bölge
XRD: X-ışını kırınımı
 α : Soğurma katsayısı (cm⁻¹)
 h : Planck sabiti
 ν : Frekans (s⁻¹)

KATKISIZ SiO₂-TiO₂ İNCE FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Adil ÖZTÜRK

Anahtar Kelimeler: Sol-jel, SiO₂-TiO₂, ince film, dip-coating.

Özet: Bu çalışmada katkısız SiO₂-TiO₂ kompozit ince filmler cam altlıklar üzerine sol-jel dip-coating (daldırma) yöntemiyle kaplanmıştır. Ayrı ayrı hazırlanan silika ve titanya çözeltilerinin değişik oranlarda karıştırılmasıyla oluşturulan farklı yapılarıdaki çözeltilerle kaplanan filmlerde meydana gelecek farklılıklar araştırıldı. Özel bir yöntemle temizlenen cam altlıklar, hazırlanan çözelti karışımlarına sabit bir hızla daldırıldı ve ardından bekletilmeden aynı hızla geri çekildi. Hava ortamında bir süre kurutulan camlar, daha sonra 150 °C’de bekletildi ve ardından tekrar daldırıldı. İstenilen kat sayısına ulaşılan kadar aynı işlemler tekrar edildi ve sonunda altlıklar, fırında 600 °C’ye kadar ısıtıldı. Altlık üzerinde depolanan filmlerin yapısal ve optik özellikleri araştırıldı. Sonuç olarak farklı oranlarda hazırlanan karışımlarla üretilen filmlerin, bu oranlara bağlı olarak kırılma indisi, optik enerji band aralığı ve optik geçirgenlik gibi optik özelliklerinde çeşitli farklar gözlemlendi. Elde edilen verilerle, filmlerin kaplanmasında kullanılan çözeltideki TiO₂ miktarının artmasıyla 400nm-600nm aralığında geçirgenliğin azaldığı tespit edildi. Ayrıca TiO₂ miktarı artırıldığında, filmlerin optik band aralığı değerinde düzenli bir azalma olmasının yanı sıra kırılma indisinde bir artış meydana geldiği görüldü.

PREPARATION OF UNDOPED $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ THIN FILMS AND INVESTIGATION OF THEIR OPTICAL PROPERTIES

Adil ÖZTÜRK

Key Words: Sol-gel, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, thin film, dip-coating.

Abstract: In this research undoped $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite thin films were deposited on glass substrates by sol-gel dip-coating method. The differences that might have occurred between the films which were obtained from the solutions with different structures composed by mixing the two pre-solutions with variant ratios were investigated. The glass substrates, which had been cleaned with a special method were dipped into the mixed solutions with a constant speed, and then they were withdrawn with the same speed without being waited. After being dried in mid-air for a while, they were heated to 150 °C, and then were dipped again. Once the number of the layers that was required is reached with reproaches, the substrates were heated to 600 °C. The optical and the structural properties of the films deposited on the substrates were investigated. Some differences in optical properties like refractive index, optical energy band gap and optical transmission of these films that were produced from different ratios of solutions were observed as result. It has been established that there is a decrease in optical transmission within the range of 400nm-600nm wavelength as a result of increasing the TiO_2 content of the mixed solution. Furthermore, it has been observed that increasing the TiO_2 content, also caused a decrease in the optical band gap values, while causing a raise in the refractive index values.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnce film teknolojisi, yeni bir bilim alanı sayılabilir, fakat aynı zamanda en eski sanat dallarından biridir. İnsanların ince filmlerle ilgilenmeleri metal devrine kadar dayanır. Altın kaplamanın en azından dört bin yıldır süregeldiği düşünülürse bu teknolojinin tarihinin ne kadar derin olduğu anlaşılabilir. Günümüzde, çok kapsamlı nadir nano-teknoloji laboratuvarlarında birçok bilim adamı büyük uğraşlar vererek nano boyutlarda film yapıları elde etmeye çalışırken, eski Mısır'da (M.Ö. 1567 - 1320) süsleme sanatında görülen 0,3 μm kalınlıkta (insan saçı telinin çapı ortalama 75 μm 'dir) kaplamalar elde edilmiş olması, bu alanda alınan mesafenin aslında çok eskilere dayandığının göstergesidir [1].

Bilimin varlığının temel nedenlerinden biri, tarihin başlangıcından beri insanoğlunun içinde bulunduğu ihtiyaç halidir. Yaşamak için maddeye duyulan ihtiyaç insanları her devirde ondan maksimum verim almaya itmiştir. Bakır elementinden basit bir mutfak aleti yapmayı başaran kişinin hissettiği duygu, binlerce yıl sonra şehirleri karanlık olmaktan kurtaran Edison'un hissettiği ile aynı mıdır bilinmez; ama maddeye olan ihtiyaç ve bağımlılık, her gün eklenen bir başka hüneriyle artarak devam edecektir.

Bulk yapıdayken hiçbir özelliği olmayan birçok madde, ince film formunda çok şaşırtıcı özellikler kazanabilir. Maddeden faydalanmaya binlerce yıl önce başlayan bilim, onun çok küçük boyutlardayken kazandıracaklarını son yüzyılda araştırmaya başlamıştır. Bu araştırma alanının daha ne kadar uzun bir süre varlığını sürdüreceği sorusu ise belki de maddeye olan ihtiyacın ne kadar süreceği ile ilintilidir.

Birçok alanda farklı özellikleri araştırılan ince filmler, filmi oluşturan maddelerin doğası gereği ya da kullanılacakları alana göre farklı boyutlarda olabilir. Fakat genel olarak 1 μm 'den daha ince film yapılarına 'ince film' denilebilir. İnce filmler, sahip oldukları özelliklere göre çeşitli uygulama alanlarında kullanılır. Optik özelliklerinden dolayı yansıtıcı/yansıtımayıcı kaplamalar, girişim filtreleri, optik

hafıza diskleri (CD'ler), foto katalizörler; elektriksel özelliklerinden dolayı yalıtkan, iletken ve yarı iletken cihazlar, mikroçipler; manyetik özelliklerinden dolayı hafıza diskleri; kimyasal özelliklerinden dolayı difüzyon önleyici bariyerler, oksidasyon ve korozyona karşı koruma; mekanik özelliklerinden dolayı mikro mekanik cihazlar; ısı özelliklerinden dolayı soğutucular ve ısı bariyer tabakalar, uygulama alanlarından bazılarıdır [2,3].

Bu çalışmada başvurulmuş 'sol-gel' ince film kaplama yöntemi ise ince film hazırlamada uzun yıllardır önemli, yaygın, geniş ilgi duyulan bir yöntemdir. Uygulama alanlarının genişliği, uygulamada kullanılan malzemelerin kolay elde edilebilir olması ve uygulama sıcaklıklarının çok yüksek olmaması bu yöntemde gösterilen ilginin sebeplerindendir. Bu alanda elli yıldan fazladır birçok çalışma yapılmıştır [4-7]. Sol-Gel yöntemi neredeyse her türlü tek bileşenli ya da çok bileşenli oksit filmlerin üretiminde kullanılabilmektedir [5]. Sol-gel yöntemi kendi içinde de çeşitli uygulama şekillerine sahiptir. Bunların ilklerinden ve önemlilerinden biri de dip-coating (daldırarak kaplama) yöntemidir. Bu yöntemde, kaplanacak malzeme hazırlanan çözeltiye farklı hızlarda çeşitli defalarda dik olarak daldırılır ve daha sonrasında hava ortamında bekletilmesinin ardından ısı işleme tabi tutulur. İlk uygulamalardan beri en çok üretilen ince film türlerinden biri SiO_2 ince filmlerdir [4-7].

TiO_2 ince filmler ise birçok optik uygulamada üzerinde çalışılmakta olan bir türdür [9] ve optik filtreleme alanında oldukça ilgi görmektedir [10]. TiO_2 , 1850°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 için de iyi bir alternatif olabilir [11].

Karışmış oksit bileşenli maddeler ise fotokatalist olarak saf maddelere göre daha etkili görev yapabilmektedir. Silika-titanya sistemi bu alanda yine oldukça ilgi görmektedir ve üzerinde birçok çalışma yapılmıştır [12-14]. SiO_2 ve $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ jel sistemleri çeşitli maddelerle katkılanarak da hazırlanmaktadır.

İnce filmlerde kullanılan farklı türlerde katkılarla filmin yapısı ve özellikleri değiştirilebilir [15]. Bu çalışmada farklı derişimlerdeki çözeltilerle, tek ya da çok katlı, SiO₂ tek bileşenli ince filmleri ile farklı oranlarda karıştırılan SiO₂-TiO₂ çok bileşenli ince filmler üretilmiştir. Hazırlanan kaplama çözeltilerinin ve üretilen kaplamaların mikro-yapısal optik özellikleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında birinci bölümde giriş yapılmaktadır. İkinci bölümde ince filmlerin kaplama yöntemlerinden bazıları anlatılmaktadır. Üçüncü bölümde ise tezin de konusu olan sol-jel ince film kaplama yöntemi detaylarıyla verilmeye çalışılmıştır. Dördüncü bölüm, ince filmlerin karakterizasyonu konusuna ayrılmıştır. Beşinci bölüm, tezin deneysel çalışmalarının aktarıldığı bölümdür. Altıncı bölümde de tez çalışmasının elde edilen sonuçları yer almaktadır.

BÖLÜM 2. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

İnce film kaplama yöntemleri genel olarak fiziksel ve kimyasal yöntemler olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilir.

2.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri

2.1.1. Buharlaştırma

2.1.1.1. Vakum içinde buharlaştırma

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

- Buharlaşma basıncı,
- Buharlaşan malzemenin bulunduğu kap ile taşıyıcı arasındaki uzaklık,
- Buharlaşma hızı.

2.1.1.2. Reaktif buharlaştırma

Tüm sistem bu yöntemde de kapalı bir kap içinde bulunur. Kaplaması yapılacak malzemeye ısı verilerek buharlaştırılır. Malzeme buharlaşırken 10^{-2} Torr basınç altında ortama oksijen verilir. Böylece buharlaşan malzemenin oksitlenmesi sağlanır. Optik ölçümleri yapılacak metal malzemelerin saydam filmlerini oluşturmada kullanılır [2].

2.1.2. Sputtering (Sıçratma Yöntemi)

Bu yöntemin uygulanabilmesi için ortamda yüksüz bir gaz olmalıdır. Ortam içindeki bir yüzey, yüksek enerjili parçacıklarla bombardıman edilerek o yüzeyden atom sökülmesi sağlanır. Ortamdaki gazda pozitif iyonlar oluşur. Bu iyonlar bir elektrik devresinin katodunu oluşturan hedef metalin yüzeyine gönderilir ve böylece taşıyıcının malzeme ile kaplanması sağlanır [1].

2. 2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri

2.2.1. Sol-jel yöntemi

Bu yöntem çalışmamızda kullandığımız yöntemdir. Üçüncü bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.2.2. Anadizasyon

Özellikle madeni kaplamalarda, çözeltilerin iyon iletkenliğini kullanarak yapılan bu kaplamada, kaplamayı oluşturacak malzeme çözelti içerisinde çözünmüş olarak bulunur. Kaplanacak malzeme (altlık), taşıyıcı sistemde anodu oluşturur. Devreye bir akım uygulanırsa zamanla çözelti içerisinde iyon durumunda bulunan malzeme anoda, ulaşarak kaplamayı oluşturur [2].

2.2.3. Kimyasal buhar birikimi

Vakum içerisinde kaplanacak malzemenin buharlaştırılarak taşıyıcı üzerinde yoğunlaşması esasına dayanan bir yöntemdir. Fiziksel kaplama yöntemlerinde vakumda buharlaştırmaya benzer, fakat vakumda buharlaştırma yönteminden farklı olarak çözeltilerden buhar elde edilmesinde dışarıdan ısı verilmez. Buhar kimyasal tepkimeler sonucunda elde edilir [2].

2.2.4. 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 şekli önemli değildir. Bu avantajlarından dolayı bu yöntem sanayide ve araştırmalarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

2.2.5. Kimyasal banyo birikimi

Kaplanacak olan malzemenin çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan çözelti içerisine kaplanacak malzeme yerleştirilir. Kaplamayı oluşturmak için dışarıdan akım veya gerilim uygulanmaz. Taşıyıcı üzerinde kaplama, zamanla kimyasal tepkimeler sonucu oluşur [4].

2.3. Termophoresis Yöntemi

Kaplama olarak kullanılacak malzemeden hazırlanan çözeltiye taşıyıcı daldırılır. Çözelti içerisinde bölgeler arasında sıcaklık farkı uygulanarak parçacıkların sıcaktan soğuğa doğru hareket etmeleri sağlanır. Bu yöntemin üstün tarafı, iletken bir taşıyıcıya ihtiyaç duyulmamasıdır [4].

2.4. Elektrophoresis Yöntemi

Hazırlanan çözeltiye dışarıdan bir elektrik alan uygulanır. Elektrik alan etkisiyle çözelti içerisindeki yüklü parçacıklar harekete geçirilir. Film kalınlığı elektrik alanının uygulanma zamanı ile değiştirilebilir [4].

2.5. Yerleştirme Yöntemi

Taşıyıcı yatay olarak yerleştirilir. Bu taşıyıcı üzerine belli bir yükseklikten çözelti dökölür. Film kalınlığını, taşıyıcı ile çözeltinin dökölme yüksekliği arasındaki mesafe tayin eder [2].

2.6. Püskürtme Yöntemi

Çözeltinin taşıyıcı üzerine püskürtölmesi esasına dayanır. Püskürtme yapılan tabancanın ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapı, çözeltinin yoğunluğu, çözeltinin püskürtölme hızı ve püskürtme uzaklığı, kaplamanın kalitesini ve kalınlığını etkileyen önemli faktörlerdendir. Genelde sıcak taşıyıcılar kullanılır veya işlemler belli bir sıcaklık değeriine sahip fırın içinde yapılır. Tüm bu yöntemler kaplama maddesinin ve taşıyıcının özelliklerine uygun olarak çok katlı filmler hazırlamada birlikte kullanılabilir [1].

BÖLÜM 3. SOL-JEL YÖNTEMİ

İnce film hazırlamada kimyasal yöntemlerden biri sol-jel yöntemidir. Kaynaklarda sol-jel kavramına ilk defa 19. yy.'nin ikinci yarısında rastlamaktayız. 20. yy.'nin ortalarında SiO₂, sol-jel çalışmalarında yer almaya başlamıştır. 1953'ten sonra da otomobillerin dikiz aynalarında kullanılarak yaygın hale gelmiştir. Sol-jel yönteminden, 1964 yılından itibaren yansıtımayıcı yüzeyler hakkında çalışmalar için faydalanılmış ve verim sağlanmıştır [16].

'Kolloid' çok küçük parçalardan oluşan bir süspansiyondur. Parça boyutu çok küçük olduğundan ($\sim 10 - 1000nm$) yerçekimi kuvvetleri ihmal edilebilir olup parçalar arası etkileşim kuvvetleri, Van-der Waals çekimi ya da yüzey yükleri gibi kısa menzilli kuvvetlerdir. Dağıtılmış fazların eylemsizliği öyle küçüktür ki askıda kalan moleküller, çarpışmalarından meydana gelen momentumla rastgele sürüklenirler. 'Sol' bir sıvı içerisindeki katı partiküllerin süspansiyondur. 'Aerosol' ise gaz içerisindeki partiküllerin kolloidal süspansiyondur. Kolloidallerin bu tüm tipleri, üretilen polimerler veya seramik malzemelerde kullanılabilir [2].

Sol-jel kaplama işleminde, metal veya metalloid elementlerden ibaret bir koloidin hazırlanması için başlangıç çözeltileri değişik ligandlar (diğer metal veya metalloid atomları içermeyen ekler) ile çevrelenir. Örneğin, alüminyum oksit için başlangıç bileşikleri Al(NO₃)₃ gibi inorganik tuzlar (karbon içermeyen) veya Al(OC₄H₉)₃ gibi organik bileşikler içerir. Son zamanlardaki sol-jel araştırmalarında çok genişçe kullanılan başlangıç bileşiğinin sınıfı alkoksitlerdir. Alkanlar, metan (CH₄) ve metan (C₂H₆)'daki gibi tekli bağla bağlanmış sadece karbon ve hidrojen içeren organik moleküllerdir. Genel formülleri C_nH_{2n+1}'dir. Alkil, alkan molekülünden bir hidrojenin kaldırılmasıyla elde edilen ligand formudur. Örnek olarak, metal (CH₃) veya etil (C₂H₅) verilebilir. Alkol, metanol (CH₃OH) veya etanol (C₂H₅OH)'deki gibi alkil veya diğer moleküllere OH (hidroksil) grubunun ilavesiyle elde edilen molekül formudur.

Alkoksi, metoksi (OCH₃) veya etoksi (OC₂H₅)’deki gibi alkoldeki hidroksilden bir protonun kaldırılmasıyla elde edilen ligand formudur [17]. Tablo 3.1.’de çok kullanılan ligand türlerine yer verilmektedir.

Tablo 3.1: Çok kullanılan ligand tipleri [17].

Alkil		Alkoksi	
methyl	•CH ₃	methoxy	•OCH ₃
ethyl	•CH ₂ CH ₃	ethoxy	•OCH ₂ CH ₃
<i>n</i> -propyl	•CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>n</i> -propoxy	•O(CH ₂) ₂ CH ₃
<i>iso</i> -propyl	H ₃ C(•C)HCH ₃	<i>iso</i> -propoxy	H ₃ C(•O)CHCH ₃
<i>n</i> -butyl	•CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	<i>n</i> -butoxy	•O(CH ₂) ₃ CH ₃
<i>sec</i> -butyl	H ₃ C(•C)HCH ₂ CH ₃	<i>sec</i> -butoxy	H ₃ C(•O)CHCH ₂ CH ₃
<i>iso</i> -butyl	•CH ₂ CH(CH ₃) ₂	<i>iso</i> -butoxy	•OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
<i>tert</i> -butyl	•C(CH ₃) ₃	<i>tert</i> -butoxy	•OC(CH ₃) ₃
Diger			
acetylacetonate	$ \begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\ \text{H} \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH} \\ \text{H} \qquad \quad \text{H} \quad \qquad \text{H} \\ \qquad \quad \text{O} \qquad \quad \text{O} \end{array} $		
acetate	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \text{C} - \text{C} - \text{O} \bullet \\ \text{H} \parallel \\ \text{O} \end{array} $		

3.1. Sol - Jel Yönteminde Kullanılan Bileşikler

3.1.1. Metal alkoksitler

Metal alkoksitler, bir metal veya metalloid atomuna bağlı organik liganda sahip, metal organik bileşiklerdir [16]. Genel olarak $M(OR)_x$ formülü ile gösterebiliriz. M, kaplanacak malzemeyi; R; CH_3 (metil), C_2H_5 (etil) gibi alkil grubunu, x; metalin değerine göre değişen valans durumunu gösterir.

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

(metal) $\rightarrow$ OC_3 (metoksil), $\cdot OC_2H_5$ (etoksil)

Filmlerdeki C (karbon) fazlalığı buradan kaynaklanmaktadır [16].

3.1.2. Alkoller

Bir alkil ya da başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllere denir. CH_3OH metil alkol (metanol), C_2H_5OH etil alkol (etanol), C_3H_7OH propil alkol (propanol), C_4H_9OH bütül alkol (bütanol), bunlara örnektir. Sol-jel yönteminde genelde başlangıç malzemesi olarak kullanılır ve metal oksitlerle tepkimeye girer [16].

3.1.3. Katalizörler

Reaksiyona girmeden yalnızca reaksiyonu hızlandırmada görevli malzemelerdir. Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bunlar;

a) Asit katalizörler:

- Organik asit (asetik asit)
- İnorganik asit (nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit)

b) Baz katalizörler (Amonyum hidroksit)

olarak sıralanabilir [16].

3.2. Sol - Jel Oluşumu

Sol hazırlanmasında hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları olmak üzere iki ana reaksiyon vardır.

3.2.1. Hidroliz reaksiyonu

Hidroliz reaksiyonu,

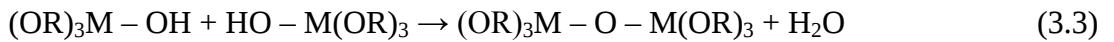


şeklinde yazılabilir. Burada ROH, bir alkol grubudur. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir. Yeterli alkol ve su olursa aşağıdaki olay tepkime gerçekleşir [16]:

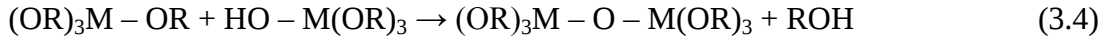


3.2.2. Yoğunlaştırma reaksiyonu

Bu reaksiyonda, hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar.



Bileşenlerden biri hidrolize uğramamışsa reaksiyon;



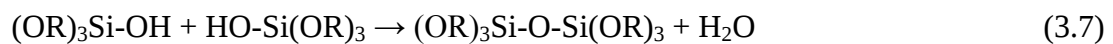
şeklinde gerçekleşir ki reaksiyon sonucu çıkan ürünler hidrolize uğramış olurlar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu meydana getirir [4].

Yoğunlaştırma tepkimesi ile büyük silikon bazlı moleküller elde etmek mümkündür. Bu olaya polimerizasyon denir. Polimer, genel olarak büyük çaplı bir molekül yapısıdır ve monomerlerden oluşmuştur.

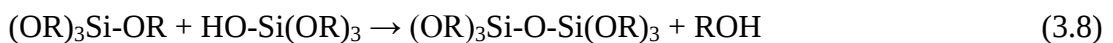
Bir metal veya metalloid atomuna bağlı organik liganda sahip, metal organik bileşikler olan metal oksitlere örnek silikon tetraoksittir (veya tetraoksisilen ya da tetraetil-ortosilikat, TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$). Organometalik bileşikler, metal alkoksitlerdeki gibi metal-oksijen-karbon bağlantısı olmayan, direk metal-karbon bağlarına sahip olarak tanımlanırlar. Bundan dolayı alkoksitler, organometalik bileşikler değildirler. Metal-alkoksitler, su ile kolay reaksiyona girdiği için başlangıç çözeltilerinde yaygın olarak kullanılırlar. Bu reaksiyon sırasında bir hidroksil iyonu metal atomuna bağlı hale geldiğinden, reaksiyonun adı hidrolizdir. Aşağıdaki reaksiyon, silisyum içeren bir hidroliz reaksiyonudur [4]:



R, ligandları gösterir (eğer R alkilse, OR alkoksi grubudur) ve ROH alkoldür. (-) işareti, kimyasal bağı göstermek için kullanılır. Hidroliz reaksiyonu mevcut katalizörün ve suyun miktarına bağlı olarak tepkimenin sonuna kadar devam edebilir ve bunun sonucu olarak OR grubunun tümü OH tarafından yer değiştirir ya da metal kısmi hidrolize uğrar $[Si(OR)_{4-n}(OH)_n]$. Dahası, inorganik başlangıç çözeltileri de hidrolize olabilirler [4,17].

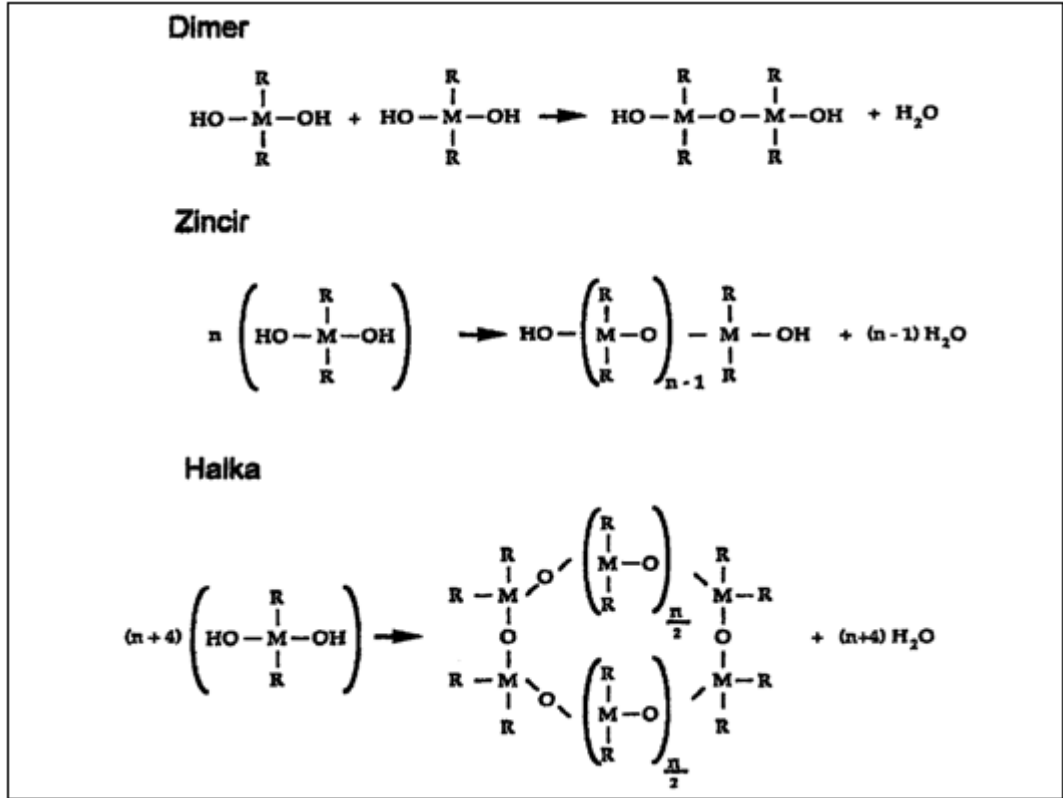


veya

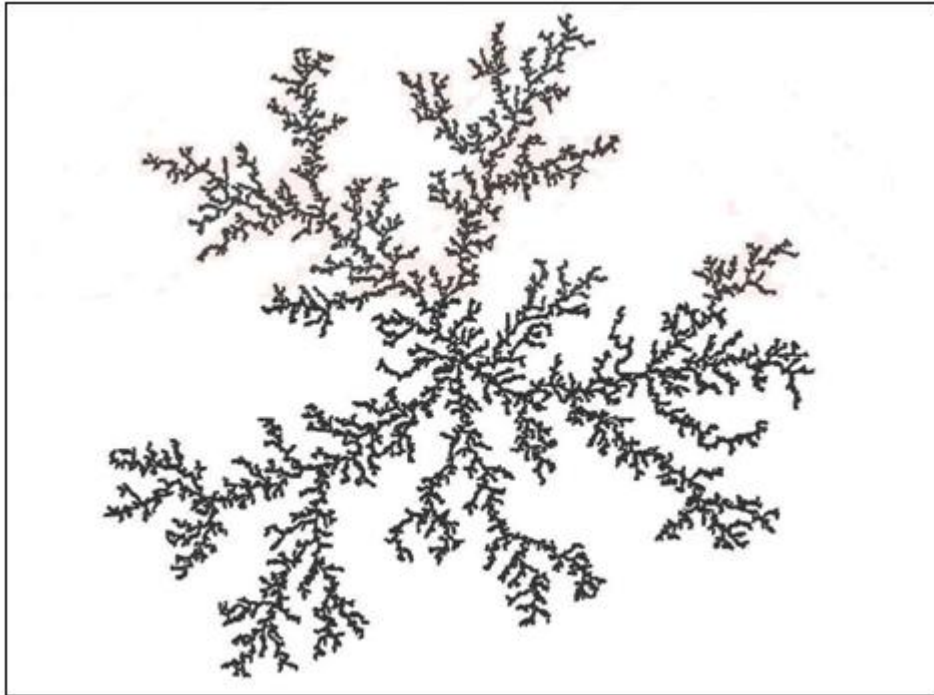


gibi iki kısmî hidrolize olmuş molekül yoğunlaştırma reaksiyonunda birlikte bağlanabilir. Bu tanımlamayla yoğunlaşma, su veya alkol gibi küçük moleküllerin serbest bırakılmasıdır. Reaksiyonun bu tipi, polarizasyon işlemiyle silikon içerikli daha büyük moleküller yaparak devam edebilir. Polimer, monomer olarak adlandırılan hücrelerin yüzlerce veya binlercesinin bağlanmasıyla geniş bir molekül olarak şekillenir. Oligomer, molekülün ara boyutudur. ‘Mono’dan çok daha büyük fakat ‘makro’dan çok daha küçüktür. Monomerlerin bağ yapabilme sayısına fonksiyonellik denir ve f ile gösterilir. Metal atomuna M ile gösterirsek, 4 ligand ile bağlanan $MR_2(OH)_2$ bileşiğinde, ligandların ikisi reaktif olmayan R grubu, diğer ikisi reaktif olan hidroksil grubudur ($f = 2$). Bu tür bileşikler, Şekil 2’de gösterildiği gibi lineer halkalar veya zincirler şeklinde polimerize olabilir. Eğer $f > 2$ ise zincirler birbirinin içine geçen üç boyutlu yapı (crosslinking) oluşturabilir (Şekil 3.3). Çünkü tamamen hidrolize olmuş monomer $[Si(OH)_4]$ tetrafonksiyoneldir. Diğer taraftan su konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda (dört liganddan daha az) yoğunlaşma olabilir ve genellikle bu durumda daha az sayıda dallanma meydana gelir [4,17]. Bir polimeri, üç boyutlu yapıda oluşabildiğinden katı maddelerle özdeşleştirebiliriz. Örnek olarak elmas tetrafonksiyonel C monomerin bir polimeri sayılabilir.

Eğer monomer ikiden daha çok bağ yapabilirse, şekillenebilen molekülün boyutları üzerinde hiçbir limit olmaz. Eğer bir molekül makroskobik boyutlara yaklaşırsa ve çözelti boyunca genişlerse, bu malzemeyi ‘jel’ olarak adlandırabiliriz. Başka bir deyişle jel, bir sıvı fazın içerisinde kati iskelet içeren maddedir.



Şekil 3.1: İki fonksiyonel ($f = 2$) monomerle halka ve zincirlerin oluşumu (a) dimer, (b) zincir, (c) halka [17].



Şekil 3.2: Çok fonksiyonel monomerin ($f = 2$) dallanmasıyla yapılan parça polimer [17].

Jelin elastikliği katı yapının sürekliliği sonucu oluşur. Parçacıklar arası çekim kuvvetleri, parçacıkları birleştirerek bir ağ yapısının şekillenmesine sebep olduğunda jeller parçacıkların birleşmesiyle oluşan sembollerden meydana gelebilir. Jellerde değişik bağ tipleri bulunur. Polimerik jeller, kovalent bağlıdırlar. Jelatinli jeller zincirlerin birbirine dolaşmasıyla oluşur. Partikül jeller Van-der Waals kuvvetleri tarafından kurulur. Bağlar ya partikül sistemlerindeki gibi tersinir ya da polimerik sistemlerdeki gibi kalıcıdır.

Henisch'e göre jel, sıvı yapıya yaklaşan yarı katı özellikte iki elemanlı sistem olarak tanımlanmıştır. Aynı zamanda kolloidal boyutlarda sürekli katı ve sıvı fazlardan meydana gelen malzeme olarak tanımlanabilir.

Jel oluşumu topakların birbirine çarpacak kadar büyümesiyle başlar. Daha sonra bu topaklar kümeleşir ve kümeler birbiriyle bağlanır. Böylece arzu edilen şekillerde cisimler elde edilir. Eğer jelin en küçük boyutu birkaç milimetreden daha büyükse nesne 'monolit' olarak adlandırılır. Alternatif olarak, jelleşme çözeltinin hızlı buharlaştırılmasıyla da üretilebilir. Bu şekilde de fiberler veya filmler hazırlanabilir [17].

Teknolojide ve endüstriyel sektörde 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 ve uygulama ortamındaki koşullara göre filmler de saftır.
3. Çalışmalar yüksek sıcaklık gerektirmez. Bu yöntem soğuk yöntem olarak da tanımlanır. Kaplamalar genelde oda sıcaklığındaki laboratuvarlarda yapılır. Böylelikle enerji tasarrufu yapılmış olunur.
4. Hava kirliliği en az seviyede olur.
5. Uygulama yöntemi çok basittir.
6. Sol-jel yöntemi, taşıyıcının geometrisi ile sınırlı değildir.
7. Birden fazla katmanlı (multilayer) filmler hazırlamak mümkündür.

Sayılan bu avantajların yanında aşağıdaki gibi bazı dezavantajları da vardır:

1. Sol hazırlamada kullanılan malzemenin temin edilmesi zor ve pahalı ise maliyet olumsuz yönde etkilenir.
2. Film kaplama sırasında malzeme kaybı fazladır.
3. Başlangıç malzemeleri zehirli kimyasallar (kurşun, kadminyum, nikel, vb.) kullanılacaksa uygulama için oluşturulan koşullarda emniyet arttırılmalıdır.

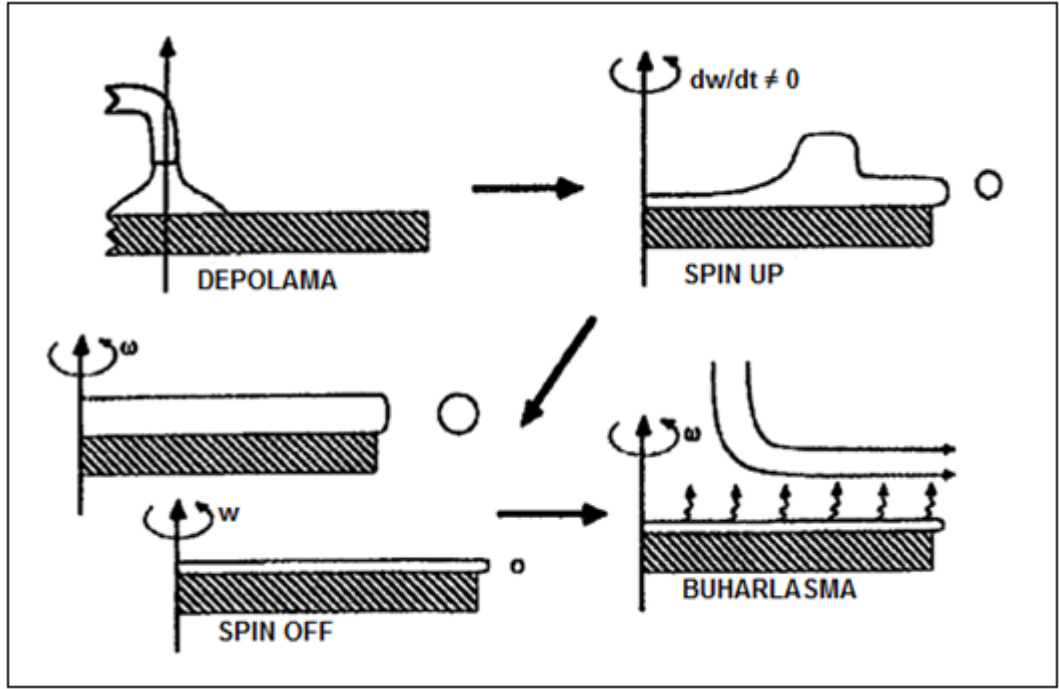
3.3. Sol-Jel Kaplama Yöntemleri

3.3.1. Spin-coating (döndürerek kaplama)

Bornside et al. ‘spin-coating’i dört safhaya ayırmışlardır. Bunlar, kaplama, spin up, spin off ve buharlaştırmadır (Şekil 3.3). Fazla sıvı, kaplama süresince yüzey üzerinde dağıtılır. Spin up aşamasında merkezci kuvvetinden dolayı sıvı, merkezden dışarıya doğru akar. Spin off aşamasında ise aşırı sıvı çevreye akar ve damlalar olarak altlığı terk eder.

Spin off sırasında film inceldikçe aşırı sıvının uzaklaştırılması yavaşlar. Çünkü film inceldikçe akmaya karşı direnç büyür ve aynı zamanda uçucu olmayan elemanların konsantrasyonu yükselerek viskoziteyi artırır. Dördüncü aşamada inceltme buharlaşmayla olur.

Spin coatingin avantajı, spin off süresince film oluşumu sırasında sıvının, altlık üzerinde düzgün olarak yayılma eğiliminde olmasıdır. Bundan sonraki aşamalarda da bu şekilde kalır. Bu eğilim iki ana kuvvet arasındaki dengeden dolayı artar. Bu kuvvetler, radyal olarak dışarıya doğru akmayı sağlayan merkezci kuvvet ve radyal olarak içeri hareketi sağlayan viskoz kuvvetidir. Spin up süresince merkezci kuvvet, yerçekimi kuvvetine baskın gelir ve hızlı inceltmeyle merkezci kuvvetten başka diğer tüm eylemsizlik kuvvetleri etkisiz hale gelir [4].



Şekil 3.3: Spin-coating aşamaları [2].

Spin off süresince ilk düzgün kaplama kalınlığı şu şekilde tanımlanır:

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

Bu ifadede h_0 , başlangıç kalınlığı; ρ , solün yoğunluğu; ω , açısal frekans; t , zaman; η ise solün viskozitesidir. ρ ve ω sabit kabul edilir. Döndürme işleminde buharlaşmaya kütle transfer katsayısı ve dolayısıyla buharlaşma hızı her yerde sabittir. Dönen film, oldukça ince ve viskoz hale geldikten sonra buharlaşmayla son kalınlığa ulaşır. Bu durumda son kalınlık ve toplam akma zamanı aşağıdaki şekilde ifade edilir [18]:

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

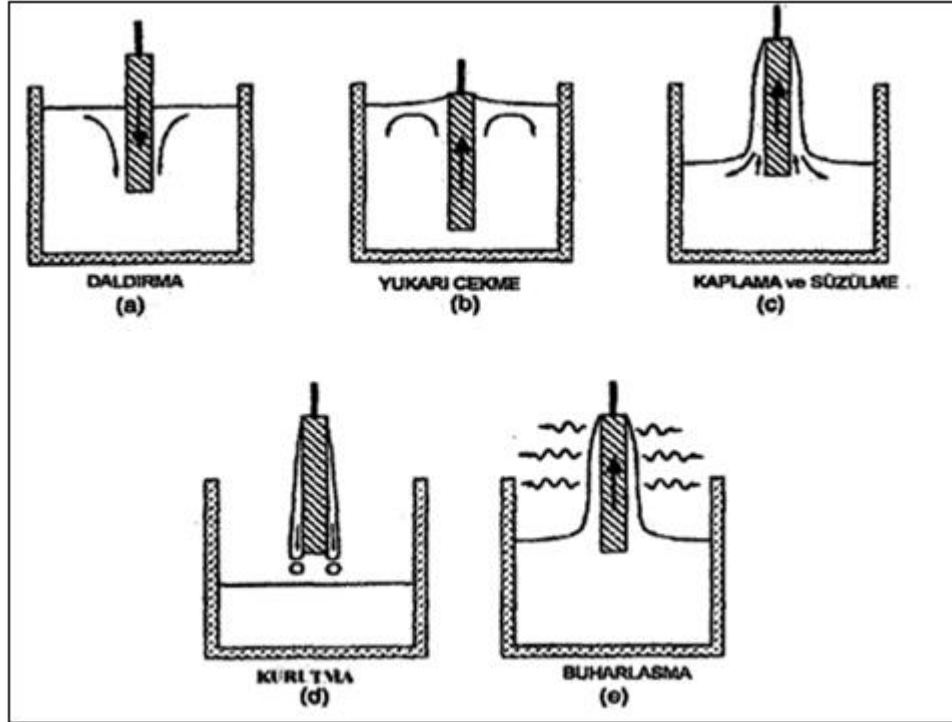
ve

$$t_{final} = t_{spin\ off} + \frac{h_{spin\ off} \rho_A^0}{e \rho_A} \quad (3.11)$$

ρ_A : çözeltinin birim hacmindeki uçucunun kütlesi,
 ρ_A^0 : ilk değer,
 e : kütle transfer katsayısı m' 'ye buharlaştırma oranı.

3.3.2. Dip-coating (Daldırma) yöntemi

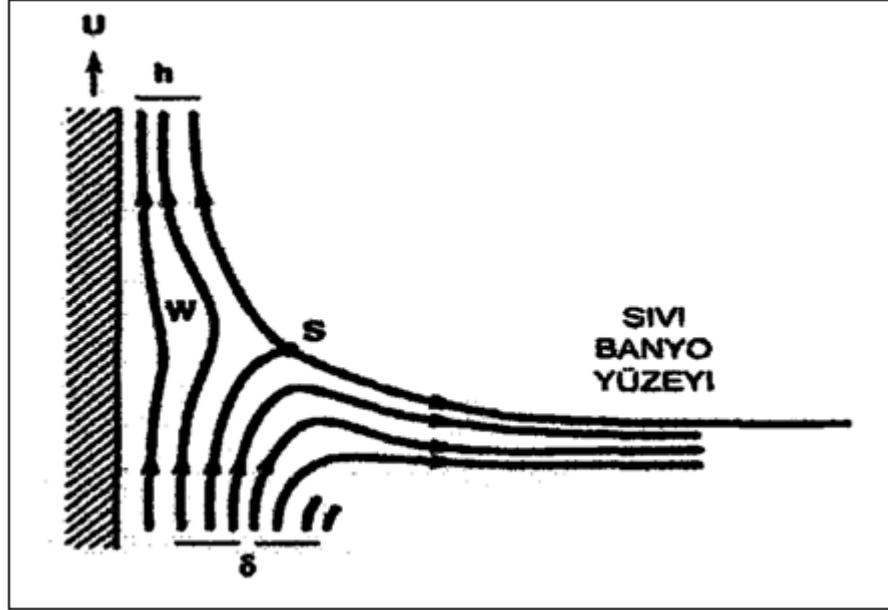
Bu çalışmada kullanılan yöntemdir. Temiz bir taşıyıcı ya da özel adıyla altlığın (substrate), hazırlanan sol içerisinde belli bir hızla daldırılıp aynı hızla dışarı çekilmesi esasına dayanmaktadır. Dip-coating yöntemi beş aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Dip-coating işleminin aşamaları. (a) Daldırma (b) Yukarı çekme (c) Kaplama ve süzülme (d) Kurutma (e) Buharlaşma [2]

Daldırma aşamasında taşıyıcı sabit bir hızla solün içine daldırılır. Yukarı çekme aşamasında, daldırıldığı hızla bekletilmeden yukarı çekilir. Bu esnada altlık yüzeyindeki sıvının hareketi Şekil 3.6.'da gösterilmektedir. Altlık yukarı çekilirken yüzeyde oluşan sıvı tabaka aşağı doğru süzülerek banyoya geri döner. Dış tabaka banyoya geri döndüğünde içteki tabaka, altlıkla beraber yukarı doğru hareket eder. Kaplanan filmin kalınlığı, aşağı ve yukarı doğru hareket eden tabakaların

aerodinamik bölünmesiyle bağlantılıdır. Kaplama aşamasında, yerçekimi kuvveti, sol ile taşıyıcı arasındaki sürtünme kuvveti ve solun taşıyıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi etken kuvvetlerdir. Süzülme aşamasında yine bu kuvvetlerin etkisi altında bazı sol damlacıkları buharlaşarak uçar. Bu aşamalar sonunda yüzey üzerinde kalan sol, ısıtılma işlemine tabi tutulur ve sonunda depolanmış film halini alır [4, 6, 7].



Şekil 3.5. Geri çekilen altlık yüzeyinde sıvının hareketleri [2].

Bu yöntemde; düzgün kalınlık elde edilmesi, kalınlığın daldırma hızıyla kontrol edilmesi, çoklu katmanların kolaylıkla yapılması, birden fazla numunenin (gerekli sistem oluşturulduğunda) aynı anda kaplanabilmesi, önemli avantajlar olarak karşımıza çıkmaktadır.

Dip-coating yönteminde filmin kalınlığı,

$$h = 0,94 \frac{\eta u^{2/3}}{x_{Lv}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (3.11)$$

şeklinde verilen Landau-Levich bağıntısı ile belirlenir [4]. Bu ifadede;

h , filmin kalınlığı;

η , solün viskozitesi;

u , taşıyıcının solün içine daldırılma (aynı zamanda geri çıkarılma) hızı;

x_{L_v} , sıvı buhar gerilimi (solün içindeki alkolün buharlaşıp gaz halini aldıktan sonra sıvı faz ile gaz faz arasındaki gerilim);
 ρ , solün yoğunluğu;
 g , yerçekimi sabitidir.

Bağıntıdan da görüldüğü üzere taşıyıcıyı solun içine daldırma hızı u ile film kalınlığı h doğru orantılıdır. Diğer önemli nokta ise daldırılma sırasında sadece altlık yüzeyinin sol ile ıslatılması işleminin gerçekleştirilmesidir. Taşıyıcının sol içinde bulunma süresinin kalınlığa etkisi yoktur [4]. Dip-coating kaplama yönteminde altlığın her iki yüzü birden kaplanarak çift taraflı film kaplaması elde edilir. Eğer tek taraflı kaplama yapılacaksa altlığın kaplanmayacak yüzü, kimyasal malzemeye etkileşime girmeyecek ve ısıya dayanıklı bir bandla kaplanıp daldırma işlemi yapılır.

BÖLÜM 4. İNCE FİLM KARAKTERİZASYONU

Bilimde farklı disiplinler, kullandıkları deneysel ekipmanlar ve ölçme teknikleri ile birbirinden ayrılırlar. Aynı şey ince film teknolojisinde de geçerlidir. Baslarda ince film araştırmaları daha çok optik uygulamalar etrafında yoğunlaşmıştı. Filmin kalınlığı ve optik özellikleri üzerine yapılan ölçümler ve araştırmalar daha büyük bir pay oluştuyordu. Fakat ince filmlerin mikro elektronikte kullanım alanlarının hızla büyümesi ve gelişmesi, onların doğası hakkında daha temel bilgileri araştırma ihtiyacını doğurdu. Bundan sonra ince film teknolojisinde inanılmaz bir mesafe kaydedildi. Bulk malzemelerin incelenmesinde ve karakterizasyonunda kullanılan birçok teknik (X-ışını kırınımı (XRD), mikroskopi, mekanik testler vb.) ince film uygulamalarına kolayca adapte edildi [1].

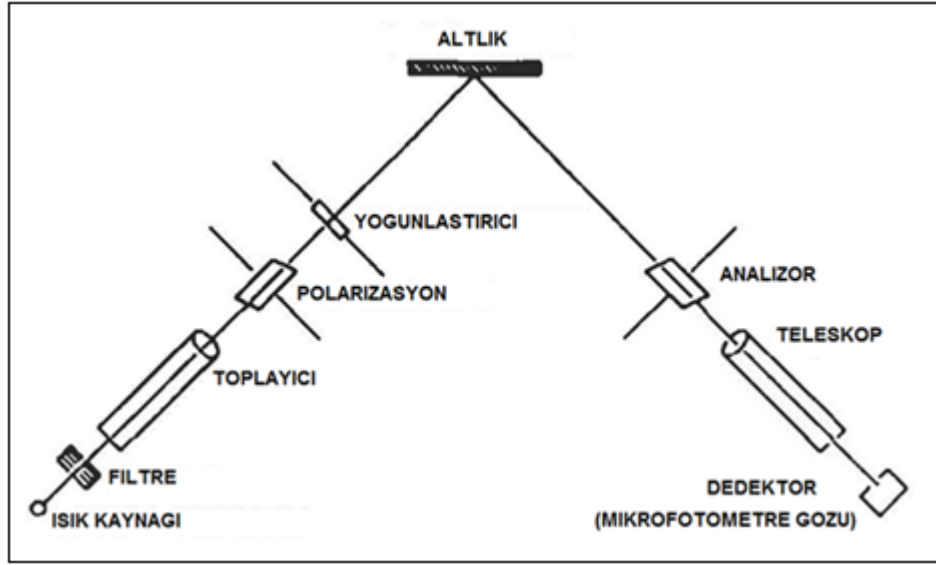
Film kalınlığı, ince filmlerin sahip olduğu en temel ve kullanımında en çok etkili özelliğidir. Bunun nedeni film özelliklerinin ve davranışının temel olarak kalınlığına bağlı olmasıdır. İlk uygulamalar olan optik uygulamalarda film kalınlığının daha kesin bir şekilde ölçülmesi için yöntemler üzerinde çalışıldı. Buna karşın filmlerin sahip olduğu diğer önemli ve belirleyici özellikleri yapı ve kimyasal bileşim, çok daha sonra araştırılmaya başladı.

4.1. Optik Karakterizasyon

Bazı alanlarda film kalınlığı, işlevi için hayati önem taşımaz. Dekorasyonda ya da koruma amacıyla kullanılan filmler buna örnektir. Fakat diğer taraftan, mikro elektronik uygulamalarında genellikle film kalınlığının kesin bir değere sahip olması ve bu değer aynı yöntemle defalarca elde edilebilmesi şartı aranır.

4.1.1. Spektroskopik elipsometri

Film kalınlığının belirlenmesinde en eski ve en çok bilinen yöntem elipsometridir. Bu metotta polarize edilerek film yüzeyine gönderilen ışık demetinin, film yüzeyindeki bir noktadan saçılmasıyla polarizasyon durumunda meydana gelen değişimin ölçülmesi esastır. Şekil 4.1’ de elipsometri ölçüm yönteminde kullanılan düzenek gösterilmektedir [1].



Şekil 4.1. Elipsometri düzeneği.

4.1.2. UV/Vis spektrofotometre

Filmlerin optik özelliklerini inceleyen bir başka ölçüm tekniği de ultravioleto-görünür (ultraviolet-visible) spektrofotometridir. Sıvı haldeki numunelerin yapıları hakkında bilgi sahibi olmada kullanılan yöntemde örnek, ‘küvet’ denilen saydam hazneye koyulur. Bundan başka saydam kati malzemelerin incelenmesinde de kullanılan yöntem, optik özellikleri incelenen saydam film uygulamalarında da kullanılır. Kısaca UV/Vis olarak adlandırılan bu sistemde örnek içinden geçen bir ışının şiddeti (I) ölçülür ve örneğe gelmeden önceki şiddeti (I_0) ile karşılaştırılır. Bu iki şiddetin oranına ‘geçirgenlik’ denir ve genellikle yüzde (%T) ile ifade edilir.

Soğurganlık A ise geçirgenliğe

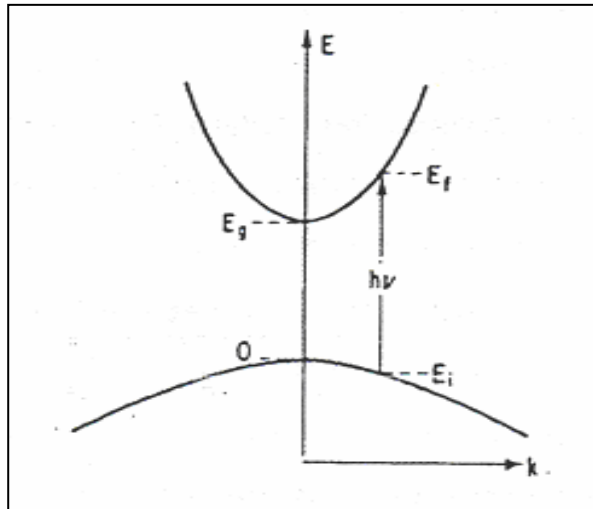
$$A = -\log (\%T) \quad (4.1)$$

bağıntısı ile bağlıdır [4].

Temel soğurma, değerlik bandından iletim bandına bir elektronun, banddan banda veya eksiton geçişlerine karşılık gelir. Temel soğurma kendini soğurma spektrumundaki hızlı artışla belli eder ve bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemede kullanılır. Bir fotonun momentumu h/λ (λ ışığın dalga boyu), kristalin momentumu h/a (a , örgü sabiti) ile kıyaslandığında çok küçük olduğundan soğurma esnasında elektronun momentumu korunmalıdır. Verilen bir $h\nu$ foton enerjisi için soğurma katsayısı $\alpha(h\nu)$, elektronun ilk durumdan son duruma geçiş olasılığı P_{if} , ilk durumdaki elektron yoğunluğu n_i ve son durumdaki elektron yoğunluğu n_f ile orantılıdır.

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (4.2)$$

0 °K’de katkısız yarıiletkenler için doğru olan bir durumda, kolaylık olması için tüm alt durumların dolu ve tüm üst durumların boş olduğu kabul edilmiştir [19]. Şekil 4.2’de izinli bir geçişin grafiği verilmiştir.



Şekil 4.2: Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş [19].

E_i 'deki her başlangıç durumu E_f 'deki son durumla birleştirilirse, son enerji

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (4.3)$$

şeklinde verilir. Parabolik bir bantta;

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad \text{ve} \quad E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (4.4)$$

dir. Böylece,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (4.5)$$

elde edilir. Birleştirilmiş durumların yoğunluğu;

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^2} = \frac{(2m_k)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (4.6)$$

ile verilir. Burada m_r indirgenmiş kütle olup;

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (4.7)$$

şeklinde verilir.

Soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{ve} \quad A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{5/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (4.8)$$

ile verilir [19].

4.2. Yapısal Karakterizasyon

İnce film araştırmacıları için filmlerin yapısal özellikleri birçok bakımdan büyük önem taşır. Desenli yapıdaki filmlerin geometrisi, kalınlığın ve kaplamanın sürekliliği ve homojenliği, film yüzeyi topografisi ve morfolojisi, tanecik yapıları ve şekilleri, bileşiklerin varlığı, mikro-çatlaklar ve kurum gibi yapı bozuklukları vb. birçok mevzu, yapısal karakterizasyon çalışmalarının ilgilendiği konulardır. Bunlardan başka bir diğer önemli nokta ise kırınım desenleridir. Bu desenlerin sahip olduğu kristalografik bilgiler ve bunlardan elde edilen yüksek çözünürlükteki örgü yapısı görüntüleri üretilmeye çalışılan yapının tayini için çok önemlidir [1,4].

Yapısal karakterizasyonda yaygın olarak kullanılan sistemlerden en önemlileri geçirmeli elektron mikroskobu TEM (transmission electron microscope), taramalı elektron mikroskobu SEM (scannin electron microscope) ve atomik kuvvet mikroskobu AFM (atomik force microscope) aletleridir. Bunların sahip oldukları düzenekler temel olarak incelenecek numuneye enerjili elektronlar gönderilmesi ve bunun sonucunda örnekle etkileşime geçmeleriyle açığa çıkan fiziksel olayların algılanması esasına dayanır.

Bulk yapıdaki katıların örgü sabitleri ve geometrisi, bilinmeyen maddelerin tayini, çeşitli bozuklukların belirlenmesi gibi birçok veriyi içeren kristal yapıları hakkında bilgi almada en çok başvurulmuş yaygın yöntem X-ışını kırınımı XRD (X-Ray Diffraction), ince film karakterizasyonunda da kullanılmaktadır. Fakat çok ince yapıdaki filmlerin, X-ışınlarının içlerinden geçmesiyle meydana çıkacak kırınımın ölçülmek için yeterli miktara ulaşması için, bulk yapıdaki katıların tayininden daha uzun süre beklemeyi gerektirmektedir. Bununla birlikte bu yöntemde numunelerin ölçümlerini yapmak için fazladan bir hazırlık yapmaya ya da filmi altlıktan ayırmaya ihtiyaç yoktur [1].

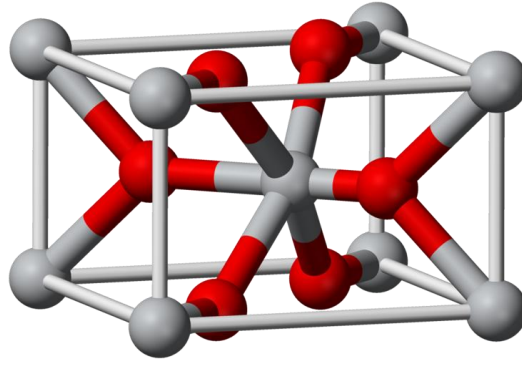
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada SiO_2 ve $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ince filmler, cam altlıklar üzerine sol-jel dip-coating yöntemiyle depolanmıştır. Bu bölümde TiO_2 hakkında genel bir bilgi, film kaplamada kullanılan çözeltilerin hazırlanması, kaplama işlemi ve filmlerin karakterizasyonu konularına yer verilmektedir.

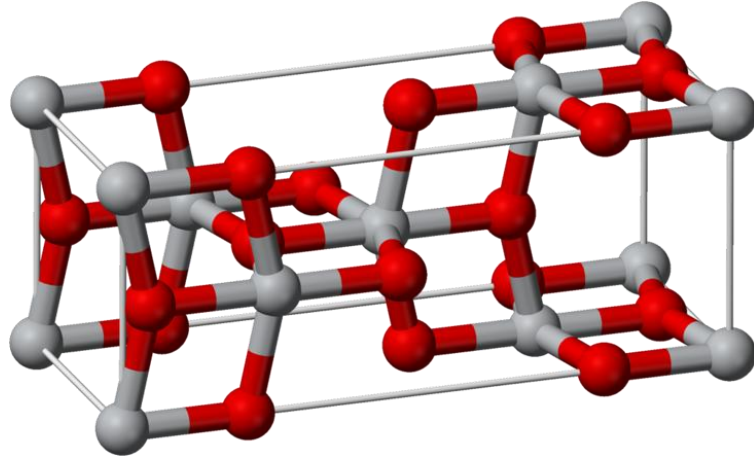
5.1. TiO_2 'ye Genel Bakış

TiO_2 amorf ve üç farklı kristal yapıda bulunabilir; rutile, anataz, brookite [20]. Anataz ve rutile yapı TiO_6 oktahedra zincirlerinin düzeni ile tanımlanır. Her iki yapıda da her bir Ti^{+4} iyonu, 6 tane O^{-2} iyonundan oluşan oktahedron tarafından çevrelenir. Bir oksijen atomu 3 tane titanyum atomu ile bağ kurmuştur.

Anataz ve rutile yapının her ikisi de tetragonal, brookite ise ortorombik kristal yapıdadır. Anataz ve rutile yapı birim hücre başına sırasıyla 12 ve 6 atom içerir. İki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları farklıdır. Ti-Ti arasındaki uzaklık, anataz yapıda rutile yapıdan daha kısa iken Ti-O arasındaki uzaklık rutile yapıdan daha uzundur. 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.



(a)



(b)

Şekil 5.1: TiO_2 'nin kristal yapıları (a) Rutile, (b) Anataz

Şekil 5.1'de (a) rutile ve (b) anataz yapının birim hücresi gösterilmiştir. Şekillerde gri renkteki parçalar titanyum, kırmızı renkli parçacıklar ise oksijen iyonlarıdır.

Bu iki kristal yapının örgüleri arasındaki farklılıklar kütle yoğunluğunu, elektronik band yapısını ve dolayısıyla da kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirir [20]. Tablo 5.1'de TiO_2 'nin rutile ve anataz yapıları için entropi, entalpi ve E_g değerleri verilmektedir.

Tablo 5.1. TiO₂'nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve E_g değerleri [21].

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/deg.mol)	12,03	11,93
E _g (eV)	3,3	3,1

5.2. TiO₂'nin Uygulama Alanları

TiO₂ ince filmler üstün optik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahiptir [1,3,20].

TiO₂, 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 için de iyi bir alternatif olabilir. TiO₂'nin 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 $n \approx 2$) [20].

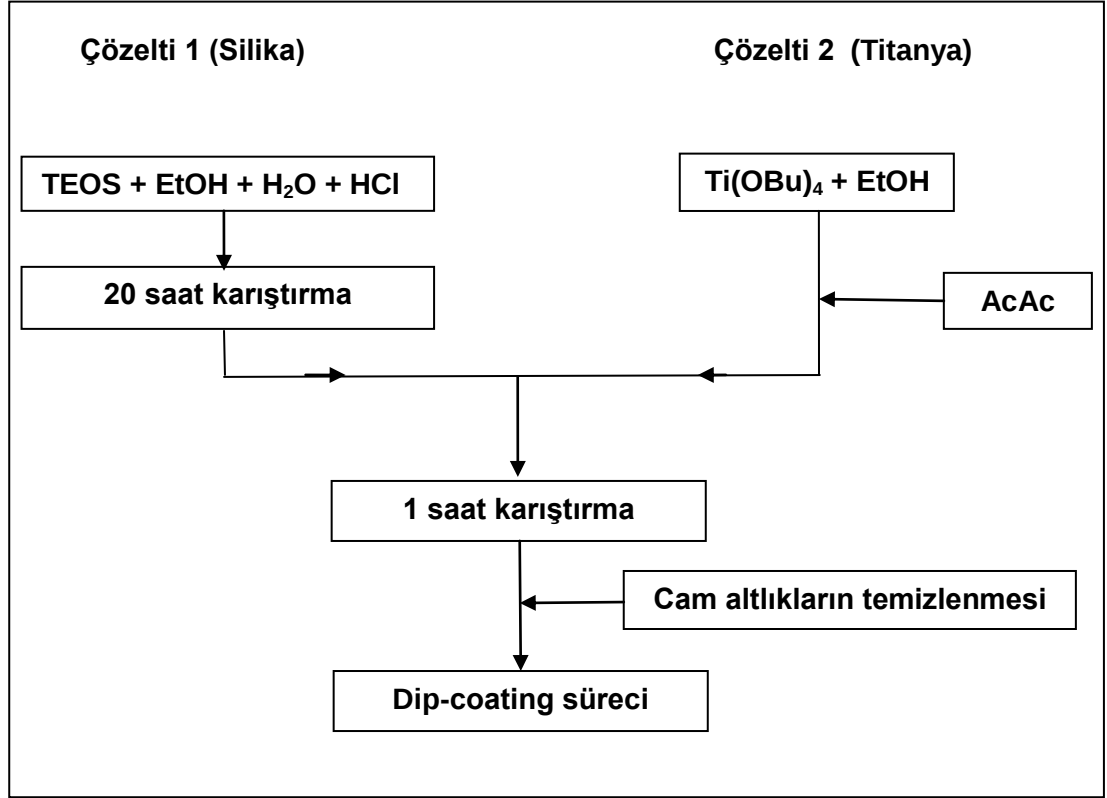
Son yıllarda, özellikle sanayide gelişmiş ülkeler zararlı çevresel atıklardan dolayı ciddi çevre kirliliği ile karşı karşıyadır. TiO₂ foto katalizör olarak bu sorunların yanı sıra su ve havanın temizlenmesinde de büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca bakteri, virüs gibi mikro organizmaları yok etmede, su içindeki hidrojeni ayırmada da kullanılmaktadır. TiO₂, ZnO₂, Fe₂O₃, CdS, ZnS gibi foto katalizörler üzerine düşürülen ışıkla kendisini çevreleyen organik ve inorganik bileşiklerin kimyasal tepkimeler sonucu parçalanmasında katalizör olarak görev yaparlar [22].

5.3. Çözeltilerin Hazırlanması

SiO₂-TiO₂ kompozit filmler, iki farklı çözelti ile hazırlanan bir karışımdan elde edildi. Silikanın (SiO₂) elde edildiği birinci çözeltide alkoksit olarak tetraetilortosilikat (TEOS), titanyanın (TiO₂) elde edildiği ikinci çözeltide ise tetrabutilortotitanat (Ti(OBu)₄) kullanılmıştır. Çözelti hazırlama işlemleri 23 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Literatürde bu iki çözelti kısaca içlerinden elde edilen maddelerin adlarıyla anılmaktadır [15,16,19,23]. Bundan sonra SiO₂'nin elde edildiği çözelti silika çözeltisi, TiO₂'nin elde edildiği çözelti ise titanya çözeltisi olarak anılacaktır.

İlk olarak silika çözeltisi hazırlanmıştır. Silika çözeltisinde, etanolün alkoksit olarak kullanılan TEOS'a hacimsel oranı 4, suyun TEOS'a molar oranı ise 5 alınmıştır. Çözeltide bulunması gereken alkolün bir kısmı TEOS'un çözünmesinde kullanıldı. TEOS etanolde çözüldükten sonra su, alkol, HCl karışımı bu ilk çözelti üzerine damla damla eklenerek karışması sağlandı. 20 saat boyunca karışarak silika çözeltisi halini aldı. Daha sonra %2, %3, %4, %5, ve %6 Si derişimli çözeltiler hazırlandı. İstenilen derişimleri elde etmek için, gerekli miktarlarda etanol, çözeltilere eklenmiştir. Oluşan yeni çözeltiler 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Diğer taraftan titanya çözeltisinin elde edilmesi için alkoksit olarak kullanılan tetrabutilortotitanat Ti(OBu)₄ etanolde çözüldü. Daha sonra buna asetilaseton eklendi. Bu çözelti ise ömrünün çok kısa olması sebebiyle yalnızca 1 saat kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Titanya çözeltisinde, etanolün Ti(OBu)₄'e hacimsel oranı 4, asetilasetonun Ti(OBu)₄'e molar oranı ise 2 alınmıştır. Elde edilen iki ayrı çözelti Tablo 5.2'de verilen oranlarda 1 saat karıştırılarak SiO₂-TiO₂ karışımı elde edilmiştir. Bu çözeltilerin hazırlanması aşamaları Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.2: Çalışmada uygulanan kaplama süreci.

Tablo 5.2: SiO₂-TiO₂ jel karışımlarının oranları

	SiO ₂	TiO ₂
1. çözelti	90%	10%
2. çözelti	80%	20%
3. çözelti	70%	30%
4. çözelti	60%	40%

5.4. Cam Altlıkların Temizlenmesi

Altlık olarak kullanılacak camlar önce deterjan ile yıkanıp durulanmıştır. Daha sonra ise hazırlanan HCl temizleme çözeltisinde bekletilmiştir. Temizleme çözeltisi, potasyum kromatin saf suda çözülmesinden sonra HCl eklenerek hazırlanır.

İlk olarak kütlece 1 birim K_2CrO_4 3 birim saf suda çözünür. Daha sonra elde edilen bu çözeltiye hacimce 3 kati kadar HCl yavaşça eklenir. 30 dk. sonunda temizleme çözeltisi elde edilmiş olur. Temizleme çözeltisinde 15 dakika bekletilen cam altlıklar, tekrar deiyonize su ile durulandı ve havada 15 dakika kurutuldu.

5.5. Kaplama İşlemi

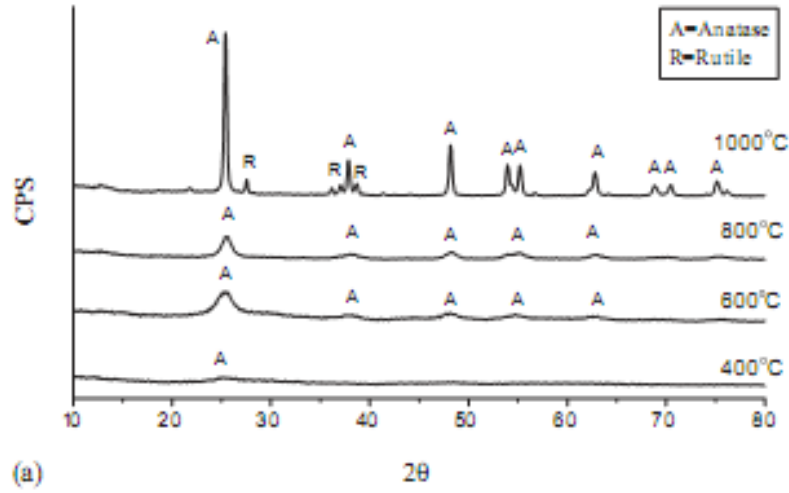
Temizlenen cam altlıklar, daldırma aletiyle 10 cm/dk. sabit hızda çözeltilere bir kez daldırıldı ve yine aynı sabit hızla geri çekildi. Bu hızdan daha düşük ve daha yüksek hızlarda gerçekleştirilen daldırma işlemlerinde cam altlık üzerinde kalan sol-jel yapının yeterince düzgün bir dağılım göstermeme, istenilen şekilde süzülme ve kuruma evreleri geçirmeme gibi aksaklıklar olduğu gözlenmiş, bu yüzden daldırma hızı 10 cm/dk. civarında tutularak uygulanmıştır. Daha önce yapılan benzer çalışmalar da yine bu hızlarda uygulamalardır [15-17]. Bu çalışmada yer verilen sonuçlar da 10 cm/dk.'lık daldırma hızına ait verilere dayanmaktadır.

Depolanan camlar, ilk olarak hava ortamında 30 dakika bekletildi. İlk buharlaşma bu evrede gerçekleşir. Ardından camlar etüve konuldu ve 150 °C' ye kadar ısıtılarak 10 dakika bekletildi. Cam üzerinde kalan sıvı-jel maddenin içerdiği su ve alkolün çok büyük bir kısmı bu sırada buharlaşır [15,16,22]. Daha sonra da kül fırınında 600°C'ye kadar ısıtıldı. Bu değerde 15 dakika bekletilip kül fırınından çıkan camlar soğuduktan sonra tek katlı film oluşumu sağlanmış oldu. Çok katlı kaplamalarda ise ilk daldırılmadan sonra etüvde 150 °C' de ısıtılan cam, etüvden çıkarılıp soğuması beklendikten sonra daldırma işlemi ve sonrasındaki ısıtma işlemi tekrar edildi.

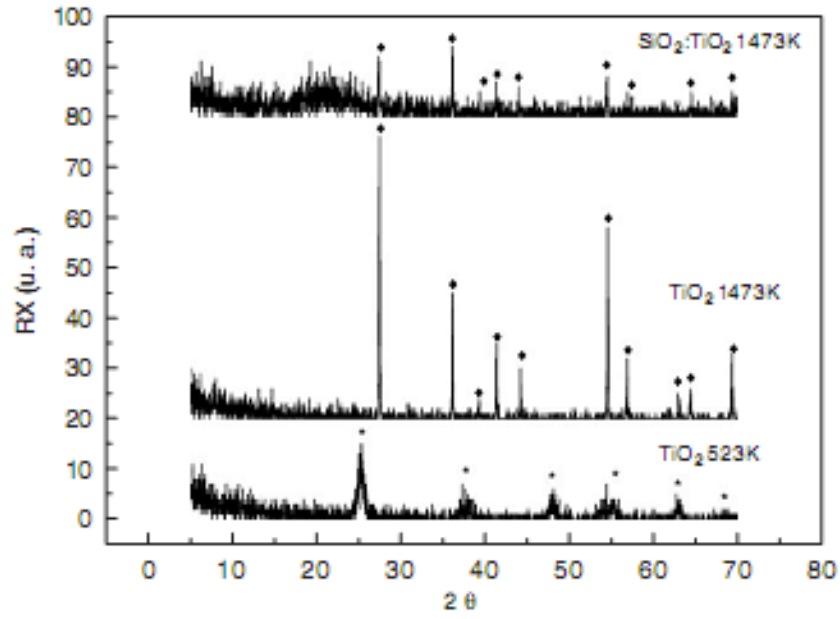
5.6. Filmlerin Karakterizasyonu

5.6.1. Yapısal incelemeler

Elde edilen numunelerin yapısal tayini X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda uygulanan değişik ısıt işlemler sonucunda ortaya çıkan filmlerin formlarında farklılıklar saptanmıştır. Buna göre gerek $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ kompozit yapıları ve gerekse saf TiO_2 filmlerinin 600°C son sıcaklığa kadar uygulanan ısıt işlemlerde amorf bir yapıda olduğu görülmüştür. 1000°C ' ye kadar ulaşan son sıcaklık değerli ısıt işlemler uygulandığında ise anataz ve rutile kristal yapıları oluştuğu belirtilmiştir [15,18]. Şekil 5.4.'te daha önce yapılmış iki farklı çalışmada elde edilen saf TiO_2 ve $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ kompozit filmlere ait XRD analizleri yer almaktadır.

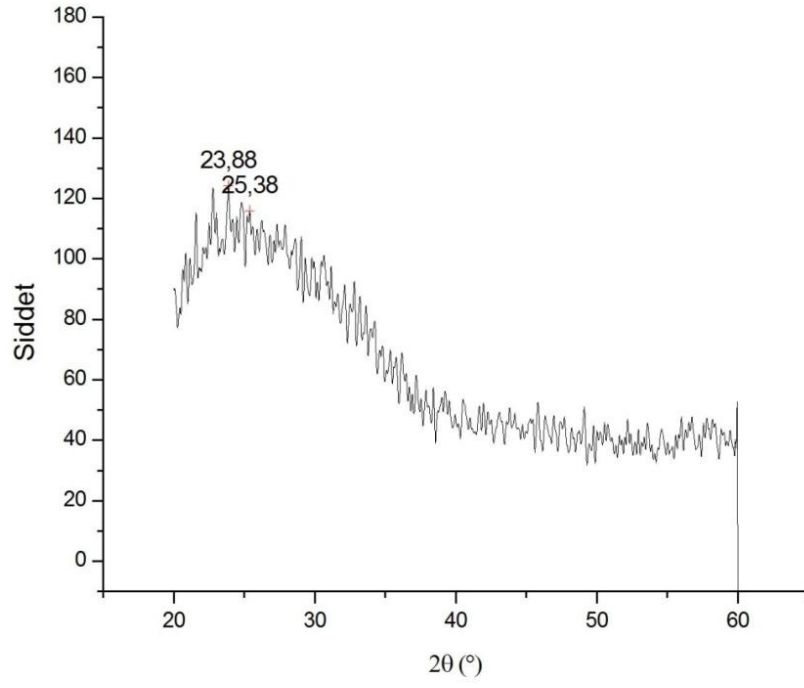


Şekil 5.3: Saf TiO_2 ve $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ kompozit filmlerin XRD analizleri
(a) %10 SiO_2 -%90 TiO_2 kompozit filme ait XRD analizi [15]

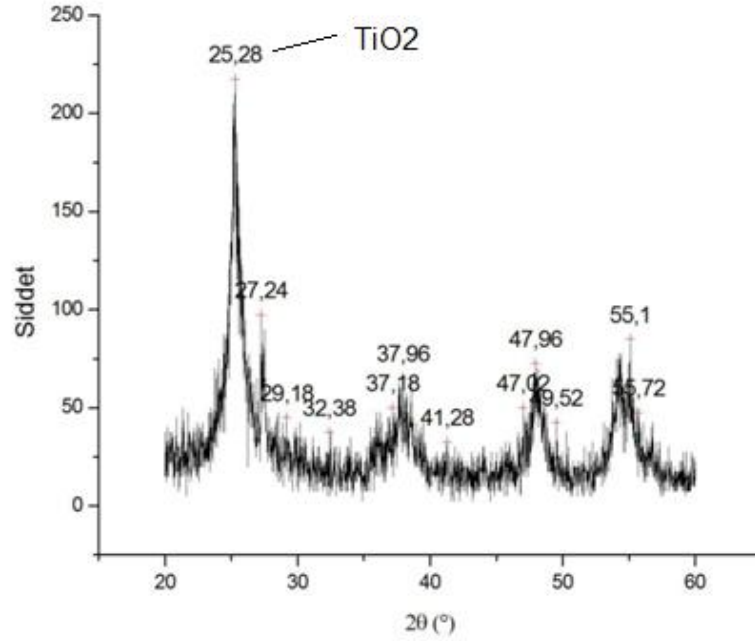


Şekil 5.3 (Devamı): Saf TiO₂ ve SiO₂-TiO₂ kompozit filmlerin XRD analizleri
(b) TiO₂ ve SiO₂-TiO₂ ince filmlere ait XRD görünüşleri [23]

Bu çalışmada ise imkanlar dahilinde son sıcaklık olarak 600 °C değerine çıkılmış ve bu sıcaklıkta oluşan film yapılarının XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. %60 SiO₂-%40 TiO₂ oranlı çözeltiden elde edilen filmlerin Şekil 5.5'te görülen kırınım verileri, bu sıcaklık için herhangi bir kristal yapıdan söz edilemeyeceğini göstermektedir. Buna karşılık Şekil 5.6.'da verilen, titanya çözeltisinin önce buharlaştırıp sonra kül fırınında 1000°C' ye kadar ısıtılıp oluşturulan toz haline (saf TiO₂) ait XRD grafiğinde, literatürdeki [15,18] ile benzer şekilde 2θ=25.28° değerinde anataz yapıdaki TiO₂'ye ait peak görülmektedir.



Şekil 5.4: %60 SiO₂-%40 TiO₂ çözeltisi ile hazırlanmış 5 katlı filmin XRD incelemesi.
Sıcaklık 600 °C'ye kadar çıkarılmıştır.



Şekil 5.5: %100 TiO₂. Kül haline getirilmiş titanya çözeltisinin XRD incelemesi. Sıcaklık 1000 °C'ye kadar çıkarılmıştır.

Silika oranı arttıkça daha belirsiz bir yapı oluşmaktadır. Yukarıda bahsedilen yüksek sıcaklıklara çıkılması durumunda ise filmler amorf yapıdan anataz durumuna geçecektir.

5.6.2. Optik incelemeler

Elde edilen filmlerin öncelikle UV/Vis spektrometrede optik geçirgenlikleri ve optik band aralıkları hesaplanarak incelendi. Optik band aralığı hesabında Bölüm 4'te bahsi geçen

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (4.8)$$

denkleminde faydalanıldı. Bu denklemde;

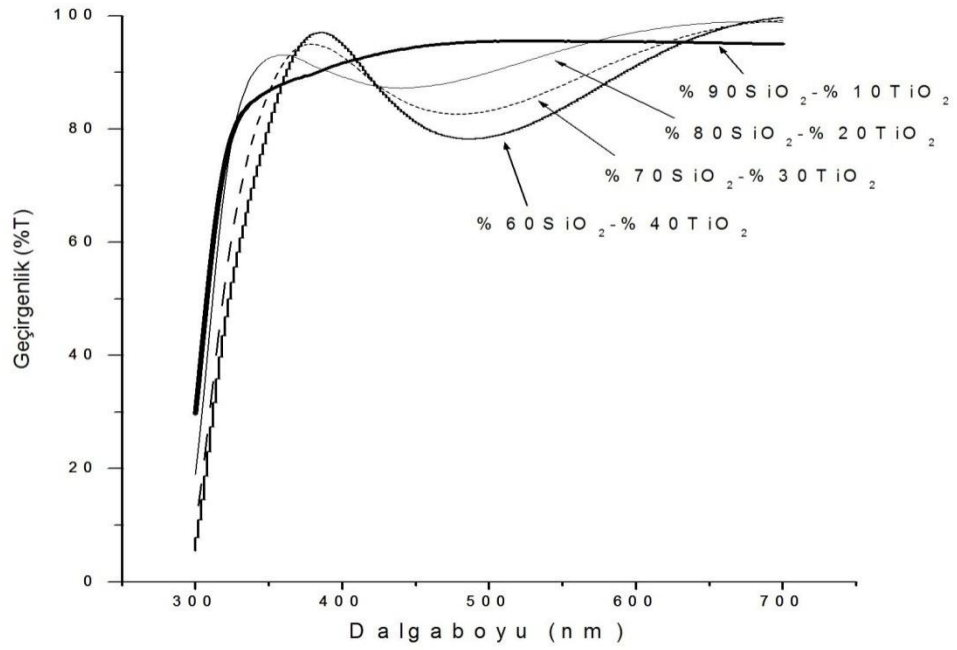
α : Soğurma katsayısı,

$h\nu$: Fotonun sahip olduğu enerji,

E_g : Optik band aralığı enerjisi,

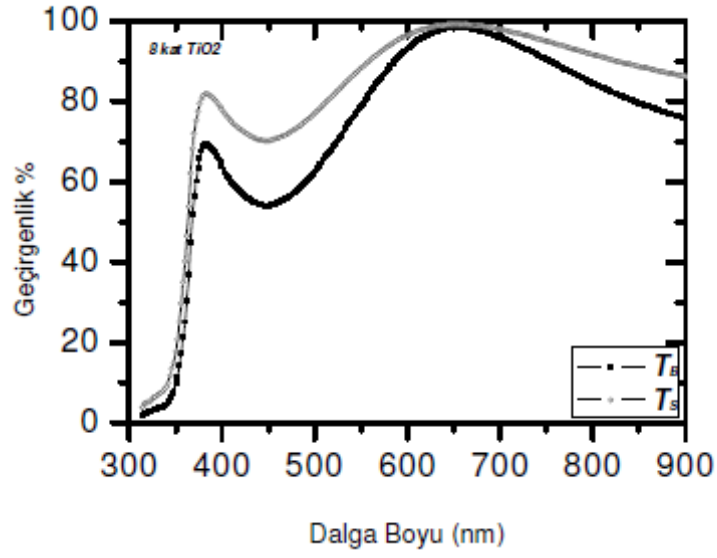
A : Sabit,

$n=1$ (direkt geçişler için) olarak alınır. Hesaplamalar 4.8 denklemine dayanarak α^2 - $h\nu$ grafiğinin lineer olan bölgesinin $h\nu$ (enerji) eksenini kestiği noktanın E_g değerini verdiği göz önünde bulundurularak yapıldı. 300nm ile 700nm dalga boyu arasındaki ışınların filmlerden geçişi sonunda çeşitli optik veriler elde edildi. Farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanan dört ayrı çözelti kullanılarak elde edilen 3 katlı ince filmlerin optik geçirgenlik verileri, karışım oranlarının filmin optik özelliklerindeki farklılıkları göstermesi açısından önemlidir. 3 katlı filmlerden alınan veriler doğrultusunda çizilen geçirgenlik grafiği Şekil 5.6’da görülmektedir.



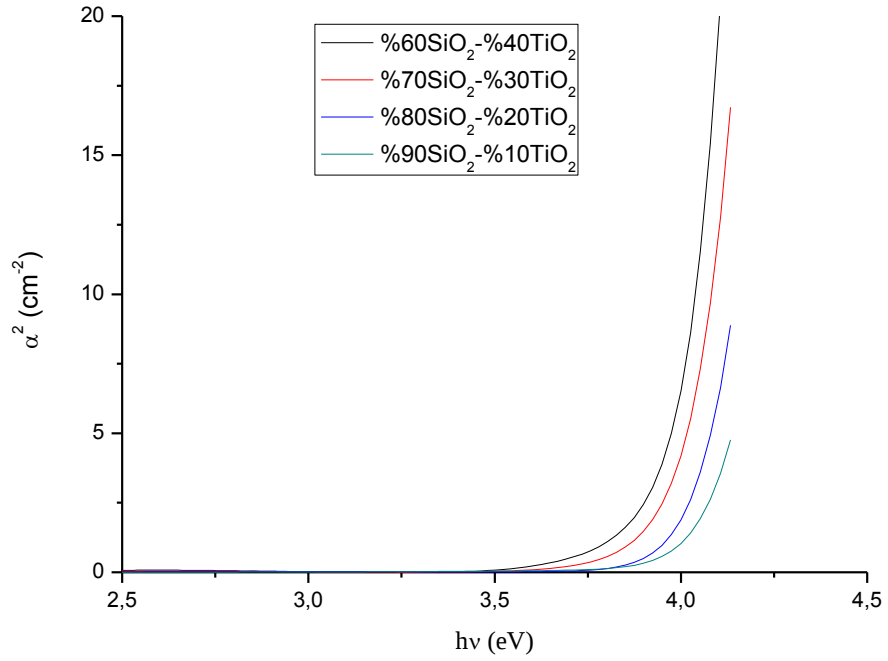
Şekil 5.6: Farklı karışımlarda hazırlanan 3 katlı SiO₂-TiO₂ ince filmlerin optik geçirgenlikleri

Bu grafikten de görüldüğü gibi elde edilen filmler, 500nm civarında karakteristik bir özellik göstermektedir. 400nm ila 600nm aralığında, karışımlardaki titanya oranının artmasıyla optik geçirgenlikte bir azalma olduğu görülmektedir. Ayrıca bu sonuç Şekil 5.7’de de görüleceği gibi daha önce yapılan çalışmalarla da uyumludur [22].

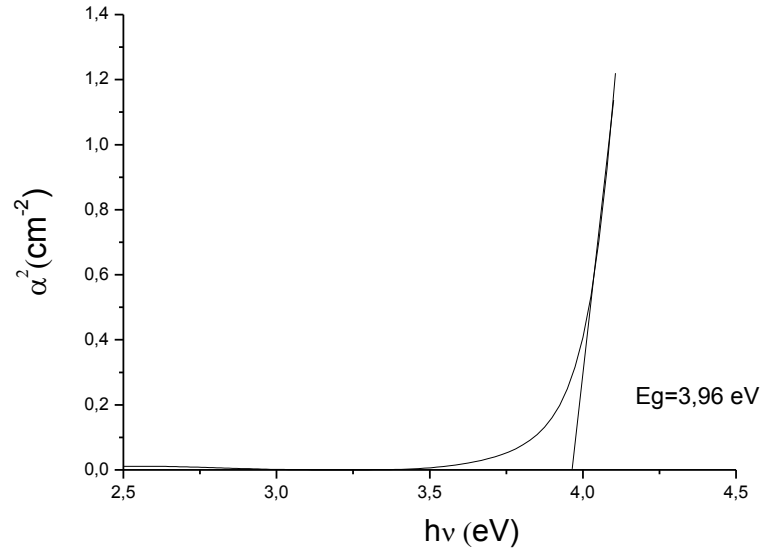


Şekil 5.7: 84 mm/dk. daldırma hızıyla hazırlanan TiO_2 ince filmin geçirgenlik grafiği [22]

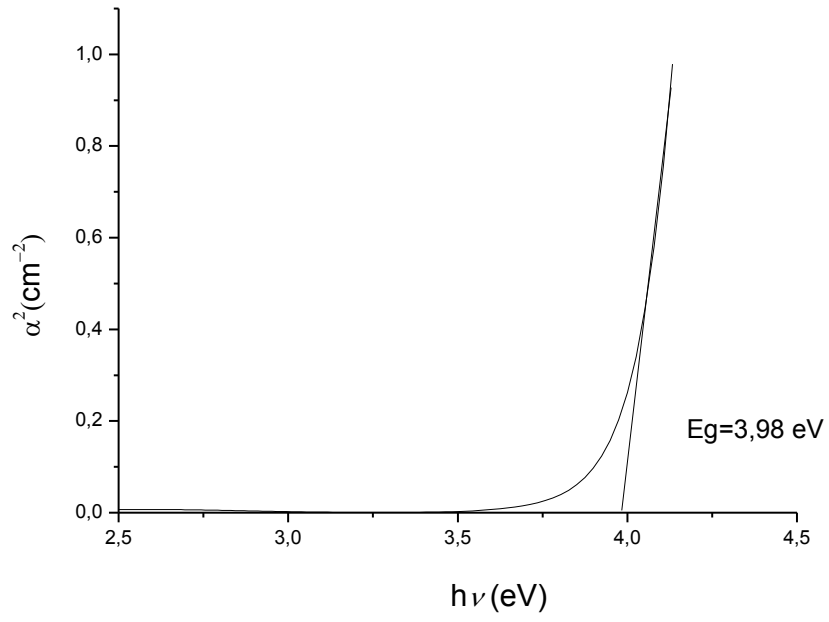
Ayrıca bu 3 katlı filmlerin UV/Vis ölçümleri ile alınan verilerle (4.8) denklemi kullanılarak çizilen $\alpha^2 - h\nu$ grafikleri ve karşılaştırmaları da Şekil 5.8’de; optik band aralığı hesaplanan bu filmlerin $\alpha^2 - h\nu$ grafikleri ayrı ayrı Şekil 5.9., 5.10, 5.11 ve 5.12’de görülebilir.



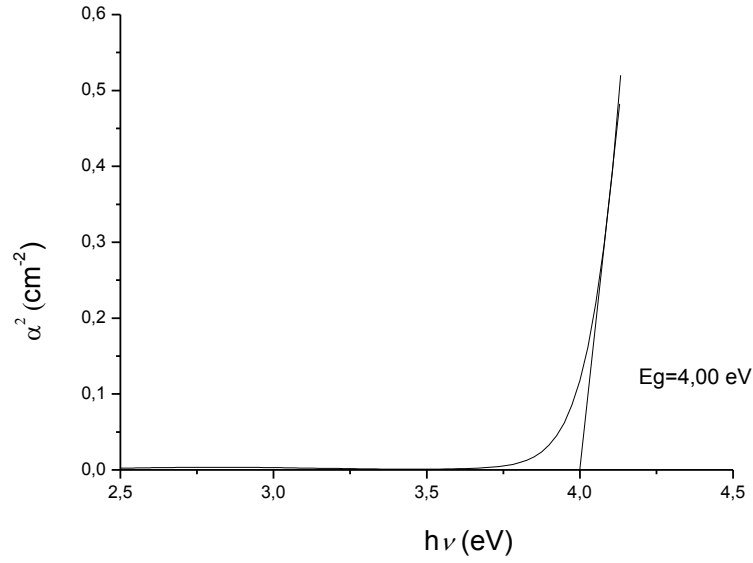
Şekil 5.8: Farklı karışımlarda hazırlanan 3 katlı SiO_2 - TiO_2 ince filmlere ait $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.



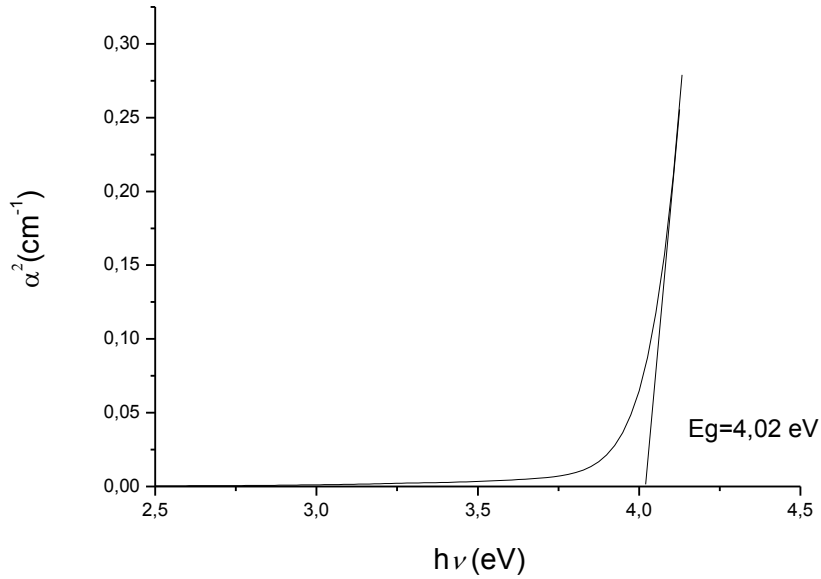
Şekil 5.9: 3 katlı %60 SiO₂-%40 TiO₂ ince filmler için $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.



Şekil 5.10: 3 katlı %70 SiO₂-%30 TiO₂ ince filmler için $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.

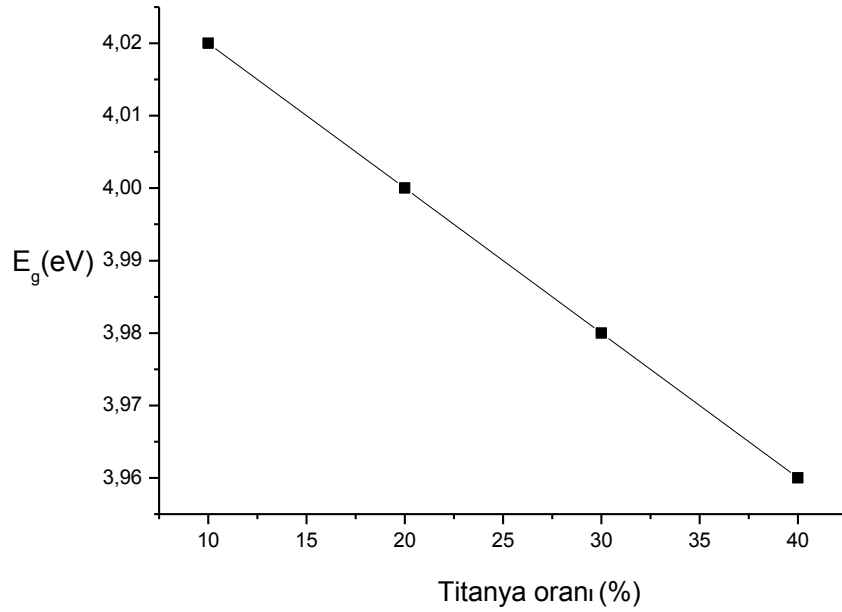


Şekil 5.11: 3 katlı %80 SiO₂-%20 TiO₂ ince filmler için α^2 - $h\nu$ grafiği.

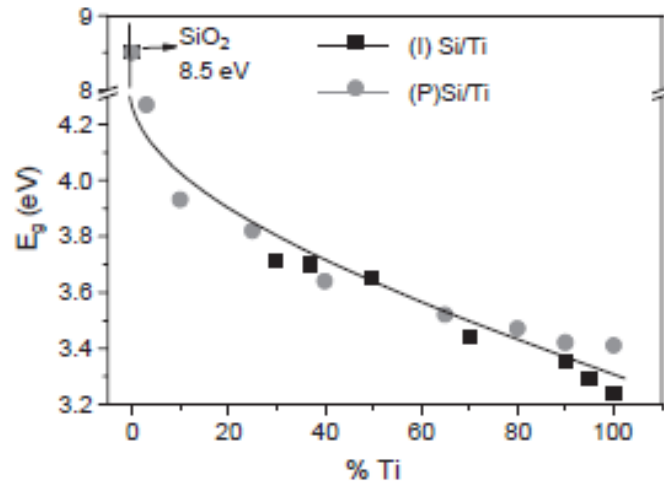


Şekil 5.12: 3 katlı %90 SiO₂-%10 TiO₂ ince filmler için α^2 - $h\nu$ grafiği.

Farklı oranlarda hazırlanan SiO₂-TiO₂ karışımları kullanılarak elde edilen filmlerden elde edilen bu E_g değerleri karşılaştırıldığında TiO₂ oranının artmasıyla enerji band aralığının azaldığı görülmektedir. Şekil 5.13'te görülen bu durum, literatürdeki çalışmalarla da uyumludur. Şekil 5.14'te daha önce yapılmış çalışmalardan birinde yer alan E_g – kompozisyon grafiği yer almaktadır. Bu grafikten de görüleceği gibi kompozitteki Ti oranının artmasıyla optik enerji band aralığında bir azalma olmaktadır [24].

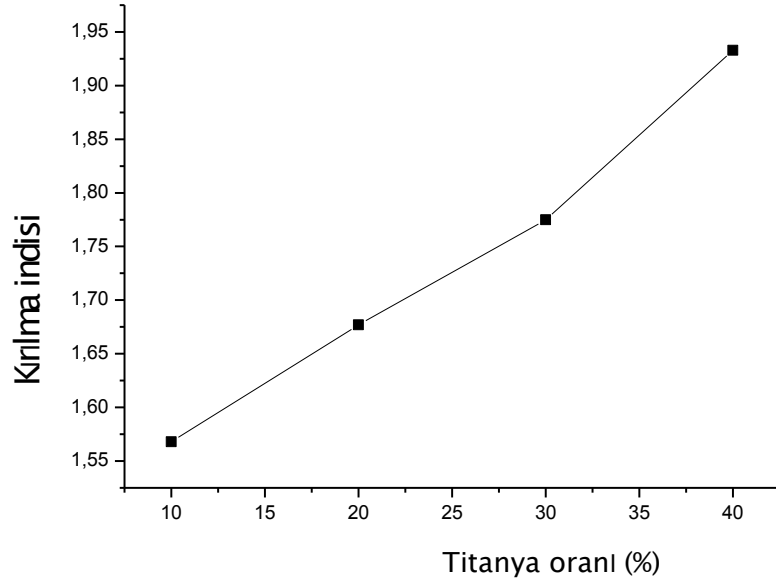


Şekil 5.13: 3 katlı SiO₂-TiO₂ ince filmlerin optik enerji band aralıklarının karşılaştırılması.



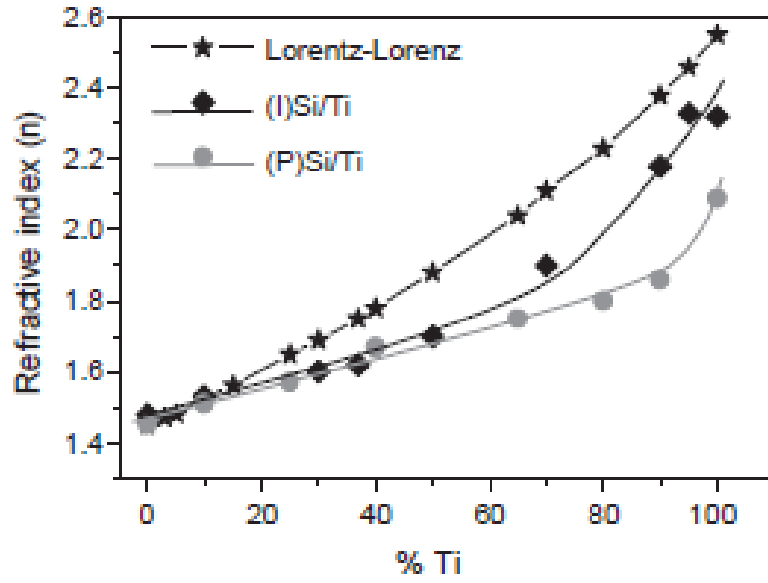
Şekil 5.14: SiO₂-TiO₂ kompozit film numunelerine ait E_g -%Ti içeriği grafiği [24].

Filmlerin kırılma indisleri incelendiğinde ise yine SiO₂-TiO₂ oranının değişimiyle gözlenen bir farklılık olduğu görüldü. Titanyanın çözelti içindeki oranının artmasıyla filmin kırılma indisinin arttığı belirlendi. Bu da literatürde daha önceden yapılmış olan çalışmalarla [24] uyumlu bir sonuçtur. Yapılan ölçümlerde elde edilen değerler ve karşılaştırmaları da Şekil 5.15'te yer almaktadır.



Şekil 5.15: 3 katlı SiO₂-TiO₂ ince filmlerin kırılma indislerinin (632,8 nm için) karışım oranına göre değişim grafiği.

Burada görülen durum daha önce yapılan benzer çalışmalardan birine ait aşağıdaki grafikte de saptanmıştır. Şekil 5.16.'daki bu grafik daha geniş olarak titanyumum kompozit içerisindeki tüm farklı miktarlarıyla görülen kırılma indisi değerlerine yer vermektedir.



Şekil 5.16: SiO₂-TiO₂ kompozit filmde Ti miktarına bağlı olarak kırılma indisi değişimi [24].

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Bu çalışmanın sonucunda 600°C sıcaklıkta, saydam, renksiz silika-titanya kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen filmler, optik ve yapısal özellikleri bakımından incelenmiştir. Yapısal karakterizasyonları x-ışını kırınımı yöntemi (XRD) ile optik karakterizasyonu ise UV/Vis ve spektroskopik elipsometri ile yapılmıştır.

Spektrometre analizleri bu kaplamaların belirli bir geçirgenliğinin olduğu ve elde edildikleri çözeltilerdeki silika/titanya oranının bu optik özelliklere doğrudan etkisi olduğu görülmüştür. Elde edilen veriler doğrultusunda, filmlerin kaplanmasında kullanılan çözeltideki TiO_2 miktarının artmasıyla 400nm-600nm aralığında geçirgenliğin azaldığı tespit edilebilir. Bu daha önce yapılan çeşitli çalışmalarda da görülen bir durumdur [16].

Ayrıca yine bu karışım oranına bağlı olarak optik band aralıklarında düzgün bir değişim görülmüştür. Buna göre yine TiO_2 miktarının artması, filmlerin optik band aralığında düzenli bir azalmaya sebep olmaktadır [19,24].

Elipsometri ölçümlerinden alınan verilerde de hazırlanan çözeltilerdeki karışım oranlarıyla kırılma indisinde düzenli değişimler gözlenmiştir. Buna göre karışımdaki TiO_2 miktarının artması kırılma indisinde de bir artışa sebep olmaktadır. Kırılma indisi grafiklerinden çıkarılabilecek bu yorum da önceki çalışmalarda yer almaktadır [24].

XRD analizleri ise filmlerin anataz yapıya sahip olması için 600 °C' lik sıcaklığın yeterli olmadığını göstermiştir. Literatürde de SiO_2 - TiO_2 karışimli çözeltilerden elde edilen filmlerin 900-1000 °C aralığında anataz yapılar oluşturdukları bilinmektedir [15,19]. Bununla birlikte oluşturulan filmlerde TiO_2 miktarının artması, daha belirgin düzenli yapıların oluşmasını sağlamıştır.

Laboratuvar çalışmalarında ise titanya çözeltisi hazırlarken çözeltinin sağlığı için nemden korumanın önemli rolü olduğu görülmüştür. Titanya'nın ömrünü kısaltan en önemli faktör bu nemdir. Ayrıca titanya çözeltisi hazırlamada kullanılan alkoksit tetrabütilortotitanat, kesinlikle hava ile temas ettirilmemelidir. Aksi takdirde daha alkolde çözünmeden çökmeler meydana gelmekte ve çözelti, homojenlik özelliğini kaybetmektedir. Kaplanacak cam altlıkların temizliği, depolanan filmin sağlığını doğrudan etkilemektedir.

Dip-coating yönteminde daldırma sırasında altlığın çözeltiye giriş ve çıkışında, altlığın dik olması ve hızının olabildiğince sabit tutulması şarttır. Filmlerin homojenliği, önemli oranda buna bağlıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Ohring, M, “Materials Science of Thin Films”, **Academic Press**, XIX, (1991).
- [2] Smith, D.L., “Thin Film Deposition: Principles and Practice”, **McGraw-Hill Professional**, 1-7; (1995).
- [3] Jiang, H.Q., Wei, Q., Cao, Q, Yao, X., “Spectroscopic ellipsometry characterization of TiO₂ thin films prepared by the sol–gel method”, **Ceramics International**, (2007).
- [4] Schroeder, H., “Oxide Layers Deposited From Organic Structures” , **Phys. Thin Films**, 87, (1969).
- [5] Dislich, H. “Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical application”, **J. Non-Cryst. Solid**, 63, 237 , (1984).
- [6] Sakka, S., Kamiya, K., “The sol-Gel transition in the hydrlsis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films”, **J. Non-Cryst. Solids** 48, 31, (1982).
- [7] Sakka, S., Kamiya, K., Makita, K. Yamomoto, Y. “Formation of sheets and coating films from alcoxide solutions”, **J. Non-Cryst. Solids** 63, 223, (1984).
- [8] Uhlmann, D.R., Suratwala, T., Davidson, K., et al., “Sol-gel derived coatings on glass” ,J., **Non-Cryst. Solids**, 218, 113, (1997).
- [9] Chrysicopoulou, P., Davazoglou, D., Trapalis, C., Kordas, G., “Optical properties of very thin (<100 nm) sol–gel TiO₂ films”, **Thin Solid Films**, 188, 323, (1998).
- [10] Kostilin, H., Frank, G., Hebbinghaus, G., Auding, H., Denissen, K., **J. Non-Cryst. Solids** 218, 347, 347, (1997).
- [11] Gulsen, G., İnci, M. N., “Thermal optical properties of TiO₂ films”, **Optic. Mater** 18,373-381,(2002).
- [12] Kyeong, Y. J., Seung, B. P. , “Photoactivity of SiO₂/TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ mixed oxides prepared by sol–gel method”, **Materials Letters**, 22-23, 58, (2004).
- [13] Nam, H. J.,Amemiya, T., Murabayashi, M., Itoh, K., “Photocatalytic Activity of Sol–Gel TiO₂ Thin Films on Various Kinds of Glass Substrates: The Effects of Na⁺ and Primary Particle Size”, **The Journal of Physical Chemistry**, 24, 108, (2004).
- [14] Su, C., Hong, B. Y., Tseng, C. M., “Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide”, **Catalysis Today**, 97,3, 119-126, (2004).

- [15] Feng, Z., Kaiming, L., Guoliang, W., Hua, S., Anmin, H., “Crystallization behavior of Li^+ doped $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ films prepared by sol–gel dip coating”, *J. Cryst. Growth* 264, 297-301, (2004).
- [16] Özbey, E.P., “Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ Esaslı Yansıtımayıcı Kaplamalar”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2004).
- [17] Bahşi, Z.B., “Sol-Jel Tekniği İle Hazırlanan Katkılı (Li, Mn, Cu, Al) ZnO İnce Filmlerin Mikroyapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 8-11, (2004)
- [18] Brinker, C.J., Scherrer, G.W., “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, *Academic Press*, 1-12, 787-797, (1990).
- [19] Pankove, J. L., “Optical Process in Semiconductors”, *Dover Publications Inc.*, 1-422, (1975.)
- [20] Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B., Causa, M., “Structure of titanium dioxide”, *Physical Review B*, 47:717, (1993).
- [21] Mo, S.D., Ching, W.Y., “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide; rutile, anatase”, *Physical Review B*, 51, 23-32. (1995).
- [22] Bardakçı, S., “Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan TiO_2 İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, (2007).
- [23] Amlouk, A., El Mir, L., Kraiem, S., Alaya, S. , “Elaboration and characterization of TiO_2 nanoparticles incorporated in SiO_2 host matrix”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 1464–1468, (2006).
- [24] Gracia, F., Yubero, F., Holgado, J. P., Espinos, J. P., Gonzales-Elipse, A. R., Girardeau, T, “ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ thin films with variable refractive index prepared by ion beam induced and plasma enhanced chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films*, 19-26, 500, (2006).

ÖZGEÇMİŞ

1982’de Ordu’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2001 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nden 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Şubat - Temmuz 2008 tarihleri arasında Fransa’da Paris 13 Üniversitesi’nde tez çalışması yaptı.