

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALARDA KULLANILMAK ÜZERE KATKILI VE  
KATKISIZ YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ONUR ÖZDEMİR

TEZ DANIŞMANI

DOĐ. DR. SİNAN TEMEL

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI

DR. ÖĞR. ÜYESİ FATMA ÖZGE GÖKMEN

BİLECİK, 2023

10572602

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALARDA KULLANILMAK ÜZERE KATKILI VE  
KATKISIZ YARIİLETKEN İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ONUR ÖZDEMİR

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. SİNAN TEMEL

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI

DR. ÖĞR. ÜYESİ FATMA ÖZGE GÖKMEN

BİLECİK, 2023

10572602

## BEYAN

“FOTOVOLTAİK UYGULAMALARDA KULLANILMAK ÜZERE KATKILI VE KATKISIZ YARIİLETKEN İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ” adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı projen numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.		
<b>DESTEK ALINMIŞTIR</b>	<input type="checkbox"/>	<b>DESTEK ALINMAMIŞTIR</b>
		<b>X</b>
<b>Destek alındı ise;</b>		
<b>Destekleyen kurum;</b>		
<b>Desteğin Türü</b>	<b>Proje Numarası</b>	
<b>1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)</b>		
<b>2- TÜBİTAK</b>		
<b>Diğer;.....</b> .....		
<b>ETİK KURUL onayıvar ise;</b>		
<b>ETİK KURUL karartarih/sayı:</b>	...../..... .....	

Onur ÖZDEMİR

Tarih

İmza

## ÖN SÖZ

Lisansüstü eğitimim ve tez çalışmam sürecinde bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak tez çalışmamı yönlendiren ve öğrencisi olmaktan şeref duyduğum saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Sinan TEMEL ve Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge GÖKMEN'e teşekkür ederim.

Yaşantımın her anında tecrübelerinden yararlandığım, maddi ve manevi olarak her an bana destek olan kıymetli anne ve babama sevgilerimi sunmaktan gurur duyarım.

Başta tez çalışmam olmak üzere; mesleğimle ilgili yaptığım her çalışmada benden desteğini esirgemeyerek bana güç veren, hayatıma rehber edindiğim sevgili eşim Halide ÖZDEMİR ve çalışmalarım esnasındaki zorlu süreçleri aşamamda bana yardımcı olan değerli oğlum Umut Kerem ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Onur ÖZDEMİR**

**2023**

## ÖZET

### FOTOVOLTAİK UYGULAMALARDA KULLANILMAK ÜZERE KATKILI VE KATKISIZ YARIİLETKEN İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ

Yarıiletkenleri önemli ve kullanışlı kılan en karakteristik özelliği değerlik elektronlarının ısı, ışık, ses elektrik veya manyetik etki gibi dış müdahaleler ile iletkenlik kazanmalarıdır. Yarıiletken çeşitliliğinin artmasını sağlayan gelişmelerin başında ise ince film üretme yöntemlerinde yaşanan farklılaşmadır. İnce filmlerin üretim tekniklerindeki çeşitlilik; elektrik, manyetik ve optik özellikleri farklı olan yeni malzemelerin üretilmesini sağlamıştır. Son dönemde fotovoltaik hücrelerin çeşitlendirilmesi ve verimliliğinin artırılması farklı optoelektronik özelliklere sahip ince film üretimi üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır. Bu çalışmada; katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerin üretiminde, literatüre yeni kazandırdığımız sol-gel manyetik döndürerek kaplama yöntemi kullanılmıştır. Katkılamanın etkisinin araştırılması için TiO<sub>2</sub> ince filmlere farklı oranlarda Bakır (Cu) ve Demir (Fe) katkılanarak katkılı ince filmler üretilmiştir. Katkılamanın yapısal, yüzeysel ve optik özellikler üzerine etkileri sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) ve UV-Vis. Spektroskopisi ile incelenmiştir. İncelemeler sonucunda katkılama ile TiO<sub>2</sub> ince filmlerin özelliklerinin kontrollü bir şekilde değiştirilebileceği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** TiO<sub>2</sub>, İnce Film, Katkılama, Sol-Gel, Karakterizasyon.

## ABSTRACT

### DEPOSITION OF DOPED AND UN-DOPED SEMICONDUCTOR THIN FILMS FOR USE IN PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

The most characteristic feature of semiconductors that makes them important and useful is that their valence electrons become conductive with external interference such as heat, light, sound, electricity or magnetic effect. One of the most important developments that led to the increase in semiconductor diversity is the differentiation in thin film production methods. The diversity in thin film deposition techniques has led to the production of new materials with different electrical, magnetic and optical properties. Recently, studies on the production of thin films with different optoelectronic properties to diversify and increase the efficiency of photovoltaic cells have been increasing. In this study; sol-gel magnetic spin coating method, which is new to the literature, was used in the production of doped and undoped TiO<sub>2</sub> thin films. To investigate the effect of doping, doped thin films were produced by doping TiO<sub>2</sub> thin films with different ratios of Copper (Cu) and Iron (Fe). The effects of doping on structural, surface, and optical properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and UV-Vis. Spectroscopy, respectively. As a result of the investigations, it was seen that the properties of TiO<sub>2</sub> thin films can be changed in a controlled manner by doping.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, Thin Films, Doping, Sol-Gel, Characterization.

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. MATERYAL YÖNTEM.....	3
2.1. Yarıiletkenler.....	3
2.2. Katılarda Band Teorisi.....	3
2.3. Yarıiletkenlerin Sınıflandırılması.....	5
2.4. Katkısız Yarıiletkenler.....	5
2.5. Katkılı Yarıiletkenler.....	5
2.6. n – Tipi Yarıiletkenler.....	6
2.7. p – Tipi Yarıiletkenler.....	7
2.8. İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri.....	7
2.8.1. Gaz Fazda Büyütme Yöntemleri.....	8
2.8.1.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi.....	8
2.8.1.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi.....	9
2.8.1.2.1. Termal Buharlaştırma Yöntemi.....	9
2.8.1.2.2. Elektron Demetli Buharlaştırma Yöntemi.....	10
2.8.1.2.3. Ark Buharlaştırma Yöntemi.....	10

2.8.1.2.4. Moleküler Demetli Epitaksi Yöntemi.....	11
2.8.1.2.5. Lazer ile Buharlaştırma Yöntemi.....	12
2.8.2. Sıvı Fazda Büyütme.....	12
2.8.2.1. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi.....	12
2.8.2.2. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi.....	13
2.8.2.3. Sol – Gel Yöntemi.....	13
2.8.2.3.1. Sol-Gel Yönteminde Kullanılan Bileşenler.....	14
2.8.2.3.2. Döndürme Yöntemi ile Kaplama Metodu .....	15
3. LİTERATÜR ÖZETİ.....	17
4. DENEYSEL YÖNTEM.....	22
4.1. Sol – Gel Manyetik Döndürme ile Kaplama Sisteminin Bileşenleri.....	22
4.2. Sol – Gel Manyetik Döndürme ile Kaplama Yöntemi.....	23
4.3. Sol – Gel Çözeltilisinin Hazırlanması.....	23
4.3.1. Kullanılacak Deney Parametrelerinin Belirlenmesi.....	24
4.4. Deneyin Yapılışı.....	25
4.4.1. Katkısız TiO <sub>2</sub> İnce Filminin Kaplanması.....	25
4.4.2. Cu Katkılı TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Kaplanması.....	26
4.4.3. Fe Katkılı TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Kaplanması.....	26
5. DENEY SONUÇLARI.....	28
5.1. Yapısal Karakterizasyon.....	28
5.1.1. X – Işınları Oluşumu.....	28
5.1.2. Bragg Yasası.....	29
5.1.3. TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu.....	31
5.1.4. Cu Katkılı TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu.....	33

5.1.5. Fe Katkılı TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu.....	35
5.2. İnce Filmlerin Yüzeysel Karakterizasyonu.....	38
5.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	38
5.2.2. TiO <sub>2</sub> İnce Filminin Yüzeysel Karakterizasyonu.....	41
5.2.3. Cu Katkılı TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin Yüzeysel Karakterizasyonu.....	42
5.2.4. Fe Katkılı TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerinin Yüzeysel Karakterizasyonu.....	45
5.3. İnce Filmlerin Optik Karakterizasyonu.....	47
5.3.1. TiO <sub>2</sub> İnce Filminin Optik Karakterizasyonu.....	48
5.3.2. Cu katkılı TiO <sub>2</sub> İnce Filminin Optik Karakterizasyonu.....	49
5.3.3. Fe katkılı TiO <sub>2</sub> İnce Filminin Optik Karakterizasyonu.....	50
6. SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....	52
KAYNAKÇA.....	54

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Mutlak Sıfır Sıcaklık (0 K) Durumunda İletim ve Valans Bantları.. .....	4
Şekil 2.2. Ge Kristaline As Katkılması.....	7
Şekil 2.3. Sol-Gel Yöntemi ile ince film elde etme süreci.....	14
Şekil 2.4. Solüsyonun dönen taşıyıcının üzerine damlatılması.....	15
Şekil 2.5. Solüsyonun taban üzerinde düşük hız ile döndürülmesi.....	15
Şekil 2.6. Solüsyonun yüksek sabit hız ile döndürülmesi.....	15
Şekil 2.7. Solüsyonun düşük hızda döndürülmesi ve buharlaşma ile jelleşmenin sağlanması .....	16
Şekil 4.1. Manyetik Döndürme Cihazı.....	22
Şekil 5.1. Bragg Kırınım Yasası.....	29
Şekil 5.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Cihazı.....	31
Şekil 5.3. TiO <sub>2</sub> ince filmlerin XRD spektrumları.....	32
Şekil 5.4. CTO1 serisi ince filmlerin XRD spektrumu.....	33
Şekil 5.5. CTO3 serisi ince filmlerin XRD spektrumu.....	33
Şekil 5.6. CTO5 serisi ince filmlerin XRD spektrumu.....	34
Şekil 5.7. %1, %3 ve %5 Cu katkılı TiO <sub>2</sub> ince filmleri ile katkısız TiO <sub>2</sub> ince filminin XRD Analiz Spektrumlarının karşılaştırılması.....	34
Şekil 5.8. FTO1 ince filmine ait XRD analizi spektrumu.....	36
Şekil 5.9. FTO3 ince filmine ait XRD analizi spektrum.....	36
Şekil 5.10. FTO5 ince filmine ait XRD analizi spektrumu.....	37
Şekil 5.11. %1, %3 ve %5 Fe katkılı TiO <sub>2</sub> ince filmleri ile katkısız TiO <sub>2</sub> ince filminin XRD Analiz Spektrumlarının karşılaştırılması.....	37
Şekil 5.12. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)'in Çalışma Şematiği .....	40

<b>Şekil 5.13.</b> Yüzey Karakterizasyonunda Kullanılan Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM).....	<b>41</b>
<b>Şekil 5.14.</b> TiO <sub>2</sub> ince filminin 50kx büyütme FESEM görüntüsü.....	<b>42</b>
<b>Şekil 5.15.</b> TiO <sub>2</sub> ince filminin 100kx büyütme FESEM görüntüsü.....	<b>42</b>
<b>Şekil 5.16.</b> CTO1 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü.....	<b>43</b>
<b>Şekil 5.17.</b> CTO3 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü.....	<b>43</b>
<b>Şekil 5.18.</b> CTO5 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü.....	<b>44</b>
<b>Şekil 5.19.</b> Katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmlerinin karşılaştırmalı 100kx FESEM görüntüsü.....	<b>44</b>
<b>Şekil 5.20.</b> FTO1 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü.....	<b>45</b>
<b>Şekil 5.21.</b> FTO3 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü.....	<b>45</b>
<b>Şekil 5.22.</b> FTO5 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü.....	<b>46</b>
<b>Şekil 5.23.</b> Katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmlerinin karşılaştırmalı 100kx FESEM görüntüsü.....	<b>46</b>
<b>Şekil 5.24.</b> UV-vis spektrometresinin çalışma sisteminin modellenmesi.....	<b>47</b>
<b>Şekil 5.25.</b> UV-VIS Optik spektrometre cihazı.....	<b>48</b>
<b>Şekil 5.26.</b> TiO <sub>2</sub> ince filminin yasak enerji aralığı grafiği.....	<b>48</b>
<b>Şekil 5.27.</b> Cu katkılı TiO <sub>2</sub> ince filmlerinin karşılaştırmalı yasak enerji aralığı grafiği.....	<b>49</b>
<b>Şekil 5.28.</b> Fe katkılı TiO <sub>2</sub> ince filmlerinin karşılaştırmalı yasak enerji aralığı grafiği.....	<b>50</b>

## TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
<b>Tablo 4.1.</b> Çözelti seri isimleri .....	24
<b>Tablo 4.2.</b> TiO <sub>2</sub> filmlerin kaplama parametreleri.....	24
<b>Tablo 4.3.</b> Cu katkılı TiO <sub>2</sub> serilerinin adlandırılması.....	25
<b>Tablo 4.4.</b> Fe katkılı TiO <sub>2</sub> serilerinin adlandırılması.....	25
<b>Tablo 5.1.</b> TiO <sub>2</sub> İnce filminin pik bilgileri.....	32
<b>Tablo 5.2.</b> Katkısız TiO <sub>2</sub> ile katkılı TiO <sub>2</sub> ince filmlerine ait FWHM ve tane boyutu değerleri.....	35
<b>Tablo 5.3.</b> Katkısız ve Fe katkılı TiO <sub>2</sub> ince filmlerine ait FWHN ve tane boyutu değerleri.....	38
<b>Tablo 5.4.</b> Cu katkılı TiO <sub>2</sub> serilerinin yasak enerji aralığı aralıkları.....	49
<b>Tablo 5.5.</b> Fe katkılı TiO <sub>2</sub> serilerinin yasak enerji aralığı aralıkları.....	50

## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

**mm:** Milimetre

**cm:** Santimetre

**<sup>0</sup>C:** Santigrat derece

**D:** Tane boyutu

**d:** Düzlemler arası mesafe

**Ec:** İletim bandının enerjisi

**Eg:** Yasak enerji aralığı

**Ev:** Valans bandının enerjisi

**eV:** Elektron volt

**g:** Gram

**K:** Kelvin

**M:** Molar

**$\lambda$ :** Dalga boyu

**$\mu$ l:** Mikrolitre

**$\mu$ m:** Mikrometre

**v:** Frekans

**$\rho$ :** Özdirenç

**$\sigma$ :** Elektriksel iletkenlik

**$\Omega$ cm:** Ohm santimetre

**$\theta$ :** Gelen ışık ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı

**$\theta$ B:** Bragg açısı

**$2\theta$ :** Kırınım açısı

**B:** Yarı pik genişliği

**n:** Yansımaya mertebesi

**Å:** Angstrom

**XRD:** (X-Ray Diffraction) X-Işını Kırınımı

**EDX:** Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi

**FESEM:** (Field Emission Scanning Electron Microscope) Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu

**FWHM:** (Full WidthHalf Maximum) Yarı pik genişliği

**ICDD:** (International Center forDiffraction Data) Uluslararası Kırınım Veri Merkezi

**LED:** (LightEmittingDiode) Işık yayan diyot

**UV:** Ultraviyole

**RF:** Radyo frekansı

**SEM:** (ScanningElectronMicroscope) Taramalı Elektron Mikroskobu

## 1. GİRİŞ

19. yüzyılın ortalarında yarıiletkenlerin özelliklerinin keşfedilmesi günümüz teknolojisinin hızla ilerlemesini sağlayan en önemli etkenlerinden birisidir. Yarıiletkenlerin değerlik bandında yer alan valans elektronlarının termal, foton, potansiyel farkı ya da manyetik alan etkisi ile uyarılarak iletkenlik bandına sıçratılabilmeleri yarıiletken malzemelerin en önemli özellikleridir. İnce filmlerin üretim tekniklerindeki değişik yöntemler yarıiletken malzemelerde çeşitliliğe neden olmaktadır. Bu çeşitlilik; yarıiletkenlerin elektriksel, optiksel ve manyetik özelliklerini kontrollü şekilde değiştirebilmeyi sağlamıştır. Fotovoltaik hücre üretiminin geldiği son aşamada; hücre çeşitliliğini ve verimini arttırmak amacıyla değişik optoelektronik nitelikte ince filmlerin üretilmesi amaçlanmaktadır.

İnce film; kalınlığı 10 nm ile 1 µm arasında değişen bir altlık (substrate) ve altlık üzerine kaplama yapılarak oluşturulan yüzeylerdir. İnce filmler ekonomik değeri yüksek birçok teknolojik ürünün üretilmesinde kullanılmaktadır. Yarı iletken teknolojisi ise günümüzde ince filmlerin en geniş uygulama alanı içerisinde yer almaktadır. Diyot, transistör gibi mikro elektronik cihazlar, sensörler ve fotovoltaik sistemlerde nanometre seviyesinde ince filmler kullanılır. Mikrometre seviyesinde üretilen ince filmler ise malzemenin mekanik özelliklerini ve yüzey kalitesini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır (Temel, 2015).

Metal oksit ince filmlerin yarı iletken teknolojisindeki kullanımını önemli bir yere sahiptir. Bakırın yaygın olarak kullanılan iki oksidi bulunmaktadır. Bunlardan bakır (I) oksit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) kırmızı renkte, molekül ağırlığı 143.09, yoğunluğu  $5.75 \text{ g.cm}^{-3}$  ve bant aralığı 2 eV olan kübik yapılu p tipi bir yarı iletkenidir. Bakır (II) oksit  $\text{CuO}$  ise siyaha yakın koyulukta parlak bir katıdır.  $\text{CuO}$ 'nun molekül ağırlığı 79.45, yoğunluğu  $6.3 \text{ g.cm}^{-3}$  ve bant aralığı 1.3 ile 1.8 eV arasında olan monoklinik kristal yapıya sahip p – tipi yarı iletkenidir (Hasançelebi, 2006).  $\text{CuO}$  dar bant aralığına sahip olması görünür bölge spektrumunda yüksek soğurum özelliği göstermesine neden olmaktadır.  $\text{CuO}$ 'nun yüksek soğurum özelliği güneş pillerinde, elektronikte ve sensör uygulamalarında kullanımını arttırmaktadır (Karabatı ve Arsel, 2015).  $\text{CuO}$  ince filmler optoelektronik, manyetik, yarıiletken ve optik özellikleri bakımından oldukça işe yarar kombinasyonlar oluşturmaktadır. Bu nedenle  $\text{CuO}$  ince filmler gaz sensörleri, katalizörler ve lityum pilleri gibi elektronik cihaz alanında birçok uygulamaya sahiptir.  $\text{CuO}$  ince filmlerinin; üretim maliyetinin düşük olması, iyi bir reaktif olması ve çevreye zarar verecek yapıda olmaması tercih edilme sebeplerinden bazılarıdır.

Geçirgen ve iletken oksit filmlerden olan titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) fotovoltaik güneş pilleri, gaz sensörleri, geçirgen elektrotlar ve birçok optoelektronik cihaz uygulamasında

kullanılmaktadır.  $TiO_2$  geniş ve indirek yasak bant aralığına sahip olan n – tipi bir yarı iletkenidir. Spektrumun çok geniş aralığında yüksek dalga boyu geçirgenliğine sahiptir (Yıldırım, 2009).  $TiO_2$ 'nin mor ötesi ışık altındaki soğurma verimliliği yüksektir.  $TiO_2$  geçiş metalleri ya da soy metaller ile katkılandırılarak foto aktivitesi arttırılabilmektedir. Bu özelliği  $TiO_2$ 'in elektronik devrelerde termokromik devre elemanı olarak kullanılmasını, güneş pillerinde yansıma önleyici kaplamalar, gaz sensörlerinde optiksel olarak farklı özelliklere sahip malzemeler üretilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Çalığülü ve ark., 2021).

## 2. MATERYAL YÖNTEM

### 2.1. Yarıiletkenler

Katılar; elektriksel özellikleri açısından iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak üç gruba ayrılır. Katıların sahip olduğu elektriksel özellikler tüm maddeler için büyük oranda farklılık göstermektedir. Yarıiletkenler elektriksel özellikleri bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar. İletkenlerin oda sıcaklığındaki öz direnci  $10^{-6}$   $\Omega$ .cm iken yalıtkanların öz direnç aralığı ise  $10^{10}$  -  $10^{20}$   $\Omega$ .cm'dir. Yarıiletkenlerin öz direnci ise  $10^{-2}$  –  $10^9$   $\Omega$ .cm aralığında olduğundan o da sıcaklığındaki yarıiletkenlerin öz direnci iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer almaktadır (Gözükızıl, 2020). Yarıiletkenler mutlak sıfır ( $T = 0$  K) de iyi bir yalıtkan iken, oda sıcaklığında elektriksel iletkenliği iletkenlerden zayıf, yalıtkanlardan ise daha iyi olan kristal yapıli malzemelerdir (Temel, 2015).

Katı maddelerin özdirencinin iletkenler ile yalıtkanlar arasında olması o maddenin yarıiletken olarak belirlenmesindeki tek şart değildir. Katı maddenin yarıiletken olarak adlandırılması için yasak enerji aralıklarına da dikkat edilmesi gerekir. Yarıiletken maddenin katı formu bozulmadan termal, foton ve potansiyel farkı (gerilim) yolları ile uyarılması sonucunda elektriksel iletkenlik sergilemesi gerekir. Yarıiletken maddelerin yasak enerji aralığı 2 eV civarında olmalıdır (Hasançelebi, 2006).

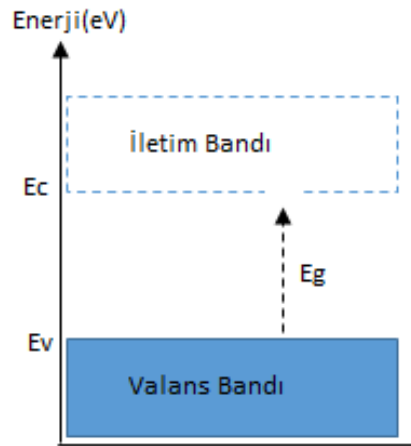
IV. grup elementlerinden olan Germanyum (Ge) ve Silisyum(Si) günümüzde en iyi bilinen ve elektronik uygulamalarında yaygın olarak kullanılan yarıiletkenlerdir. Ge ve Si elementel yapıdaki yarıiletkenlerdir (Gözükızıl, 2020). Yarıiletkenler bileşik halinde de bulunabilir. III – V. Grup elementlerinin oluşturduğu GaAs, InSb, InAs bağ yapısı kovalent olan kübik yapıdaki bileşikler bileşik yapıdaki yarıiletkenlerdendir (Dugan, 2019). Bağ yapısı iyonik ya da kovalent olan II – VI grubu bileşiklerden olan CdSZnO, CdSe vb. bileşikler ise kübik ya da hekzagonal yapı oluşturan kristallerdir (Kara, 2020).

### 2.2. Katılarda Band Teorisi

Maddeyi oluşturan atomların iç yörüngelerindeki elektronların komşu atomlardan daha az etkilendiği için iç yörüngedeki elektronların çekirdeğe bağlanma enerjisi daha fazla olur. Buna bağlı olarak dalga fonksiyonlarının güçlü etkileşimi sonucunda dış yörüngede yer alan elektronların enerji bant genişliği iç yörüngede yer alan elektronların enerji bant genişliğinden daha büyük olur. En dışta bulunan elektronların güçlü etkileşimi enerji bantlarında yarılmalara sebep olur. Yarıma sonrası dış bantlarda üst üste binme durumu gözlenebilir. Dış bantların kuantum durumları kısmen ya da tamamen dolu olması beklenir. Pauli dışarlama

ilkesine uygun olacak şekilde enerji bantları arasındaki geçişler başlar. Elektron geçişleri istatistiksel denge kurulana kadar devam eder. Enerji bantlarının alt kısmı bantın üst kısmında bulunan elektronlar ile doldurulur (Dugan, 2019).

Oluşan bantlarda elektronların bulunamayacağı ve bulunabileceği bölgeler yer almaktadır. Elektronların bulunamayacağı bölgeye yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) denir (Polat, 2009). Katkısız yarı iletkenlerin mutlak sıcaklıkta ( $T = 0 \text{ K}$  'de) valans (değerlilik) bandı üzerinde yasak enerji aralığı ile ayrılmış iletkenlik bantları tamamen boştur. Elektronlar ile tamamen dolu olan bantlara valans (değerlilik) bantları denir. Bu nedenle yarı iletkenlerin  $T = 0 \text{ K}$  de elektriksel özellikleri bakımında yalıtkanlarla benzer davranış gösterirler. Sıcaklık yükselmeye başladığında yasak enerji bandını bazı elektronlar aşarak iletkenlik bandına geçmeye başlar. Elektronların iletkenlik bandına geçişiyle madde iletkenlik özelliği kazanır. Katkısız yarıiletkenlerde iletkenlik bandındaki elektron sayısı, değerlik bandındaki boşlukların sayısına eşittir (Eren, 2006).



**Şekil 2.1.** Mutlak Sıfır Sıcaklık ( $0 \text{ K}$ ) Durumunda İletim ve Valans Bantları

Katı maddelerin yapısında yer alan serbest elektronlar ve boşluklar (holler) hakkındaki bilgiler katı maddelerin bant yapısından elde edinilebilir. Bu nedenle katının bant yapısı hakkında bilgi sahibi olunması durumunda katıya ait elektriksel ve optik karakterizasyonu ile ilgili daha çok bilgiye ulaşılabilir.

Yarıiletken malzemeler tercih edilirken yasak enerji aralığı büyük olan maddeler tercih edilirler. Yasak enerji bandının büyük olması termal uyarılma ile iletkenlik bandına geçen elektron sayısının az olmasına neden olur. Bunun sonucunda yarıiletken maddenin özelliklerinde değişiklik büyük oranda gözlenmez. Germanyum (Ge) kristallerinin hazırlanmasının kolay olması ve maliyetinin düşük olmasına rağmen Silisyum (Si) kristaller tercih edilmektedir (Kara, 2020).

Malzemeler yasak enerji aralığına (Eg) göre iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olarak üç grupta sınıflandırılmaktadır. İletkenlerde yasak enerji aralığı neredeyse bulunmamaktadır. Bu nedenle iletkenlerin değerlilik bandı ile iletim bandı üst üste binmiş durumdadır. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı çok büyük olduğu için elektronların iletim bandına geçiş yapamazlar. Yarıiletkenlerde, yasak enerji aralığı 4 eV mertebesinin altındadır (Gözükızıllı, 2020).

### **2.3.Yarıiletkenlerin Sınıflandırılması**

Yarıiletken teknolojisi 20. Yüzyılın başlarına kadar artan bilimsel çalışmalara bağlı olarak sürekli gelişmektedir. 19.yy sonlarına doğru kristaller ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda basınç altındaki kristallerin üzerinde bir potansiyel farkı olduğu keşfedilmiştir. 20.yy başlarında ise Selenyum kristalinin iletken malzeme ile birleşim yerinden tek yönlü akım geçtiği keşfedilmiştir. Süreç içerisinde artan bilimsel bilgiler ve gelişen teknoloji sayesinde Germanyum diyot ve 1948 de ilk transistör yapılmıştır.

Yarıiletkenler; katkısız (has/saf) yarıiletkenler, katkılı yarıiletkenler, organik yarıiletkenler ve inorganik yarıiletkenler olmak üzere dörde ayrılır.

### **2.4.Katkısız Yarıiletkenler**

Mutlak sıcaklıkta saf yarıiletkenler elektrik akımını iletemezler. Bu nedenle yalıtkanlardır. Yalıtkan özelliği göstermeleri valans bantlarının tamamen dolu iletim bantlarının ise boş olmasından kaynaklanır. Isıl uyarılma yolu ile sıcaklığın artması valans bandındaki elektronlar iletim bandına geçer. İletim bandındaki boşluk miktarı ile valans bandındaki boşluk sayısı bir birine eşittir. Saf yarıiletkenlerde elektrik akımı iki farklı yük taşıyıcısı ile sağlanır. Yük taşıyıcılarından biri iletkenlik bandında bulunan elektronlardır. İletkenlik bandında yer alan elektron sayısına eşit sayıda valans bandında elektron eksikliği bulunur. Valans bandındaki eksik elektronların yeri boş olduğu için bu boşluklara oyuk, deşik ya da hol adı verilir. Saf yarıiletkenlerde iletimi sağlayan diğer yük taşıyıcısı cinsi bu boşluklar (holler) dir (Kara, 2020).

### **2.5. Katkılı Yarıiletkenler**

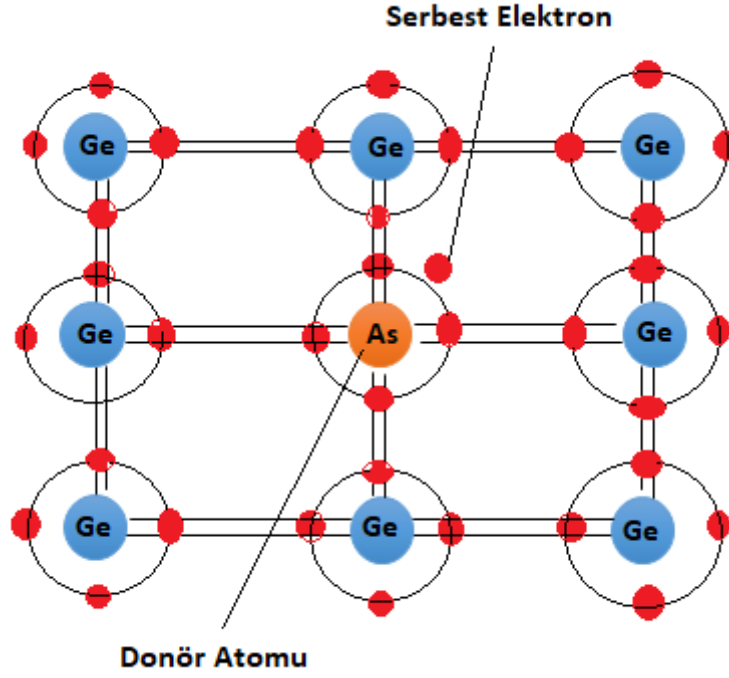
Saf yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının yoğunluğu birbirine eşittir. Saf yarıiletkenlerin içerisine çeşitli yöntemlerle uygun atomlar yerleştirilerek katkılama yapılır. Yarıiletken içerisinde belirli oranda safsızlık atomlarının kullanılmasıyla istenilen özellikte yarıiletken malzeme elde edilir. Yarıiletken içerisinde elektron vererek iyonlaşan yabancı atomlara donör (verici) atomları denir. Donör atomlarının elektron vermesi ile iletkenliğe katkıda bulunduğu

yarıiletkenlere n – tipi yarıiletken denir. Yarıiletken içerisindeki ortamdan elektron alarak iyonlaşan yabancı atomlara akseptör (alıcı) atomları denir. Akseptör atomlarının yarıiletken içerisinde elektron alarak iyonlaşmasıyla iletkenliği katkı sağlanır. Bu tür yarıiletkenlere p – tipi yarıiletken denir. Yük taşıyıcılarının yoğunluğu artırılması için yarıiletkenlerin katkılanması gerekmektedir (Gözükızıl, 2020).

## **2.6. n – Tipi Yarıiletkenler**

Periyodik cetvelin IVA gurubunda yer alan Silisyum ve Germanyum elementer yarıiletkenlerdir. Değerlik elektron sayıları dört tanedir. 5 değerlik elektronuna sahip periyodik cetvelin VA grubu elementlerinden olan As, N, Sb, Bi, P den biri ile katkılandığında komşu atomlarla kurulan kovalent bağ esnasında bağ yapmayan bir elektron atomla olan bağı zayıf kalır. Katkılanan bu atomlar iletim bandının hemen altında yasak enerji aralığı içinde kalacak şekilde bir enerji seviyesi meydana getiriler (Hasançelebi, 2006).

Saf germanyum kristalinin içine arsenik (As) atomunun girmesi şekil de gösterilmiştir. Arsenik atomlarının sahip olduğu 5 değerlik elektronlarının dördü komşu germanyum atomlarının elektronları ile kovalent bağ yapar. Beşinci değerlik elektronu germanyum atomları ile bağ yapmaz ve Arsenik atomlarına olan bağı oldukça zayıflamasından dolayı kolaylıkla iletkenlik bandına çıkabilir. Germanyum kristali içerisine katkılanan arsenik atomu nedeniyle donör enerji seviyesi ile germanyum kristalinin iletkenlik bandının en altında bulunan enerji seviyesi arasında yaklaşık 0,01 eV'luk enerji aralığı (barajı) bulunur. Donör enerji düzeyinde bulunan elektronlar termal, optik ya da gerilim yolu ile kazandıkları enerji sonucunda bu enerji aralığını geçerek iletim bandına çıkabilirler. İletim bandına geçen elektronların geride bıraktığı boşluklar arsenik atomuna bağlı durumdadır. Bu nedenle iletkenliğe katkıda bulunmazlar. Elektriksel iletkenliğin yarıiletken içindeki ortamda bulunan negatif yük taşıyıcılarının hareketi ile sağlandığı bu tür yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler denir (Eren, 2006).



Şekil 2.2. Ge Kristaline As Katkılması

## 2.7. p – Tipi Yarıiletkenler

Akseptör (verici) atomları ile katkılama sonucunda p – tipi yarıiletkenler elde edilir. Periyodik tablonun III. grup elementleri olan B, Al, In, Ga elementlerinden biri verici atomları olarak IV. grup elementlerinden silisyum kristaline katılanarak p – tipi yarıiletken elde edilebilir.

III. grup elementlerinden olan Alüminyum (Al), Si kristaline şekildeki gibi katıldığında Al atomlarının üç elektronu komşu Si atomlarının üç elektronu kovalent bağ yapar ve kristal yapıda bir boşluk oluşur. Komşu atomun elektronlarından biri oluşan boşluğa çok küçük bir enerji ile gelerek elektriksel iletkenliğe katkı sağlar. Bunun sonucunda valans bandında boşluk oluşması yasak enerji aralığından daha küçük bir enerji ile sağlanır. Valans bandında boşluk meydana gelirken iletim bandında bu boşluğa karşılık bir elektron oluşmaz. Elektriksel iletkenliğin yalıtkan içindeki ortamda meydana pozitif yük taşıyıcıları olan boşlukların hareketi ile sağlandığı bu tür yarıiletkenlere p – tipi yarıiletkenler denir (Gözükızıl, 2020).

## 2.8. İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri

Vakumlu sistemlerin kullanılmaya başlanmasından itibaren gelişen teknoloji ile ince filmler üretilmeye başlanmıştır. Bu sayede ince film kaplamalarının kristal örgü yapıları, elektriksel ve optik özellikleri incelenmeye başlanmıştır. Elektronik ve optik amaçlı cam ve plastik bir taban üzerine ince metal kaplamaları yüksek verimde üretilmektedir.

Maddenin çevre ile etkileşime girdiği bölge yüzey kısmıdır. Malzeme yüzeyleri maddenin sürtünme, aşınma, korozyon gibi mekanik özellikleri, ışığı yansıtma, ışık geçirgenliği ve ışığı hapsetme gibi optik özellikleri ile elektriksel ve termal özelliklerini belirler. Malzemenin yüzey davranışı optik, mekanik, ısı ve elektriksel açıdan nasıl davranacağını belirler. Dolayısı ile bu özelliklerin istenilen düzeyde iyileştirilmesi için sadece malzeme yüzeyinin iyileştirilmesi yeterlidir.

Kullanılan altlığın üzerine çeşitli tekniklerle kaplama yapılarak yüzeyde ince bir katman oluşturulması esasına dayalı olarak üretilen malzemelere ince film denir. İnce film tabakasının kalınlığı mikrometre ( $\mu\text{m}$ ) – nanometre boyutlarındadır. İnce filmlerin kontrollü ve istenilen şartlarda üretilmesiyle teknolojik alanlarda ve endüstriyel malzemelerin özelliklerini araştırmada yoğun olarak kullanılmaktadır. Yüzey özelliklerinin incelenebilir olması, üretilen sistemlerin az yer kaplaması, çevre şartlarından az etkilenmesi, ekonomik ve geliştirilebilir olması ince film kaplamalarının bazı avantajlarıdır. İnce filmler katı, sıvı ve gaz fazında farklı tekniklerle üretilirler (Gözükızıl, 2020).

### **2.8.1. Gaz Fazda Büyütme Yöntemleri**

#### **2.8.1.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi**

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), buhar fazda reaksiyona girecek elementlerin katı film oluşturmak üzere etkileşime girdiği malzeme üretim yöntemidir. Buhar yüksek saflığa sahip sıvıdan elde edilebilir. Kimyasal tepkimelerin olması karakteristik olarak öne çıkar. Gaz ve katı fazda tepkimeye girecek olan elementlerin kısmi basınç değerleri, toplam enerjileri ve sıcaklık değerleri hakkında bilgi sahibi olunmalıdır. Yüzey soğurması düşük sıcaklık değerlerinde büyümeyi belirler. Dıştan yüzeye doğru olan difüzyon veya yüzeyden dışa doğru olan difüzyon yüksek sıcaklıktaki büyüme oranını belirler. Difüzyonun sıcaklığa bağlı değişimi düşüktür. Kimyasal Buhar Biriktirme de akış hızı, sıcaklık, sıcaklık dağılımı, reaktör geometrisi gibi işlem değişkenleri bulunmaktadır.

Işık yardımcı CVD yöntemi tepkimeye giren kimyasalların elektromanyetik ışınım ve ultraviyole ışınımına maruz bırakılması ile sağlanır. Ortama eklenen cıva atomları enerjileri diğer atomlara aktarır.

Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi;

1. Basit ve kompleks malzemeler düşük sıcaklıklarda üretilir.
2. Kimyasal tepkimeler ve biriktirme koşulları değiştirilerek bileşenler ve fiziksel özellikler kontrol edilebilir.

3. İnorganik, organo -metalik ve organik metallere uygulanarak malzeme üretilebilir.
4. Düşük sıcaklıkta üretilen ince filmler amorf yapıdayken yüksek sıcaklıkta polikristal ve çok yüksek sıcaklıklarda ise tekli kristaller üretilebilir. Buna epitaksi denir.
5. Maliyeti yüksektir (Şenadim Tüzemen, 2007).  
Kimyasal buhar biriktirmenin;
  1. CVD Epitaksi,
  2. Atmosfer basınçlı CVD,
  3. Düşük basınçlı CVD,
  4. Lazerle indüklenen CVD gibi birçok yöntemi vardır.

### **2.8.1.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi**

Her maddenin kendisine ait ayırt edici erime, kaynama ve buharlaştırma sıcaklığı vardır. İnce film kaplaması yapılmak istenen malzeme ilk olarak buharlaşma sıcaklığına kadar ısıtılır. Buharlaşma sıcaklığına ulaşan malzeme daha sonra yoğunlaştırılarak altlıklar üzerine aktarılır.

Buharlaşan malzemenin alttaşlar üzerine yoğunlaştırılması vakum ortamında yapılabileceği gibi asal gaz ortamında da yapılabilir (Temel, 2015).

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi vakum çemberi içinde malzemenin buharlaştırılması esasına dayanır. Vakum ortamındaki malzemedan kopan elektron veya iyonlar buharlaştırılarak atomsal ya da iyonik olarak altlık üzerinde biriktirilirler.

Buharlaştırma işlemi kullanılarak PVD yöntemi farklı metotlarla gerçekleştirilebilir.

#### **2.8.1.2.1. Termal Buharlaştırma Yöntemi**

Buhar fazına geçecek olan malzemeler erime sıcaklığı çok yüksek olan metal kap içerisine yerleştirilerek ısıtılır. Buhar fazına geçen malzeme pota içerisinde her doğrultu ve yöne dağılır. Buharlaştırılma ortamında ideal bir konuma yerleştirilen altlıklar üzerine buhar faza geçen malzeme istenilen kalınlıkta kaplanması sağlanır.

Termal Buharlaştırma Yöntemi ile gerçekleştirilen metal kaplama işleminin çok fazla uygulaması bulunmaktadır. Örneğin bu yöntemle yarıiletken malzemelerin eklemelerinin yapılması, metal malzemelerin yüzey kaplama işlemleri bu teknikle yapılabilecek en iyi uygulama örnekleridir (Temel, 2015).

Termal buharlaştırma yöntemi, Elektron demeti ile buharlaştırma, lazer biriktirme, İyon kaplama, doğru akım saçırma, radyo frekansı saçırma gibi fiziksel buhar biriktirme yöntemleri bulunmaktadır (Aytuğ, 2020).

### **2.8.1.2.2. Elektron Demetli Buharlaştırma Yöntemi**

Elektron demetli metal buharlaşma tekniği metal kaplama işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal buharlaştırma yöntemiyle çok fazla benzerliği vardır. Elektron Demetli Buharlaştırma Yöntemi PVD tekniğinden ayıran en bariz fark buhar fazına geçecek olan malzemenin doğrudan ısıtılmasıdır.

Bu yöntemde buhar fazına geçirilecek malzeme yüksek erime sıcaklığına sahip olan metal pota içerisine konulur. Daha sonra malzeme metal pota altındaki filaman tarafından yayımlanan yüksek enerjili elektronlar ile bombardımana tutulur. Hedef malzemeye manyetik alanda yönlendirilerek ivmelendirilen ve odaklanan elektronlar malzemeye çarparak ısıtır ve buharlaştırır.

Bu yöntemde buhar faza geçecek olan malzemeye termal buharlaştırma yöntemine göre daha yüksek etkide enerji transferi sağlanır. Bu yöntemde potada yer alan malzeme su ile soğutulabileceği için potada kullanılan metalin buharlaşması önlenerek yüksek saflıkta kaplama elde edilebilir. Buharlaştırılacak olan malzeme doğrudan ısıtılacağı için buharlaşma sıcaklığı çok yüksek malzemelerde bu yöntemle buhar faza geçebilir (Temel, 2015).

### **2.8.1.2.3. Ark Buharlaştırma Yöntemi**

Ark Buharlaştırma Yönteminde hedef metalin buhar faza geçmesi ve iyonize edilmesi için ark kullanılır. Kullanılan arklar anodik ve katodik ark olarak iki farklı türde olabilir.

Anodik arkta anot hedef malzeme iken katot ise elektron bombardımanı sağlayacak olan elektron tabancasıdır. Elektron tabancasından çıkan elektronlar yüksek hız kazanarak anot üzerindeki hedef materyal bombardıman edilir. Bombardıman ile aktarılan enerji sayesinde anottaki hedef metali ısıtma işlemi başlar. Daha sonra uygulanan gerilim artırılarak anotta yer alan materyal erir ve buhar faza geçirilir. Uygulanan voltajın artırılmasına devam edildiğinde buhar faza geçen anottaki materyalin plazma hali elde edilir. Anotta yer alan materyalin plazması devamlı olarak vakum odasına doğru yayılır. Vakum odasında ideal bir konumda bulunan altlıklar anodun içeriğinde bulunan metal ile kaplanır.

Katodik arkta ise hedef materyal katoda yerleştirilirken kaplanacak olan altlık ise anoda yerleştirilir. Bu yöntemde 10 ile 40 V arasında düşük gerilim kullanılırken 30 ile 300 A arasında yüksek akım oluşturularak katotta ark meydana getirilir. Katotta ark oluştuğunda katottun içeriğinde yer alan malzemenin sıcaklığı 2500 °C ye kadar ulaşır. Bu sayede katotta yer alan malzeme erir ve daha sonra buhar faza geçer. Buhar faza geçen malzeme anotta yer alan alttaş üzerine kaplanır.

Ark Buharlaştırma Yöntemi sayesinde kaplamanın oksitlenmesi veya farklı gazların filme girmesi yüksek oranda önlenerek kaplama kalitesinin artması sağlanır. Bu yöntem ile çok yüksek sıcaklıklarda ince film üretildiği için ince filmlerde kristalleşmenin oluşması için diğer buharlaştırma tekniklerindeki gibi kaplama sonrasında tavlama işlemine ihtiyaç duyulmaz. Ark Buharlaştırma yöntemi ile üretilen yarı iletkenlerin kalitesi oldukça yüksektir. Bu teknik ile süper iletken yarı iletkenlerin üretilebilir (Temel, 2015).

#### **2.8.1.2.4. Moleküler Demetli Epitaksi Yöntemi**

Bu yöntemde  $10^{-11}$  mbar'dan daha küçük iler seviyedeki vakum ortamında kaplanan ince filmlerin kalınlığı yüksek hassasiyette kontrol edilebilir. Moleküler Demetli epitaksiyel yöntemi gelişmiş bir tek kristal büyütme tekniğidir. Bu yöntemde büyütme tabi tutulan altlıkların kristal yapısı ve yönelimi bozulmaz. Knudsen hücreleri olarak adlandırılan silindir kaplar içerisine büyütülecek olan Al, In, As, Si vb. malzemeler yerleştirilir. Kaplara yerleştirilen malzemelere ısı verilerek buhar faza geçmeleri sağlanır ve buhar faza ulaşan materyal atomları altlıklara ulaşarak istenilen şekilde ince filmler büyütülebilir. Büyütülme işlemi sırasında materyal önünde yer alan kapakçıklar milisaniyelik süre içerisinde açılıp kapatılır. Bu sayede büyütülecek olan filmin içeriğini oluşturacak olan malzeme kapakçıklar açıldığında Knudsen hücrelerinden ayrılır ve altlıklar üzerinde ulaşarak ince film üretilir.

Moleküler demetli epitaksiyel yöntemde altlık sıcaklığı üretilen ince filmlerin istenilen formatta olmasındaki rolü oldukça fazladır. Bu nedenle büyütülecek olan ince filmin cinsine bağlı olarak kullanılan altlıklar  $450^{\circ}\text{C}$  ile  $700^{\circ}\text{C}$  arasında ısıtılır ve homojen yapı sağlamak amacıyla alttaşlar döndürme işlemine tabi tutulup filmlerin büyütülmesi sağlanır.

Moleküler demetli epitaksiyel yöntemin en önemli avantajları şu şekilde sıralanabilir;

1. Hassas olarak tek sıralı moleküler mertebede film büyütmesine olanak tanınması,
2. İnce filmlerin kalınlıklarını kontrol etmedeki hassasiyeti,
3. Büyültme işlemi sırasında film kalınlığının ölçülmesine olanak tanınması,
4. İnce filmlerin küçük bir bölgesinin katkılama işlemine olanak tanınmasıdır.

Moleküler demetli epitaksiyel yönteminin dezavantajları şu şekilde sıralanabilir;

1. Vakum ortamının bozulmaması için ince film büyültmesinin yapılmadığı zamanlarda da vakum pompalarının çalıştırılmasının gerekli olması,
2. Kurulum ve işletilmesinin oldukça maliyetli olması,
3. Kristal büyültme hızının düşük olması

4. Kristal üretim hızının düşük olmasından dolayı seri üretim için uygun bir yöntem olmamasıdır.

Moleküler demetli epitaksiyel tekniğinin kullanımındaki bu dezavantajlarından dolayı ince film üretim teknikleri arasında kullanımı yaygın değildir (Temel, 2015).

#### **2.8.1.2.5. Lazer İle Buharlaştırma Yöntemi**

Vakum odasında yer alan lazer kaynağı ile kaplanama yapılacak hedef malzeme ısıtılarak buhar faza geçişi sağlanır. Buharlaştırılan malzeme kullanılan alttaş üzerinde biriktirilir. Kullanılacak lazer ışığının frekansını buhar faza geçecek olan malzemenin ışınım soğurma karakteristiği belirler. Lazer ışığını absorblayabilen yüksek erime sıcaklığına sahip tüm metaller bu yöntem ile buharlaştırılabilmesine rağmen ince film üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir (Temel, 2015).

### **2. 8.2. Sıvı Fazda Büyütme**

#### **2.8.2.1. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi**

İletken altlık üzerine çözelti içerisindeki metalin elektrik akımı yardımıyla kaplanması işlemidir. Elektrokimyasal Kaplama Yönteminde (ECD) çözeltinin hazırlandığı hücre, referans ve karşıt elektrot ile çalışma elektrotu bulunur. Referans elektrotun potansiyeli değişmez yani bulunduğu çözeltiye bağlı değildir. Referans elektrotların potansiyelleri bulunduğu çözeltiye bağlı olmamasına rağmen sıcaklıkla potansiyelleri bir miktar değişebilir. Bu sayede elektrot formuna getirilebilen çözeltilerdeki iyonların aktiviteleriyle yoğunlukları belirlenebilir. Kullanılan referans elektrotlar; içinde buldukları çözelti ile karışmamalı ve dayanıklı olmalıdır. Genellikle cıva klorür ya da gümüş klorür den yapılan elektrotlar karşılaştırma amacıyla kullanılan referans elektrotlardır. Yüzey çözeltisinde bulunan maddelerin indirgendiyi ya da yükseltgendiyi elektrotlar çalışma elektrotlarıdır. Karşıt elektrotlar çözeltiye gönderilen elektronların tekrar indirgenerek elektrolit çözeltisine tekrar iletilmesinde rol oynar. Yani elektrik akımının hücre içerisinde iletilmesini sağlar. Karşıt elektrotlar genellikle altın ya da platinden yapılarak çalışama elektrotu ile bir çift oluştururlar.

Elektrokimyasal Kaplama Yönteminde çözeltiye uygulanan gerilim çözeltide bulunan kaplanacak metalleri iyonize ederek hedef iletken yüzeye yönlendirir. Oluşan iyon akımının şiddeti, uygulanan gerilime, sıcaklığa ve altlığın yüzey alanının artması ile artar. Kaplama işlemine tabi tutulan maddenin yüzey alanının büyüklüğü ve morfolojisi kontrol etmek amacıyla bu yöntemin kullanılması avantajlıdır. Çözeltiye ait pH dengesi, molar derişim, sıcaklık, iyon akımının şiddeti, kaplanacak malzemenin yüzey büyüklüğü, işlem süresi değişkenler düzenlenerek istenilen özellikte kaplamalar elde edilebilir (Taktakoğlu, 2016).

### **2.8.2.2. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi**

Kimyasal banyo depolama yönteminde sulu çözeltisi hazırlanan kimyasal maddelerden yararlanarak optimum sıcaklık ve ideal altaşlar ile ince film üretme yöntemidir. Kimyasal banyo depolama yönteminde hazırlanan çözelti içerisine altaşlar daldırılarak banyo yaptırılır. Kimyasal banyo depolama yönteminde hazırlanan çözeltinin pH değeri kritik öneme sahiptir. Bu yöntemle ince film üretilirken çözeltinin pH değeri ve sıcaklığı sürekli aynı tutulmalıdır. Bunun dışında üretilmek istenen bazı ince filmler için çözeltinin karıştırılma hızı da ince filmlerin oluşumunu etkilemektedir. Bu yöntem ile sülfid ve selenit içeren ince filmler başarılı şekilde üretilmiştir (Temel, 2015).

Kimyasal banyo depolama yöntemi diğer ince film yöntemleri ile kıyasla karmaşık değildir. Basit yapısı vardır ve taşınması kolaydır. Madde israfı çok azdır. Üretilmek istenen malzemenin yüzey alanının büyük olması durumunda ve malzeme yüzeyinin karmaşık olması durumunda tercih edilir (Can, 2017).

### **2.8.2.3. Sol – Gel Yöntemi**

Sol – Gel yönteminde kimyasallar çözelti halinde hazırlanarak kullanılan kullanışlı bir yöntemdir. Sol – Gel yönteminin çalışma sistemi çoğunlukla kolloidal bir sıvı “sol” den bir katı “Jel” fazına geçişe dayanır. Sol – Gel yöntemiyle çok farklı türlerde seramik veya cam malzemeleri üretme olanağı tanır. Çok ince ya da küresel tozlar, kaplamalar, seramik tabanlı fiberler, inorganik membranlar, seramikler ve camlar Sol – Gel yöntemi ile üretilbilir (Gözükızıl, 2020)

İnorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenler “Sol” için başlangıç malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Ana maddenin çözücü içerisinde çözünmesi sağlanarak koloidal bir tapı olan “Sol” elde edilir. Bu süreçte hidroliz ve polimerizasyon tepkimelerinden yararlanılmaktadır. Ana maddenin çözünmesi sonucunda elde edilen taneciklerin boyutları yeterince küçük olmamasına rağmen çözelti içinde çökme durumu olmaz ve parçacıklar çözeltiden ayrılmazlar. Bu nedenle “sol” sıvısı tam olarak homojen veya heterojen bir yapıda olmayıp koloidal yapıdadır (Hasançebi, 2006).

Sol sıvısında bulunan katı parçacıklardaki Van Der Walls ile elektriksel kuvvetlerin etkisi yer çekiminden daha büyük olduğu için solü oluşturan parçacıklar dibe çökmezler. Sol içerisinde yer alan bu parçacıklar büyük bir yapıya dönüştüğünde “jel” oluşur (Kara, 2020).

Sol- Gel yöntemi kimyasal süreçleri içerir. Başlangıç olarak hazırlanan kimyasal çözeltiden jelimsi yapı elde edilir. 100 – 600<sup>0</sup>C aralığındaki düşük sıcaklıklarda çalışma imkânı vardır. Bu yöntemle üretilcek olan ince filmler bir alt tabaka üzerinde döndürme

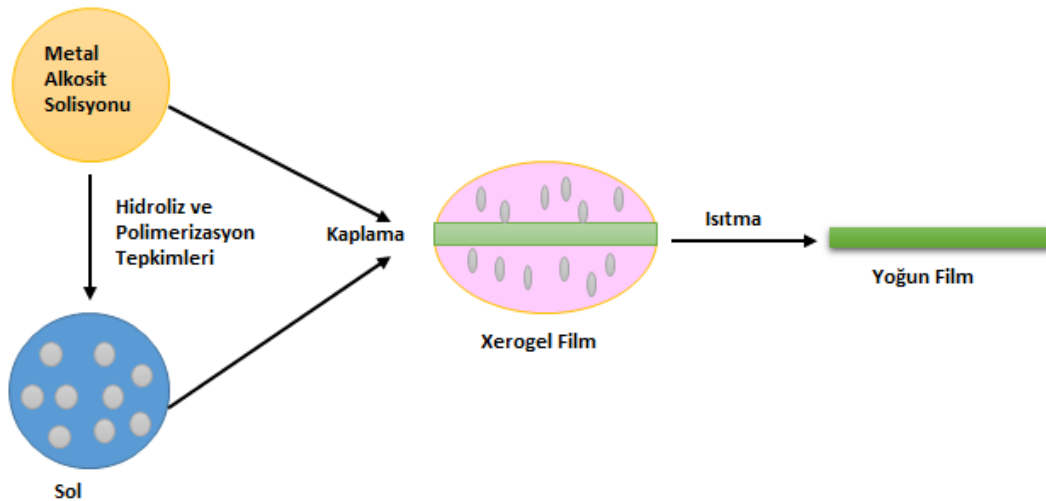
(spin-coating), daldırma (dip – coating) , püskürtme (sprey) gibi farklı yöntemlerle elde edilebilir. Yüzey büyüklüğü fazla olan malzemelerde; homojen bir dağılım elde edilmesi ve çok katlı kaplamaların biriktirilmesinde kolaylık sağlaması Sol –Gel yönteminin kullanım alanının genişlemesini sağlamıştır (Gözükızıl, 2020).

Sol-gel yönteminde kullanılan alet ve malzemelerin basit olması, elde edilen ince filmlerin kalınlığının yüzeyin her yerinde aynı olması, enerji tasarrufuna imkan tanınması, hazırlanan ortamla etkileşime girmez, tüm geometrik yüzeylere uygulanarak yüzey kaplaması yapılabilir. Dezavantajları ise maliyetinin yüksek olması ve kaplama sırasında malzeme kaybının fazla olması gösterilebilir (Hasançebi, 2006).

### 2.8.2.3.1. Sol-Gel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

Sol yapmak için ilk olarak metal oksitler kullanılır. Kullanılan metal oksitlerin genel yapısı  $M(OR)_n$  olarak gösterilir. M; metal malzemeyi, R;  $CH_3$ (metil),  $C_2H_5$ (Etil) gibi alkil grubunu, n ise metalin değerliliği ifade eder. Metal oksitlerin tepkimeye katılımları OR yapısının güçlü elektronegatif olmasından dolayı yüksektir. Katalizörler tepkimeye katılmazlar ancak tepkime hızını arttırmaları. Asit ve baz karaktere sahip iki tür katalizör vardır. Asit karaktere sahip katalizörler organik ve inorganik yapı olarak iki şekildedir. Glasiyel asetik asit inorganik iken Nitrik asit, Hidroklorik asit ise organik asittir. Amonyum hidroksil ise baz karakterli katalizördür.

Sol-gel yönteminde kullanılan alkoller alkil (R) veya farklı moleküle OH grubunun eklenmesi ile elde edilir. Başlangıç materyali metal oksitleri çözme amacıyla kullanılır. Çözücü alkoksitin özelliğine göre seçilir. Çözücüler yaygın olarak metil alkol(metanol), Etil alkol (etanol), Propil alkol (Propanol) ve Bütilalkol( Bütanol) kullanılır (Hasançebi, 2006).

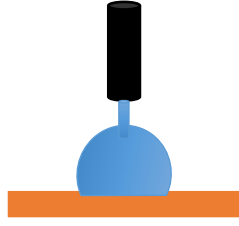


Şekil 2.3. Sol-Gel Yöntemi ile ince film elde etme süreci

### 2.8.2.3.2. Döndürme Yöntemi İle Kaplama Metodu

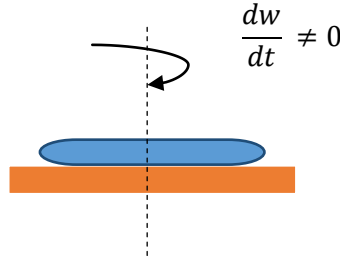
Döndürme ile kaplama metodu mikro elektronik endüstrisinde kullanılmak amacıyla geliştirilmiştir. Sınırlılıkları olmasına rağmen hızlı ve kullanışlıdır. Bu yöntemle elde edilen film kaplamaları mikron boyutundan nanometre boyutuna kadar değişen oldukça geniş bir aralığa sahiptir. Döndürme yöntemi ile kaplama işlemi beş aşamada gerçekleşir.

İlk aşamada taşıyıcılar döndürülürken üzerine sol damlatılır. Damlatılan yapışkan sol merkezci kuvvetin etkisi ile taşıyıcı üzerine yayılmaya başlar. Damlatılan sol büyük parçalardan arındırılmış olmasına dikkat edilmelidir (Dugan, 2019).



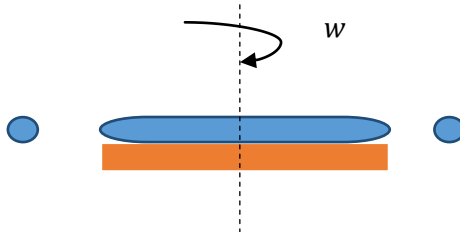
Şekil 2.4. Solüsyonun dönen taşıyıcının üzerine damlatılması

İkinci aşamada solüsyonu tabana yaymak ve solüsyon fazlalığından kurtularak ince film oluşturmak için hız 500 rpm'den küçük olacak şekilde taban ivmelendirilir (Dugan, 2019).



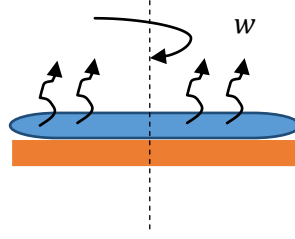
Şekil 2.5. Solüsyonun taban üzerinde düşük hız ile döndürülmesi

Üçüncü aşamada hız yaklaşık 2000 – 4000 rpm arasındadır. Bu aşamada hız sabit tutulur. Bu sayede solüsyondaki viskoz kuvvetleri akışkanın incelmeye sebep olur (Dugan, 2019).



Şekil 2.6. Solüsyonun yüksek sabit hız ile döndürülmesi

Dördüncü aşamada incelen filmde viskoz kuvvetlerinin etkisi azalır ve buharlaşma ile jel oluşumu gerçekleşir. Hız yaklaşık 500 rpm'dir (Dugan, 2019).



**Şekil 2.7.** Solüsyonun düşük hızda döndürülmesi ve buharlaşma ile jelleşmenin sağlanması

Son aşamada ise film kalınlığı alt tabaka üzerindeki her yerde aynı kalınlıkta olur. Döndürerek kaplama metodunda döndürme hızının artırılması ile genellikle filmin homojen olarak kaplanmasını sağlar. Bu yöntemin çok hızlı olması, geniş altlıklarda az miktarda kaplama sıvısına ihtiyaç duyulması ve çok katmanlı film üretimi için uygun olması en önemli avantajlardır. Dezavantajları ise taşıyıcıların dairesel ya da dairesele yakın olması, Temiz tutulmasındaki zorluk, büyük altlıklarda homojen kaplama elde edilmesinin güç olması, homojen kaplama için yüksek kaynama sıcaklığında sıvıların kullanılarak buharlaşmanın yavaşlatılmasının gerekmesi istenilen kalınlıkta film kaplamasını zorlaştırmaktadır (Dugan, 2019).

### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

Çalığıülü ve arkadaşları %1, %3, %5 ve %10 Ca katkılıTiO<sub>2</sub> ince filmler üretmişlerdir. Numuneleri sol jel döndürerek kaplama yöntemi ile ele etmişlerdir. Kaplama esnasında 1000rpm dönme hızı ve 30 saniyelik dönme süresini kullanmışlardır. Kaplama işlemleri 3 kez tekrarlanmıştır. UV- VIS spektrometresi ile üretilen ince filmlerin geçirgenlik, soğurma ve yansıma grafikleri çizilerek optik bant aralığı belirlenmiştir. Numuneler arasında en düşük yasak bant aralığının katkısız TiO<sub>2</sub> (3,59 eV) olduğunu raporlamışlardır. %1 , %3, %5 ve %10 Ca katlıTiO<sub>2</sub> ince filmler için yasak bant aralıklarını sırasıyla 3.68, 3.76, 3.74 ve 3.77 eV olarak ölçümlemişlerdir. Numunelerin geçirgenlik değerinin %70 ile %90 aralığında olduğunu raporlamışlardır. Soğurma grafiklerinden yararlanarak numunelerin görünür bölgedeki ortalama soğurma oranlarının yaklaşık %0,75 ile %4,5 aralığında olduğu hesaplamışlardır. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile numunelerin nano boyutta parçacıkların yer aldığını ve Ca katkılama oranına göre ince filmlerin yüzey morfolojisinin ve optik özelliklerinin değiştiğini raporlamışlardır.

Ersundun'un yaptığı çalışmada farklı oranlarda B,N, B/N katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> sol-jel yöntemi kullanarak ince film ve toz numuneleri üretmiştir. İnce film üretiminde daldırma yöntemini kullanmıştır. SiO<sub>2</sub> ara katman kaplamalı soda kireç cam altlıklar kullanarak TiO<sub>2</sub>'nin ısıl işlemleri sırasında soda kireç cam altlığındaki alkali iyonların film içine difüze edilmesini sağlayarak TiO<sub>2</sub>'nin faz dönüşümünü engellemeye ve foto katalitik aktivitesini düşürmeyi önleyemeye çalışmıştır. Toz halindeki foto kristallerin faz karakterizasyonlarını XRD ile ölçmüştür. Optik karakterizasyonlarını ise UV-Vis spektrometre yöntemi ile ölçmüştür. İnce filmlerin foto katalitik aktivite testlerinde metilen mavisinin bozunması kullanılmıştır. Mor ötesi ve görünür ışık altında katkılı TiO<sub>2</sub>'nin soğurma aktivitesini olumlu yönde etkilediğini raporlamıştır. SiO<sub>2</sub>'nin hiçbir numunesinde görünür ışık aktivitesinde olumlu sonuç elde edilmediğini raporlamıştır.

Bezir ve arkadaşları B katkılı TiO<sub>2</sub>nanofiberleri elektro eğirme yöntemini kullanarak elde etmişlerdir. Elde edilen nano fiberlerin yapısal karakterizasyonunu XRD ile mikro yapısal özelliklerini ise SEM ile belirlemişlerdir. Nano fiberlerin oluşumunda çözelti konsantrasyonu, çözelti akış hızı ve uygulanan gerilimlerdeki değişimin etkisi belirlenmiştir. Nano fiberlerin istenildiği gibi oluşmamasının nedenini akım şiddetindeki düşüklüğün ve çözeltinin akış hızının fazla olmasından kaynaklanabileceğini belirtmiştir.

Coşkun yaptığı çalışmada TiO<sub>2</sub>'nin yapısal ve optiksel karakterini iki aşamada incelemiştir. İlk aşamada Silisyum alttaşlar kullanarak Fe katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmleri sol-jel

yöntemi ile büyütülerek ikinci aşamada yapısal ve optiksel özelliklerini incelemiştir. XRD ölçümleri sonucunda Fe katkısının  $TiO_2$  ince filmlerin faz yapısını büyük ölçüde değiştirdiğini belirtmiştir. Numunelerin optik özelliklerinde ise kırılma indisi ve sönüm katsayısını incelemiştir.

Bilankohi ve Ebrahimzadeh yaptıkları çalışmada  $TiO_2$  ince filmlerini sol-jel metodu kullanarak daldırma kaplama yöntemini kullanmışlardır. Numunelerin yapısal ve fiziksel karakterizasyonunda XRD ,UV-VIS ve optik mikroskop kullanmıştır. Yakma sıcaklığının ve kaplama kalınlığının artması sonucunda nano partüküllerde boyut artışının oluştuğunu ve yasak enerji bandının daraldığını raporlamışlardır.

Kızıltaş yaptığı çalışmada  $TiO_2$  fotokatalizörleri titanyum levhaları anodizasyona tabi tutarak elde etmiştir. Elde edilen  $TiO_2$  fotokatalizörlerine Bor katkısını elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirmiştir. Numunelerin karakterizasyonunda SEM-EDS, XRD, XPS ve kronoamperometre ölçümlerini kullanmıştır. EDS ise numunelerde Ti, O ve B varlığını tespit etmiştir. XRD den elde ettiği sonuçlara göre numunelerin kristal fazının anataz olduğunu raporlamıştır. B katkılı numunelerin fotoakım yoğunluğunun katkısız  $TiO_2$  numunelerine göre çok daha yüksek olduğunu tespit etmiştir.

Bezir ve arkadaşları Ce katkılı  $TiO_2$  nano fiberleri elektro eğirme yöntemiyle elde ederek numunelerin yapısal ve mikro yapısal özelliklerinin incelenmesini XRD ve SEM ile yapmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda nano fiberlerin özelliklerini konsantrasyon, kılcal uç, toplayıcılar arası uzaklık, en uç nokta gerilimi ve akış hızı gibi değişkenlerin etkilediğini raporlamışlardır.

Tekin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada anodik oksidasyon yöntemi kullanarak  $TiO_2$  foto katilazörlerini üretmişlerdir. Işık absorpsiyonunun artması amacıyla SILAR metodu ile AgS katkılı  $TiO_2$  ince filmlerini üretmişlerdir. Numunelerin yapısal özelliklerini XRD ve SEM analizleri yaparak belirlemişlerdir. Metilen mavisinin bozunumunu inceleyerek numunelerin foto katalitik aktivitelerini ölçmüşlerdir. AgS katkısı ile  $TiO_2$ 'nin foto katalitik aktivitelerinde artış olduğunu raporlamışlardır.

Ceylan ve arkadaşları soda kireç cam altlıklar kullanarak  $B_2O_3$  katkılı  $TiO_2$  ince filmleri üretmişlerdir. Numuneleri sol-jel yöntemi kullanarak daldırma metodu ile hazırlanmışlardır. Taşıyıcılar belirli bir hızda 30 saniye periyoduyla çözelti içerisine daldırılıp çıkartılmıştır. Numunelerin morfolojik incelemesinde SEM kullanılmıştır.  $TiO_2$  kaplı cam örneğinde 11.83 derecelik açı yaparak 0 dereceye yakın hidrofilik özellik gösterdiğini tespit

etmişlerdir. Bor oksit katkılı numunelerin ise süper hidrofilik özellik gösterdiğini raporlamışlardır.

Türkten ve Uyguner Demirel yaptıkları çalışmada sol-jel metodu ile beş farklı derişimde Fe katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmleri üretmişlerdir. Foto katalizörlerin karakterizasyonu için FTIR ve Raman spektroskopisini kullanmışlardır. Katalizörlerin en uygun dozlarının doğal sulardaki hümit asidin ortadan kaldırılmasındaki etkisini belirlemişlerdir.

Aytuğ yaptığı çalışmada %1Ge katkılı CuInSe<sub>2</sub> ince filmlerini buhar kaplama yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile elde etmiştir. Numuneleri yapısal, elektriksel ve optik özellikleri bakımından incelemiştir. Yapısal karakterizasyon işlemlerinde XRD, elektriksel iletkenlik, soğurma ölçümleri analiz edilmiştir. Tavlama sıcaklığına bağılı olarak ince filmlerin öz dirençlerinde düşüş olduğunu ve yasak enerji aralıklarında üretim yöntemi ve tavlama sıcaklığına bağılı olarak azalma oluştuğunu raporlamıştır.

Şenadim Tüzemen yaptığı çalışmada ZnO yarı iletkenleri silikon cam altlıklar üzerine vakum ark depolama yöntemi ile oda sıcaklığında depolamıştır. XRD ile numunelerin kristal boyut ve kristal yapısını tespit etmiştir. Numunelerin hepsinin (002) yönünde ve vurtiz formda kristalize olduğunu raporlamıştır. Numunelerin optik karakterizasyonunu UV-VIS ten aldığı veriler ile zarf metodu ile değerlendirmiştir. Yasak bant genişliğinin ve absorpsiyon katsayısının tavlama sıcaklığı ile arttığını raporlamıştır. ZnO ince filmlerini üretirken kullandığı yöntem için optimum tavlama sıcaklığının yapısal ve optik karakterlerini dikkate alarak 600 °C olarak raporlamıştır. İnce filmlerin farklı oksijen basıcının ve kalınlıklarındaki artışın numunelerin fiziksel, elektriksel ve optiksel özelliklerinde değışime neden olduğunu tespit etmiştir.

Kara yaptığı çalışmada Si altlıklar kullanarak katkısız TiO<sub>2</sub> ve %1, %5 ve %10 Fe katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmleri ince filmleri sol-jel metodu ile üretmiştir. Numunelerin yüzeysel, elektriksel ve optiksel özelliklerini incelemiştir. Yüzey incelemesini AFM yardımıyla yapmıştır. TiO<sub>2</sub> ince filmlerin AFM yardımıyla yaptığı yüzey karakterizasyonu granüler özellik gösterdiğini tespit etmiştir. Numuneleri farklı ışık şiddetleri kullanarak aydınlatması sonucunda elde ettiği Akım- Zaman (I-t), Kapasitans – Voltaj (C-V) ve Akım – Voltaj (I-V) ölçümleri ile ince film numunelerinin doğırlutucu özellik gösterdiğini belirlemiştir. Foto diyotların fotoakımlarının güneş ışığının şiddetinin artmasıyla arttığını ancak ışık olmadığında fotoakımın ilk değerine döndüğünü bildirmiştir. Numunelerin optik özelliklerini belirlemede UV-VIS spektrometresini kullanarak ince filmlerin yasak enerji aralığını ölçmüştür. Katkısız

TiO<sub>2</sub>'nin yasak enerji bandını 3.17 eV olarak ölçmüştür. %1, %5 ve %10 Fe katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin yasak enerji bantlarını sırası ile 3.28 eV, 3.08 eV ve 3.17 eV olarak ölçmüştür.

Polat yaptığı çalışmada Cu ve Sn katkılı ZnO ince filmleri sol-jel tekniği kullanılarak üretmiştir. Cam alttaşlar kullanılarak hazırlanan ince filmler döndürerek kaplama metodu ile 10 kat kaplamıştır. İnce filmlerin XRD analizinde örneklerin polikristal yapıda olduğunu ve ZnO yapısına ait kristalleşmelerin varlığını tespit etmiştir. (002) düzlemlerindeki kırınım piklerinin diğer piklerden ayrıldığını gözlemlemiştir. İnce filmlerin SEM analizinde partiküllerin 50 nm'nin altında olduğunu raporlamıştır. İnce filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve partikül boyutunun termal işlemler ve katkılama ile arttığını tespit etmiştir. Numunelerin optik geçirgenliği UV bölgesinde zayıf iken görünür tayfta ise güçlü geçirgenliğe sahip olduğunu tespit etmiştir. Hazırladığı numunelerin yasak enerji bant genişliğini 3.18 eV ile 3.23 eV arasında ölçmüştür.

Palalı yaptığı çalışmada sol-jel yöntemiyle cam alttaş üzerinde ITO (indiyum tin oksit) kaplamıştır. ITO filmlere %10 Sn katkılamaştır. Ürettiği filmlerin optik ve yapısal özelliklerinin dışında dört nokta yöntemi ile elektriksel özelliklerini de incelemiştir. UV-VIS spektrometresinden elde ettiği sonuçlara göre ince film numunelerinin geçirgenliği 200 – 900 nm dalga boyu arasında değişmektedir. Numunelerin %80 oranında geçirgenliğe sahip olduğunu belirlemiştir. XRD verilerine göre ince filmlerin kristal yapısının polikristal olduğunu raporlamıştır.

Yıldırım yaptığı çalışmada CuO/ TiO<sub>2</sub>/ATO heteroeklem yapılarını sol-jel yöntemi ile üretmiştir. Üretilen ince filmlerin optik ve elektriksel özelliklerini XRD, FTIR, UV-VIS –NIR ve iki nokta akım-gerilim yöntemlerinden yararlanarak incelemiştir. TiO<sub>2</sub>'nin kaplama şartlarını değiştirerek diyot özelliğini geliştirmeye çalışmıştır.

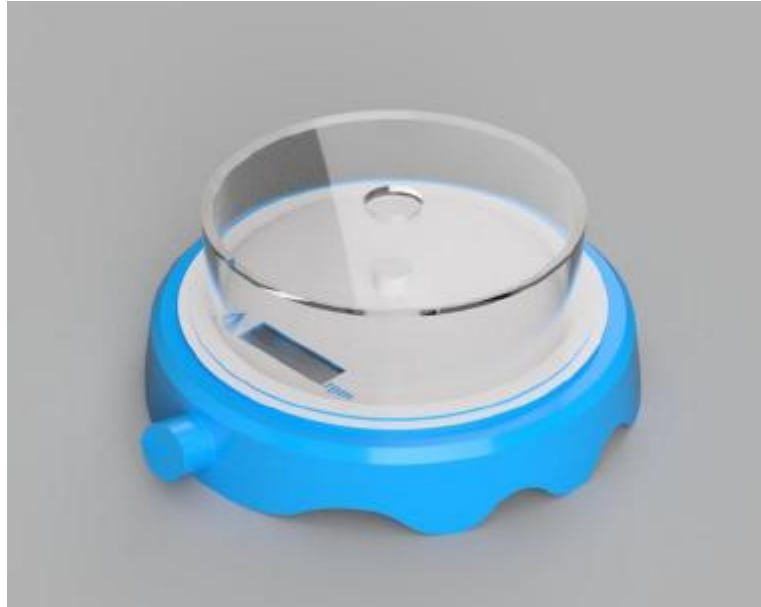
Tezel ve arkadaşları cam alttaş üzerine TiO<sub>2</sub> ince filmleri farklı derişimlerde 2 şer kez 5 saniye daldırma yöntemi kullanarak üretmişlerdir. Numunelerin derişime bağlı elektriksel optik ve yapısal özelliklerini incelemiştir. İnce filmlerin genel olarak amorf yapıda olduğunu belirtmiştir. Numunelerin (101) boyunca esans yönelime sahip olduğunu raporlamıştır. Derişimi azaldığında küçük taneli küresel yapıların farklı boyutlarda elips görünümüne döndüğünü tespit etmiştir. 400 – 700 nm dalga boyu aralığında geçirgenliğin fazla olduğunu ancak UV bölgesinde yansıtma özelliğinin oluştuğunu bildirmiştir. 3 farklı derişim için TiO<sub>2</sub> yasak enerji genişliğini 3,52 eV; 2,60 eV; ve 3,03 eV olarak ölçülmüştür. İnce filmlerin elektriksel öz direncinin derişim ile artmasını oksit alttaşlardaki özel iletkenlik nedeniyle metal benzeri davranış göstermesinin kanıtı olduğunu belirtmiştir.

Akman yaptığı çalışmada farklı derişimlerde boya duyarlı güneş pillerinde yarıiletken foto anot olarak kullanılmak üzere Cu katkılı TiO<sub>2</sub>nano parçacıklar hazırlamıştır. Farklı derişimlerdeki Cu katkılı TiO<sub>2</sub> foto anotların katkı oranlarına göre yapısal, yüzey ve optik özelliklerini incelemek amacıyla XRD, SEM ve UV-VIS spektrometrelerinden yararlanmıştır. XRD ve SEM bulgularına göre katkılanan Cu atomlarının TiO<sub>2</sub> yapısında bulunduğunu tespit etmiştir. Fotovoltaik sonuçlardan ideal Cu katkı oranının %1 olduğunu belirtmiştir. %1 Cu katkısı ile akım yoğunluğunun 10.83 mA.cm<sup>-2</sup> değerinden 13.36 mA.cm<sup>-2</sup> değerine ulaştığını, pillerdeki verimin ise %4,59 ‘dan %5,26 değerine ulaştığını raporlamıştır. Akım yoğunluğundaki artışın %1 Cu katkısından ve Cu katkılı foto anodun boyayı tutma yeteneği ile ilişkili olduğunu belirtmiştir.

## 4. DENEYSEL YÖNTEM

### 4.1. Sol – Gel Manyetik Döndürme ile Kaplama Sisteminin Bileşenleri

Manyetik döndürme sistemi için IKA markasının BigSquid White modeli kullanılmıştır. Kullanılan modelde ısıtma sistemi yoktur. Manyetik karıştırıcının dönme hızı 0-3000 rpm aralığındadır. Manyetik karıştırıcı hazırlanan çözeltilerin topaklanmasını önleyerek homojen çözelti elde etme amacıyla kullanılmıştır. PTFE yuvarlak teflon manyetik döndürücünün özel yapışkanına sabitlenen alttaşlar üzerine sol-jel çözeltisi damlatılarak ince filmler oluşturulmuştur. Altlıklara damlatılan sol-jel çözeltisinin etrafına saçılmasını önlemek amacıyla manyetik döndürücü şeffaf bir kapakla kapatılmıştır. Kapak üzerinde mikropipet ile damlatmanın yapılacağı yeterli büyüklükte delik bulunmaktadır. Manyetik döndürme ile kaplama işleminin yapıldığı cihaz Şekil 4.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Manyetik Döndürme Cihazı

**Kaynak:** (Gözükızıl, 2020)

Manyetik kaplama cihazının kurularak hazır hale getirilmesinden sonra manyetik döndürme ile kaplama tekniği ile Cu, Fe katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler üretilerek bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir.

### 4.2. Sol – Gel Manyetik Döndürme İle Kaplama Yöntemi

Manyetik döndürme ile kaplama yöntemi, ince film üretiminde kullanılacak olan çözeltinin istenilen altlık üzerine damlatılmasından sonra bu altlığı farklı hız büyüklüklerinde ve sürelerde manyetik olarak döndürülmesi işlemidir. Bu işlem esnasında damlatılan çözelti

altlık üzerinde yayılır ve ince filmler elde edilir. Manyetik döndürme işlemi uygulanırken ilk olarak ince film elde edilmesi için hazırlanan çözeltiler seçilen alttaşlara damlatılır. Damlatma işlemi hareketsiz olan veya yavaşça dönen alttaş üzerine mikro pipet ile yeteri kadar damlatılır. Damlatılma işleminden sonra manyetik döndürücü ile alttaşlar çeşitli hız ve sürelerde döndürülür. Döndürme işlemi 0-3000 rpm dönme hızı aralığında istenilen değere kadar yavaş yavaş arttırılarak yapılır. Dönme işlemi esnasında oluşan merkezci kuvveti damlatılan çözeltilerin fazlalık kısmı yenerak alttaş yüzeyinden dışarı atılır. Manyetik döndürme işlemi sonunda elde edilen ince filmler belirli süre boyunca kurutularak kaplama işlemi sona ermiş olur. Bu işlemler istenilen katman sayısı kadar tekrar edilir ve üretilen çok katlı ince filmlerin kristalize edilmesi için farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi yapılır.

Farklı çeşitlerde üretilmek istenen ince filmler için döndürerek kaplama işlemi esnasında; film kalınlığı, döndürme hızı, döndürme süresi, kaplama yapılan katman sayısı, kullanılan çözeltiler hacmi ve tercih edilen tavlama sıcaklığı parametreleri değiştirilerek kullanılır (Gözükızıl, 2020).

Bu çalışmaya konu olan ince filmlerin üretiminde alttaş olarak ISOLAB marka mikroskop lamı kullanılmıştır. Kullanılan cam alttaşları temizleme ve durulama işlemleri için ultrasonik banyo cihazı kullanılmıştır. Ultrasonik banyo işleminde ilk olarak her bir cam alttaşlar 5 dakika boyunca aseton ile karıştırılmasının ardından tekrar 5 dk süre ile her bir cam alttaş metanol ile karıştırılarak saf su ile durulanmış ve kurutma işlemi uygulanmıştır.

#### **4.3. Sol – Gel Çözeltisinin Hazırlanması**

Katkılı ve katkısız ince filmleri üretebilmek için öncelikle 3 farklı çözeltiler aynı hacimde (100 ml) hazırlanmıştır.

1.  $TiO_2$  yapısını oluşturmak için; 4,8 ml Titanium (IV) isopropoxide ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) ve 100 ml etil alkol ( $C_2H_5OH$ ) başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Stabilizör olarak 5 ml asetik asit eklenmiştir. Çözelti 2 saat karıştırılarak 24 saat dinlendirilmiştir.

2. Bakır (Cu) katkılanması için; 100 ml etil alkol içersine 2.5 gr bakır (II) asetat monohidrat ( $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ ) eklenmiş ısıtılarak çözünmesi sağlandıktan sonra 5 ml asetik asit eklenip 2 saat karıştırılmış ve 24 saat dinlendirilmiştir.

3. Demir (Fe) katkılanması için; 100 ml etil alkol içerisinde 3,2 gr demir (III) klorür ( $FeCl_3$ ) çözündürülmüş, 5 ml asetik asit eklenip 2 saat karıştırılmış ve 24 saat dinlendirilmiştir.

Bu 3 farklı çözelti ayrı ayrı elde edildikten sonra katkılama için hazırlanan çözeltiler TiO<sub>2</sub> çözeltisi içerisine hacimce %1, %3 ve %5 olmak üzere eklenerek toplamda 7 farklı çözelti elde edilmiştir. Tablo 4.1. de çözelti seri isimleri verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Çözelti seri isimleri

Seri adı	Katkılama
TO	-
CTO1	%1 Cu
CTO3	%3 Cu
CTO5	%5 Cu
FTO1	%1 Fe
FTO3	%3 Fe
FTO5	%5 Fe

#### 4.3.1. Kullanılacak Deney Parametrelerinin Belirlenmesi

Yapılan denemeler sonucunda Cu, Fe katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerini kaplamasında uygun damlatma çözeltisi 20 ml olarak belirlenmiştir. Manyetik döndürücüde filmlerin kaplama esnasında 30 saniye süre ile döndürülmesine karar verilmiştir. TiO<sub>2</sub> ince filmleri hava ortamında 6 katman olacak şekilde kaplama çalışması yapılmıştır. Manyetik döndürme hızı 1000 rpm olarak belirlenmiştir. Üretilen ince filmlerin 400<sup>0</sup>C de tavlama kararı verilmiştir. Cu, Fe katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince film serileri için seçilen parametreler Tablo 4.2., Tablo 4.3. ve Tablo 4.4 de gösterilmiştir.

**Tablo 4.2.** TiO<sub>2</sub> filmlerin kaplama parametreleri

Döndürme Hızı (rpm)	Katman Sayısı	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Seri Adı
1000	6	400	TO

Cu, Fe katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince film üretim çalışmaları için Tablo 4.1., Tablo 4.2. ve Tablo 4.3. de verilen deney parametreleri kullanılacaktır.

Karşılaştırılacak olan %1, %3 ve %5 Cu katkılı 3 seri adı ve katkısız TiO<sub>2</sub> serisinin adlandırılması Tablo 4.2. de gösterilmiştir.

**Tablo 4.3.** Cu katkılı TiO<sub>2</sub> serilerinin adlandırılması

<b>Döndürme Hızı (rpm)</b>	<b>Katman Sayısı</b>	<b>Tavlama Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Cu Katkı Mikrarı (%)</b>	<b>Seri Adı</b>
1000	6	400	-	TO
1000	6	400	1	CTO1
1000	6	400	3	CTO3
1000	6	400	5	CTO5

Karşılaştırılacak olan %1, %3 ve %5 Fe katkılı 3 seri adı ve katkısız TiO<sub>2</sub> serisinin adlandırılması Tablo 4.3. de gösterilmiştir.

**Tablo 4.4.** Fe katkılı TiO<sub>2</sub> serilerinin adlandırılması

<b>Döndürme Hızı (rpm)</b>	<b>Katman Sayısı</b>	<b>Tavlama Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Cu Katkı Miktarı (%)</b>	<b>Seri Adı</b>
1000	6	400	-	TO
1000	6	400	1	FTO1
1000	6	400	3	FTO3
1000	6	400	5	FTO5

#### **4.4. Deneyin Yapılışı**

##### **4.4.1. Katkısız TiO<sub>2</sub> İnce Filminin Kaplanması**

Hazırlanan çözelti, temizlenen cam altlıklar üzerine manyetik döndürme tekniği ile kaplama aşamasına geçilmiştir. Belirlenen deney parametrelerine uygun olacak şekilde ince filmler üretmek için cam altlıklar yüksek dönme hızına sahip manyetik döndürücü cihaz üzerine yerleştirildi. Damlatılacak olan çözeltinin cam altlıklar üzerinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla cam altlıklar manyetik döndürücünün tam ortasına gelecek şekilde konumlandırıldı. Cam altlıkların üzerine belirlenen miktarda çözelti mikro pipet ile

damlatılarak manyetik döndürme işlemi başlatıldı. Belirlenen dönüş süresi sona erdiğinde cam altlıklar alınarak hava ortamında 2 saat boyunca kurumaya bırakıldı. Tek bir katman için yapılan bu işlem basamakları tekrar edilerek 6 katlı ince filmler üretilerek hava ortamında 24 saat kurumaya bırakıldı. Bu işlemler sonucunda üretilen ince filmler belirtilen sıcaklıkta 2 saat boyunca tavlandı. Tavlama işleminin sonunda üretilen ince filmler oda sıcaklığına kadar hava ortamında soğutulularak fiziksel karakterizasyona hazır halde getirildi.

#### **4.4.2. Cu Katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Kaplanması**

%1, %3 ve %5 oranında Cu katkılama yapılarak hazırlanan TiO<sub>2</sub> çözeltisi, temizlenen cam altlıklar üzerine manyetik döndürme tekniği ile kaplama işlemine başlanmıştır. Belirlenen deney parametrelerine uygun olacak şekilde ince filmler üretmek için cam altlıklar yüksek dönme hızına sahip manyetik döndürücü cihaz üzerine yerleştirildi. Damlatılacak olan çözeltinin cam altlıklar üzerinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla cam altlıklar manyetik döndürücünün tam ortasına gelecek şekilde konumlandırıldı. Cam altlıkların üzerine belirlenen miktarda çözelti mikro pipet ile damlatılarak 1000 rpm manyetik döndürme işlemi başlatıldı. Belirlenen dönüş süresi sona erdiğinde cam altlıklar alınarak hava ortamında 2 saat boyunca kurumaya bırakıldı. Tek bir katman için yapılan bu işlem basamakları tekrar edilerek 6 katlı ince filmler üretilerek hava ortamında 24 saat kurumaya bırakıldı. Bu işlemler sonucunda üretilen ince filmler belirtilen sıcaklıkta 2 saat boyunca tavlandı. Tavlama işleminin sonunda üretilen Cu katkılı ince filmler oda sıcaklığına kadar hava ortamında soğutulularak fiziksel karakterizasyona hazır halde getirildi.

#### **4.4.3. Fe Katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Kaplanması**

%1, %3 ve %5 oranında Fe katkılama yapılarak hazırlanan TiO<sub>2</sub> çözeltisi, temizlenen cam altlıklar üzerine 1000 rpm döndürme hızı ile manyetik döndürme tekniğinden yararlanılarak kaplama işlemine başlanmıştır. Belirlenen deney parametrelerine uygun olacak şekilde ince filmler üretmek için cam altlıklar yüksek dönme hızına sahip manyetik döndürücü cihaz üzerine yerleştirildi. Damlatılacak olan çözeltinin cam altlıklar üzerinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla cam altlıklar manyetik döndürücünün tam ortasına gelecek şekilde konumlandırıldı. Cam altlıkların üzerine belirtilen oranlarda hazırlanan Fe katkılı TiO<sub>2</sub> çözeltileri 20 µl çözelti hacminde mikro pipet ile damlatılarak manyetik döndürme işlemi başlatıldı. 30 saniyelik dönüş süresi sona erdiğinde cam altlıklar alınarak hava ortamında 2 saat boyunca kurumaya bırakıldı. Tek bir katman için yapılan bu işlem basamakları tekrar edilerek 6 katlı ince filmler üretilerek hava ortamında 24 saat kurumaya bırakıldı. Bu işlemler sonucunda üretilen ince filmler belirtilen sıcaklıkta 2 saat boyunca

tavlandı. Tavlama işleminin sonunda üretilen Cu katkılı ince filmler oda sıcaklığına kadar soğutulularak fiziksel karakterizasyona hazır halde getirildi.

## 5. DENEY SONUÇLARI

### 5.1. Yapısal Karakterizasyon

#### 5.1.1. X – Işınları Oluşumu

Katı atomları dizilişlerine göre amorf ya da kristal yapıdadır. Atomlar rast gele dizilerek amorf yapıda katıları oluştururlar. Ancak kristal yapı katılarda atomlar ya da atom grupları periyodik olarak kendisini tekrarlayan bir düzende üç boyutlu bir uzayda belli bir düzende bulunurlar. Kristal yapısını incelemek için görünür ışıktan daha küçük dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgaların kullanılmasına ihtiyaç duyulur (Blakemore, 1985). Kristal yapıların incelenerek kristal örgü yapısının ortaya koyulabilmesi için atomlar arası uzaklık mertebesinde ( $0,1 - 100 \text{ \AA}$ ) dalga boylu yüksek enerjili x-ışınları kullanılır (Callister, 2007).

1985’de Wilhelm Röntgen X – ışınlarını keşfedilmiştir. X- ışınları elektromanyetik dalga spektrumunda görünür bölge dışında olduğundan gözle görülemezler. Doğal ve yapay olmak üzere iki türde X- ışını oluşturulabilir.

Doğal X- Işınları atom çekirdeğinin K kabuğundan elektron yakalaması, alfa ve beta bozunumları ile iç dönüşüm olayları ile oluşur. Yüksek enerjili elektronlar bir atoma gönderildiğinde atomun ilk yörüngesinden elektronlar kopartırlar. Atomdan kopan bu elektronların yerine üst enerji seviyelerindeki elektronlar geçiş yaparak kopartılan elektronların oluşturduğu boşluğu doldururlar. Geçiş esnasında oluşan yörünge enerjileri farkına eşit enerjide X-ışını şeklinde dışarıya salınır. Elektronların geçişi esnasında çekirdekdeki protonlardan biri elektronlardan birini yakalayarak nötr hale gelir. Bu durumda oluşan boşluk başka bir elektron tarafından doldurulur ve bu esnada X-ışını yayımlanabilir.

Doğal olmayan X-ışınları ise maddenin atom altı parçacıklarla yüksek hızlı parçacıklarla etkileşimi sonucunda oluşabildiği gibi X-ışını tüpü veya farklı radyoaktif maddeden yayımlanan fotonlarla etkileşmesi sonucunda da oluşabilir. Madde eğer fotonla etkileşerek X-ışını oluşturuyorsa karakteristik X- ışınları oluşurken maddenin iyonlarla etkileşiminden karakteristik X – ışınları ya da sürekli X-ışınları meydana gelebilir.

Tüp içerisinde yer alan flamanlar ısıtılarak elektronlar hızlandırılır. Hızlanan elektronlar elektrik alan içerisinde ivmelendirilir ve hedef anoda çarparak X- ışını oluştururlar. Hızlandırılan elektronlar atom çekirdeğine yaklaştığı anda çekirdekte yer alan protonların oluşturduğu elektrik alan içerisinde ivmeli harekete başlar. İvmelenen elektronlar etrafa değişen dalga boylarını içeren sürekli enerji spektrumunda foton yayarlar. Bu şekilde oluşan fotonlara sürekli X-ışınları denir.

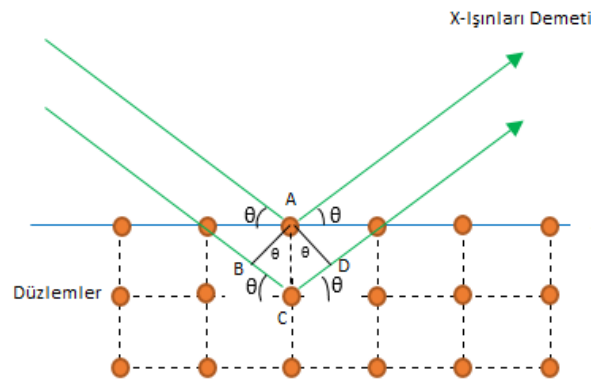
Karakteristik X-ışınlarında ise hedef atoma gönderilen elektron demetleri atomda yer alan elektronlar ile etkileşime girerek elektronları kopartır. Kopan elektronların yerine daha yüksek enerjili elektronlar geçiş yapar ve bu esnada dışarıya yüksek enerjili foton yayımlanır. X- ışını kırınımında karakteristik ışınlar kullanılır.

Kristallerin yapısı hakkında elde edilen bilgilerin hemen hepsi X- ışını kırınım deneylerinden elde edilmiştir. Aynı faz ve aynı dalga boyuna sahip X-ışınları üst üste binerek girişim yaparlar ve daha büyük genlikte dalga oluştururlar. Ancak zıt fazdaki aynı dalga boyuna sahip olan iki dalga üst üste bindiğinde bir birini sönmüleyerek yok olurlar (Sever, 2011).

### 5.1.2. Bragg Yasası

Kristal yapıya sahip olan katıları oluşturan atomlar ya da atom grupları düzenli dizilime sahiptirler ve sahip oldukları düzen yapısını periyodik olarak tekrarlarlar. Bu düzenli yapı üzerinde nanometre mertebesinde dalga boyuna sahip X-ışınları düşürüldüğünde kristal yapıdaki tekrarlı örgü yapıları sistematik olarak dizili yarıklar gibi davranırlar. Bu durumda kristal yapı katıdan kırınımına uğrayarak çıkan yüksek enerjili foton demetinin incelenmesi ile kırınım deseni elde edilir. Bu sayede kristal yapının tayin edilmesi olanaklı hale gelir (Cullity, 2001).

X- ışınlarının kırınımı kristal örgü yapısının geometrik koşullarına göre gerçekleşir. Oluşan kırınım Bragg Yasası ile incelenerek analiz edilir. Bragg yaptığı çalışmalarla ışınların dalga boylarının ve kristal simetri düzenlerinin kırınım olayı üzerinde etkili olduğunu ortaya koymuştur. Bragg Yasasında X-ışınlarının birbirine paralel olan ardışık düzlemlerdeki yansımaları dikkate alınır (Cullity, 2001).



Şekil 5.1. Bragg Kırınım Yasası

Bragg Yasası'na göre kristal yapıyı oluşturan paralel örgü düzlemleri  $d$  aralıkları ile ardışık olarak dizildiğini ve X-ışını demetinin bu düzlemlerden herhangi biri ile  $\theta$  açısı yapacak şekilde geldiği varsayılmaktadır. X-ışınları demeti  $\theta$  açısı yapacak şekilde kristal yüzeyine gönderildiğinde ışınların bir kısmı yüzeyde yer alan atomlarla etkileşime girerek saçılır. Aynı zamanda peş peşe gelen düzlemlerdeki saçılma aynı fazda olur. Bundan dolayı ışın demeti alt ve üst ardışık sıralı düzlemlerden yansımaya uğrayacaktır. Ancak alt düzlemde meydana gelen yansıma üst düzlemden yansıyan ışın demetine göre daha fazla yol kat ederek yol farkı oluşmasına neden olacaktır.

Yansıyan iki demet arasındaki yol farkı;

$$|BC| + |CD| = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

şeklinde olur.

Bragg Yasası'na göre yansıma oluşması yol farkının gelen ışının dalga boyunun ( $\lambda$ ) tam katlarına eşit olduğunda gerçekleşir (Kittel, 1996).

$$n\lambda = 2d\sin\theta_B \quad (5.2)$$

Denklemden yer alan  $\theta_B$  ; Bragg açısıdır. Denklemden ki  $n$  ise yansıma mertebesini ifade etmektedir. Kristal yapı incelemelerinde ekseriyetle  $n = 1$  alınmaktadır (Kittel, 1996).

Sabit dalga boyuna sahip X-ışınları demeti ile birbirinden  $d$  kadar mesafedeki düzlemlerden farklı açılarda yansımalar elde edilir. Yansıma mertebeleri  $n = 1, 2, 3$  ve diğer yansıma mertebelerine karşılık gelerek birinci mertebeden yansıma, ikinci mertebeden yansıma ve üçüncü mertebeden yansımalar olarak adlandırılırlar. Mertebelerin artması durumunda  $\theta$  açısı artar ve yansıma şiddeti azalır (Sever, 2011).

Gelen ışının doğrultusu ile yansıyan ışının doğrultusu arasında oluşan açı  $2\theta$ 'dir. Bu açıya difraksiyon (kırınım) açısı denir. Difraksiyon açısının ölçülmesi amacıyla numuneye bilinen dalga boyunda ışın demeti gönderilir. Difraksiyon açısı ölçülerek kristal yapıyı oluşturan düzlemler arasındaki  $d$  mesafesi bulunur. Farklı difraksiyon açıları baz alınarak yapılan ölçümler sayesinde numuneye ait X-ışını kırınım deneni elde edilir.

Bragg Yasası'nın koşullarının sağlanması şartı ile Laue Metodu, Döner Kristal Metodu ve Toz Yöntemleri olmak üzere üç farklı yöntemle X-ışınları kırınımından veri elde edilir. İlk olarak dalga boyunun değişken olduğu ancak  $\theta_B$  Bragg açısının sabit olduğu Laue kırınım metodu kullanılır. Dönel kristal yönteminde ise sabit dalga boylu ışınlar farklı açılarla tek kristal üzerine gönderilir. Kristalin çevresine eksenleri çakışacak şekilde silindirik bir film

yerleştirilir ve kristal sabit bir eksen etrafında sabit dalga boylu ışına maruz bırakılarak döndürülür. Toz metodunda ise kullanılan ışın demetinin dalga boyu sabit ancak  $\theta_B$  açısı sürekli değişir. Toz kırınım yöntemi kristal yapı tayininde en yaygın kullanılan metotlardan biridir.

Farklı yöntemlerle elde edilen X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin kristalleşmesi ile ilgili bilgilere ulaşılabilmektedir. Numunenin sahip olduğu kristal düzlemleri, bu düzlemlerin pik şiddetleri ve yarı pik genişlikleri (FWHM) numunenin kristal yapı hakkında verilere ulaşılır. Kristalleşmenin iyi olması durumunda düzleme ait pik şiddeti büyük ve yarı pik genişliği ise küçük olur (Grosso ve Parravicini, 2013). Kristalleşme hakkında bilgi edinilebilecek diğer bir parametre ise ortalama tane boyutudur. Ortalama tane boyutu (D) Scherrer Formülü ile hesaplanır.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (\text{Scherrer Formülü}) \quad (5.3)$$

Denklemden yer alan  $\lambda$ ; X-ışınlarının dalga boyunu,  $\beta$  ise yarı pik genişliğini ifade eder. Tane boyutlarının artması tane sınırlarının azalmasına neden olur. Bu nedenle kristalleşmenin iyi olmasını sağlayan parametrelerden biride tane boyutlarının artmasıdır (Cullity, 2001).

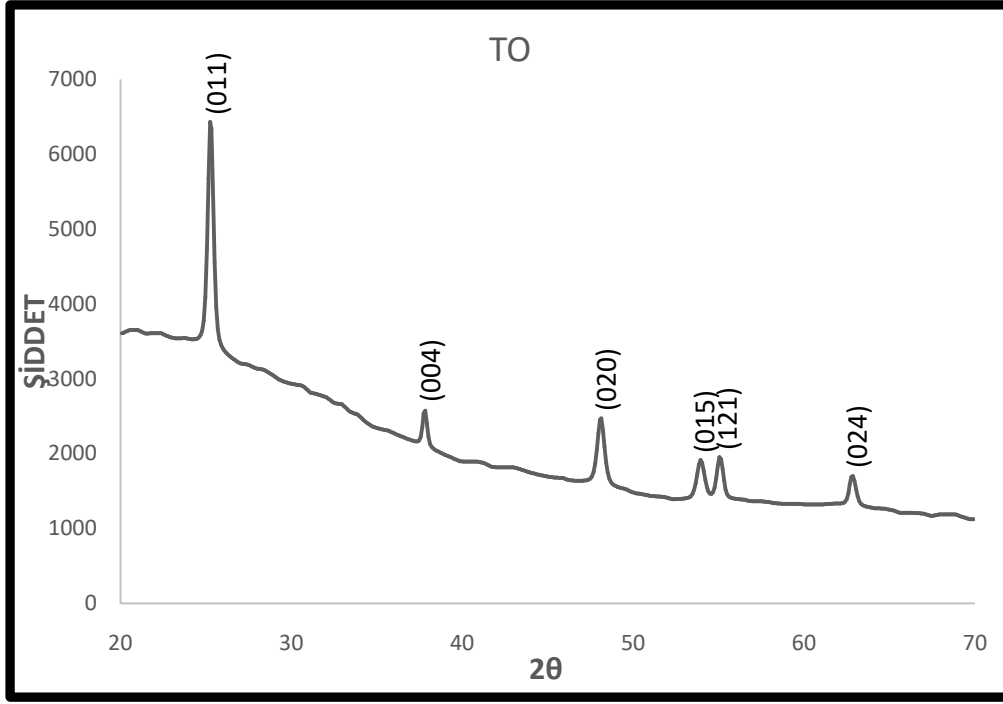
### 5.1.3. TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu

Üretilen ince filmler Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan PANALYTICAL Emprean X-ışını Kırınımı (XRD) cihazı kullanılarak yapısal karakterizasyonu incelenmiştir. Kullanılan cihazın resmi Şekil 5.2. de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Cihazı

XRD cihazı 45 kV voltaj ve 40mA akım uygulanarak çalıştırılmıştır. Tarama hızı 2 derece/dakika olarak seçilmiştir. Dalga boyu 1,5406 Å CuKα ışını kullanılmıştır. İnce film numuneleri  $20^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$  sınır değerleri aralığında incelenmiştir. XRD cihazı ile incelenen numunelerde tetragonal yapıda anataz TiO<sub>2</sub> için ICCD (International Centre for Diffraction Data) : 98-015-6838 ile karşılaştırılmıştır. TiO<sub>2</sub> ince filmlerine ait XRD analiz spektrumları Şekil 5.3. de gösterilmiştir.



**Şekil 5.3.** TiO<sub>2</sub> ince filmlerin XRD spektrumları

Katkısız TiO<sub>2</sub> ince film numunesinin XRD analiz spektrumunda görüldüğü gibi üretilen ince film polikristal yapıdadır. Spektrumda diğer piklerden en şiddetli pik hekzagonal TiO<sub>2</sub> yapısına ait (011) pikidir. Üretilen ince filmde sırasıyla (011), (004), (020), (015), (121) ve (024) şeklinde 6 adet pik gözlenmektedir.

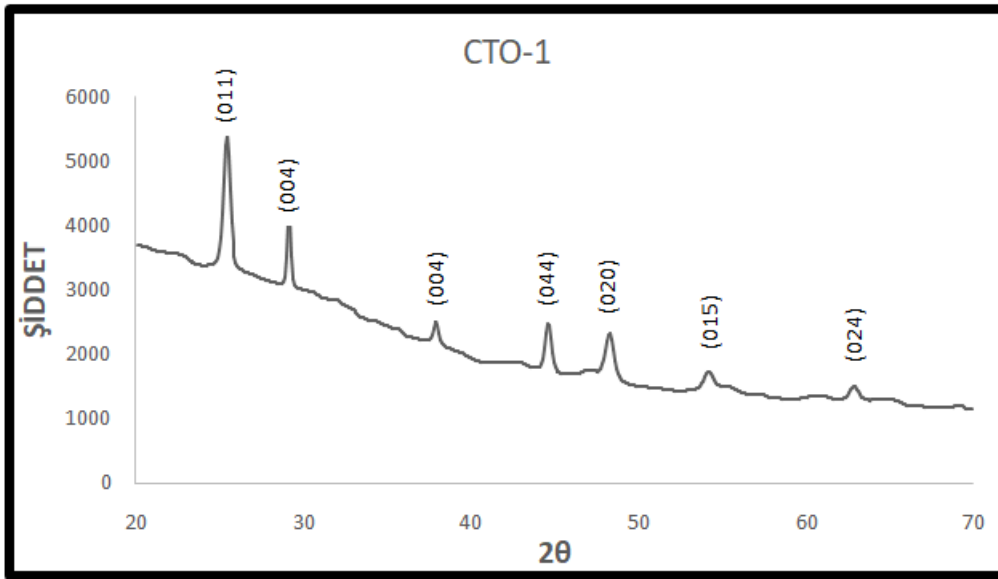
Tablo 5.1. de üretilen TiO<sub>2</sub> ince filminin XRD analiz spektrumundan elde edilen yarı pik genişlikleri (FWHM) ve Scherrer Formülü ile hesaplanan ortalama tane boyutu değerleri gösterilmiştir.

**Tablo 5.1.** TiO<sub>2</sub> İnce filminin pik bilgileri

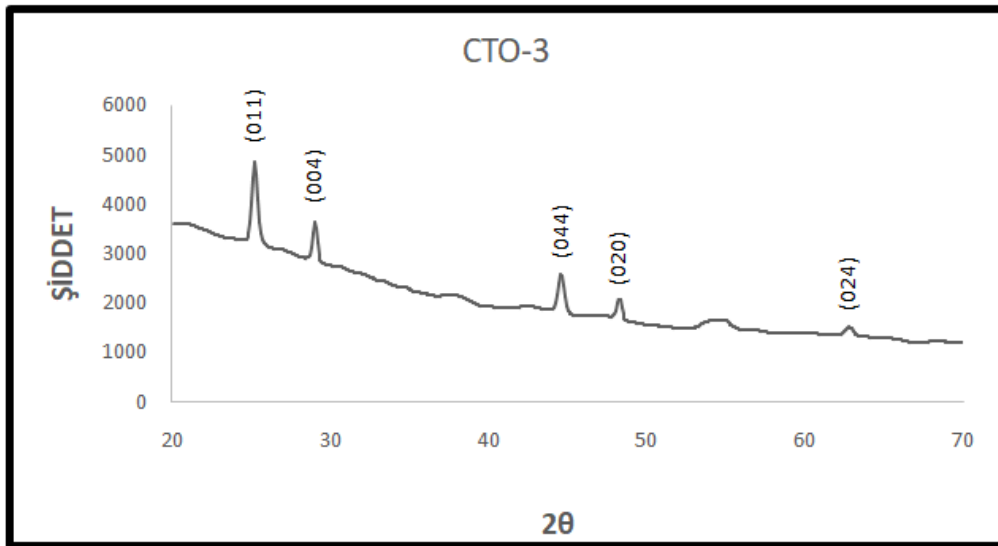
Seri	FWHM	D(nm)
TO	0,36	26

#### 5.1.4. Cu Katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu

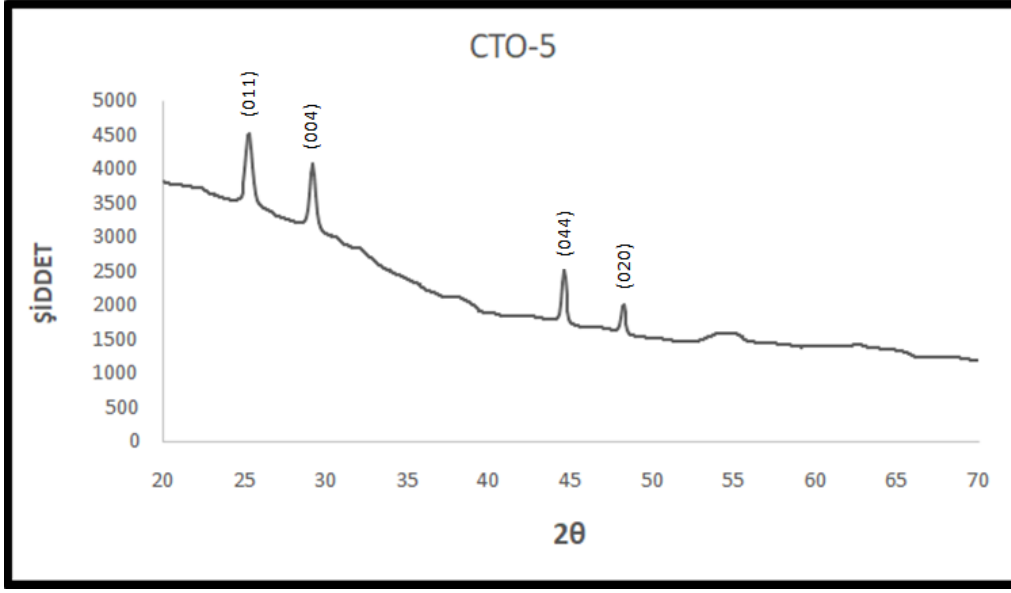
Farklı oranlarda Cu katkılanan TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin yapısal karakterizasyonunda katkısız TiO<sub>2</sub> için uygulanan XRD cihazı parametreleri değiştirilmeden kullanılmıştır. XRD analizi sonuçlarına göre bulunan yapılar tetragonal yapıda anataz TiO<sub>2</sub> için ICCD (International Centre for Diffraction Data) : 98 – 015-6838 ve kübik yapıda Cu<sub>2</sub>OTi<sub>4</sub> için ICCD (International Centre for Diffraction Data) : 98 – 002 -9061 ile karşılaştırılmıştır. CTO serisi olarak belirtilen ince filmlerin XRD analizlerine ait piklerini içeren spektrumlar Şekil 5.4., Şekil 5.5., Şekil 5.6. da gösterilmiştir. Şekil 5.7. de %1, %3 ve %5 Cu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmleri ile katkısız TiO<sub>2</sub> ince filminin XRD Analiz Spektrumlarının karşılaştırılması gösterilmiştir.



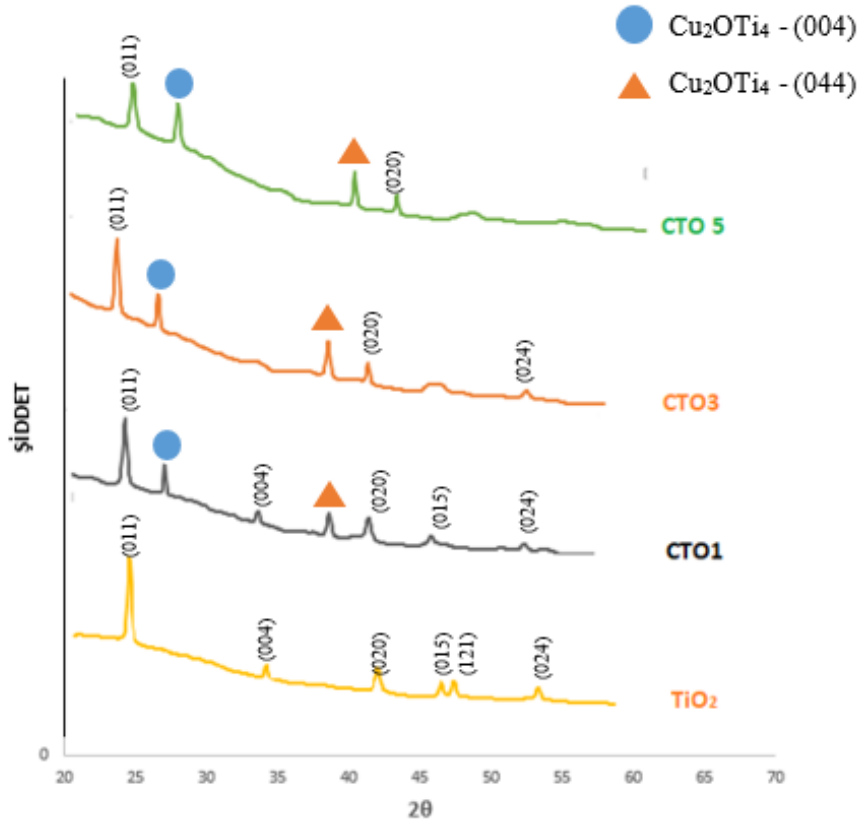
Şekil 5.4. CTO1 serisi ince filmlerin XRD spektrumu



Şekil 5.5. CTO3 serisi ince filmlerin XRD spektrum



Şekil 5.6. CTO5 serisi ince filmlerin XRD spektrumu



Şekil 5.7. %1, %3 ve %5 Cu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmleri ile katkısız TiO<sub>2</sub> ince filminin XRD Analiz Spektrumlarının karşılaştırılması

Üretilen ince film serilerinin XRD analiz spektrumları incelendiğinde tüm ince filmlerin polikristal yapıda olduğu görülmektedir. Katkısız TiO<sub>2</sub> ince filminin en şiddetli piki

hekzagonal TiO<sub>2</sub> yapısına ait (011) pikidir. Katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmde sırasıyla(011), (004), (020), (015), (121) ve (024) şeklinde 6 adet pik gözlenmektedir. %1 Cu katkılı CTO1 ince filmde TiO<sub>2</sub> filmine ait (121) piki kaybolmuştur. Ancak TiO<sub>2</sub> ye ait geri kalan 5 pik ile birlikte Cu'nun etkisine bağlı olarak kübik Cu<sub>2</sub>OTi<sub>4</sub> yapısına ait (004) ve (044) piklerinin oluştuğu gözlenmiştir. Katkı oranı arttırıldığında TiO<sub>2</sub> yapısına ait (004) ve (015) pikleri kaybolmuştur. Katkı oranının artmasına bağlı olarak CTO ince filmlerinin (004) ve (044) piklerinin şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. CTO ince filmleri TiO<sub>2</sub> yapısının (011) tercihli yönelimini değiştirmemiştir. Bu nedenle TiO<sub>2</sub> ince filmlerindeki %1, %3 ve %5 Cu katkılama oranları TiO<sub>2</sub> yapısının tercihli yönelimine etkisi bulunmamaktadır. Katkısız TiO<sub>2</sub> ile farklı oranlarda Cu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin karşılaştırmalı XRD analiz spektrumunda da görüldüğü üzere TiO<sub>2</sub> yapısına ait pik şiddetleri azalmaktadır. Bu da katkı oranının artmasına bağlı olarak kristalleşmenin azaldığını göstermektedir. Katkısız TiO<sub>2</sub> ile farklı oranlarda Cu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerine ait FWHM yarı pik genişlikleri ile tane boyutu değerleri Scherrer Formülü ile hesaplanarak Tablo 5.2. de gösterilmiştir.

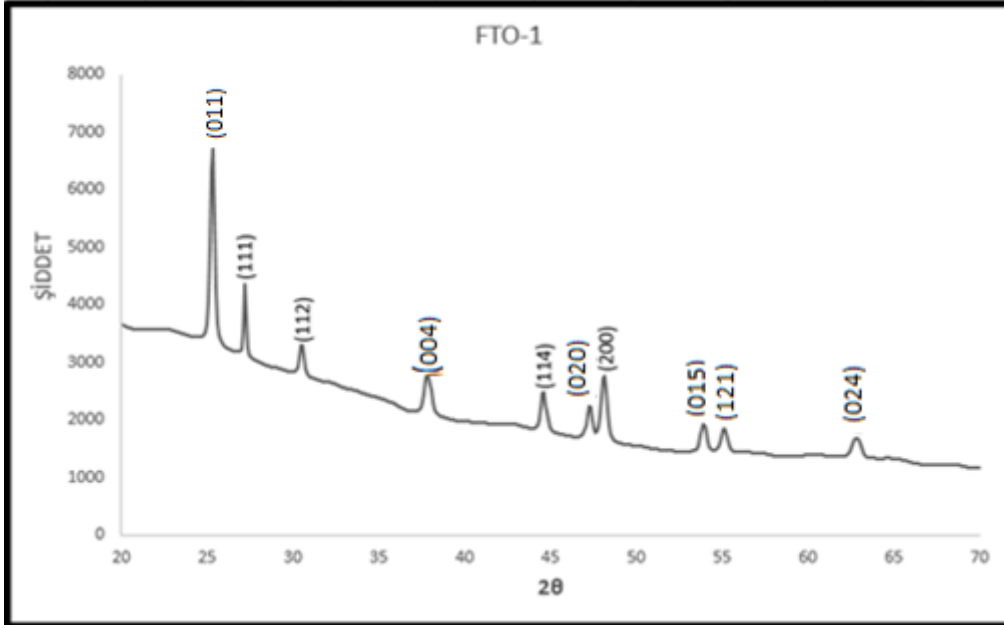
**Tablo 5.2.** Katkısız TiO<sub>2</sub> ile katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerine ait FWHM ve tane boyutu değerleri

Seri Adı	FWHM	D (nm)
TO	0,36	26
CTO1	0,45	21
CTO3	0,54	18
CTO5	0,54	18

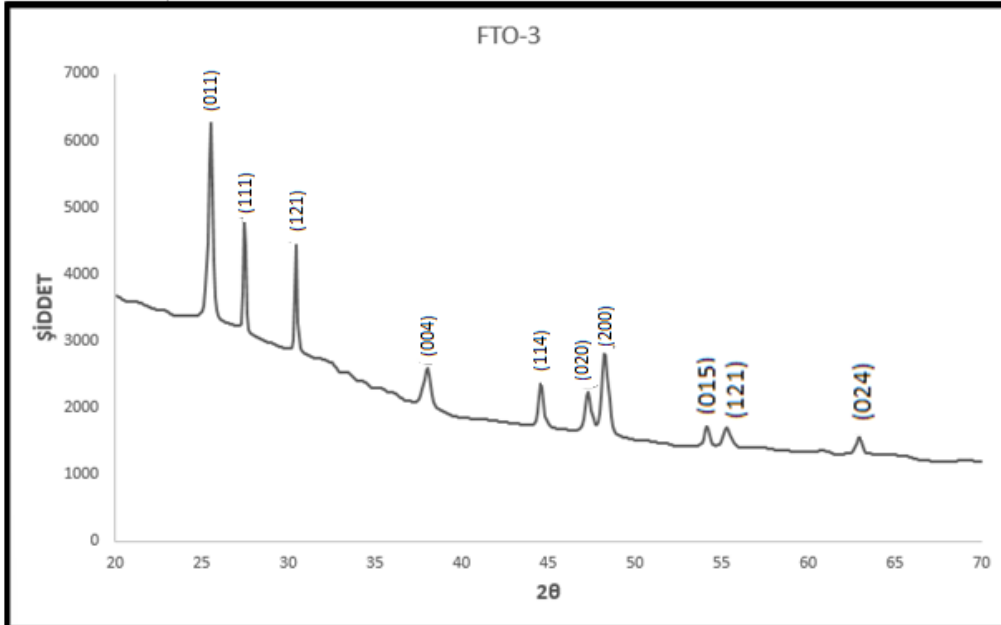
### 5.1.5. Fe Katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu

Farklı oranlarda Fe katkılanan TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin yapısal karakterizasyonunda katkısız TiO<sub>2</sub> için uygulanan XRD cihazı parametreleri değiştirilmeden kullanılmıştır. XRD analizi sonuçlarına göre bulunan yapılar tetragonal yapıda anatazTiO<sub>2</sub> için ICCD (International Centre for Diffraction Data) : 98 – 015 - 6838 ve ortorombik kristal yapıdaki Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ti için ICCD (International Centre for Diffraction Data) : 98 – 002 - 4134 ile karşılaştırılmıştır. FTO serisi olarak belirtilen ince filmlerin XRD analizlerine ait piklerini içeren spektrumlar Şekil 5.8., Şekil 5.9., Şekil 5.10. da gösterilmiştir. %1, %3 ve %5 Fe

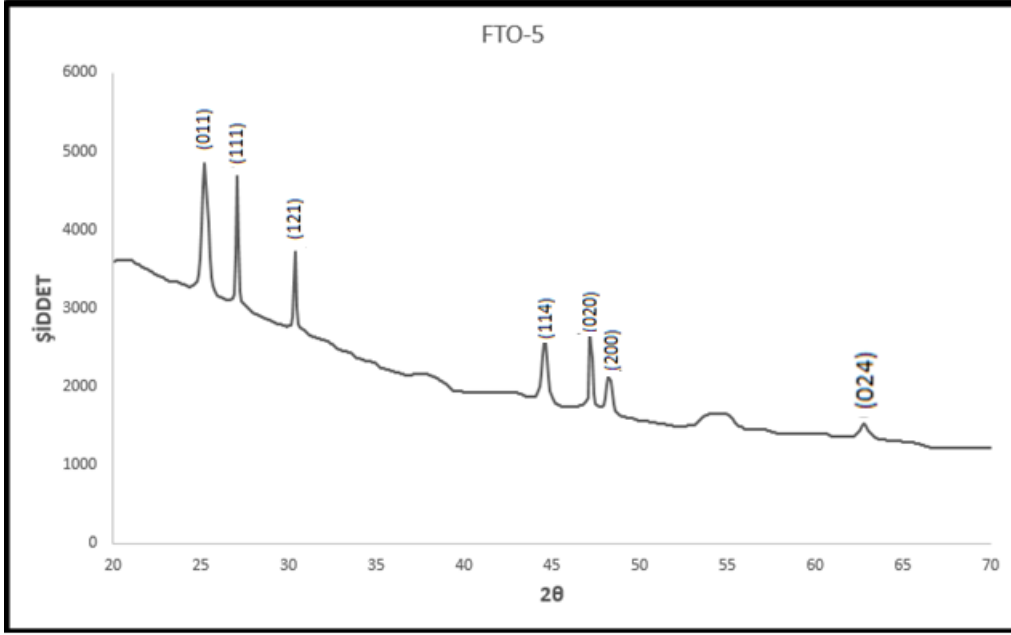
katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmleri ile katkısız TiO<sub>2</sub> ince filminin XRD Analiz Spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 5.11. de gösterilmiştir.



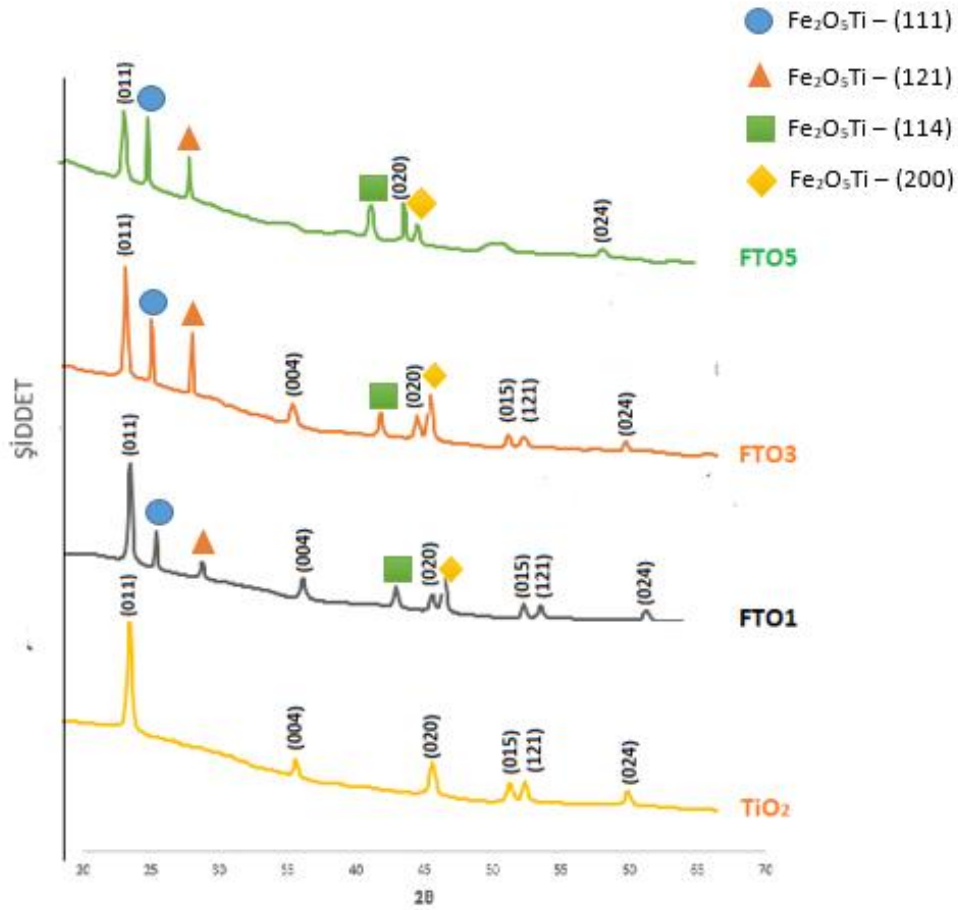
Şekil 5.8. FTO1 ince filmine ait XRD analizi spektrumu



Şekil 5.9. FTO3 ince filmine ait XRD analizi spektrum



Şekil 5.10. FTO5 ince filmine ait XRD analizi spektrumu



Şekil 5.11. %1, %3 ve %5 Fe katkılı  $\text{TiO}_2$  ince filmleri ile katkısız  $\text{TiO}_2$  ince filminin XRD Analiz Spektrumlarının karşılaştırılması

Üretilen ince film yapılarının XRD spektrumlarına göre ince filmlerin tümünün polikristal yapıda olduğu görülmektedir. Katkısız TiO<sub>2</sub> ince filminin en şiddetli piki hegzagonal TiO<sub>2</sub> yapısına ait (011) pikidir. Katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmde sırasıyla (011), (004), (020), (015), (121) ve (024) şeklinde 6 adet pik gözlenmektedir. %1 , %3 ve % 5 Fe katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerin XRD spektrumunda Fe katkısından dolayı ortorombik kristale sahip Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ti yapısına ait (111), (121), (114), (200) piklerinin oluştuğu gözlenmektedir. Katkı oranı %5 olduğunda TiO<sub>2</sub> yapısına ait spektrumda (004), (015) ve (121) pikleri kaybolmuştur. Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ti ince filminde bağlı olarak oluşan (111), (121), (114), (200) pikleri katkı oranının artmasına bağlı pik şiddetlerinde artış gözlenmiştir. FTO ince filmleri TiO<sub>2</sub> yapısının (011) tercihli yöneliminde değişime neden olmamıştır. Katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin karşılaştırmalı XRD analiz spektrumunda da görüldüğü üzere TiO<sub>2</sub> yapısına ait pik şiddetlerinin %5 Fe katkılı ince filmde gözle görülür şekilde azalmaktadır. Bu da katkı oranının artmasına bağlı olarak kristalleşme oranını azaldığını ifade etmektedir. Katkısız ve farklı oranlarda Fe katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerine ait FWHM yarı pik genişlikleri ile tane boyutu değerleri Scherrer Formülü ile hesaplanarak Tablo 5.3. de gösterilmiştir.

**Tablo 5.3.** Katkısız ve Fe katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerine ait FWHM ve tane boyutu değerleri

Seri	FWHM	D (nm)
TO	0,36	26
FTO1	0,27	36
FTO3	0,18	54
FTO5	0,18	54

## 5.2. İnce Filmlerin Yüzeysel Karakterizasyonu

### 5.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

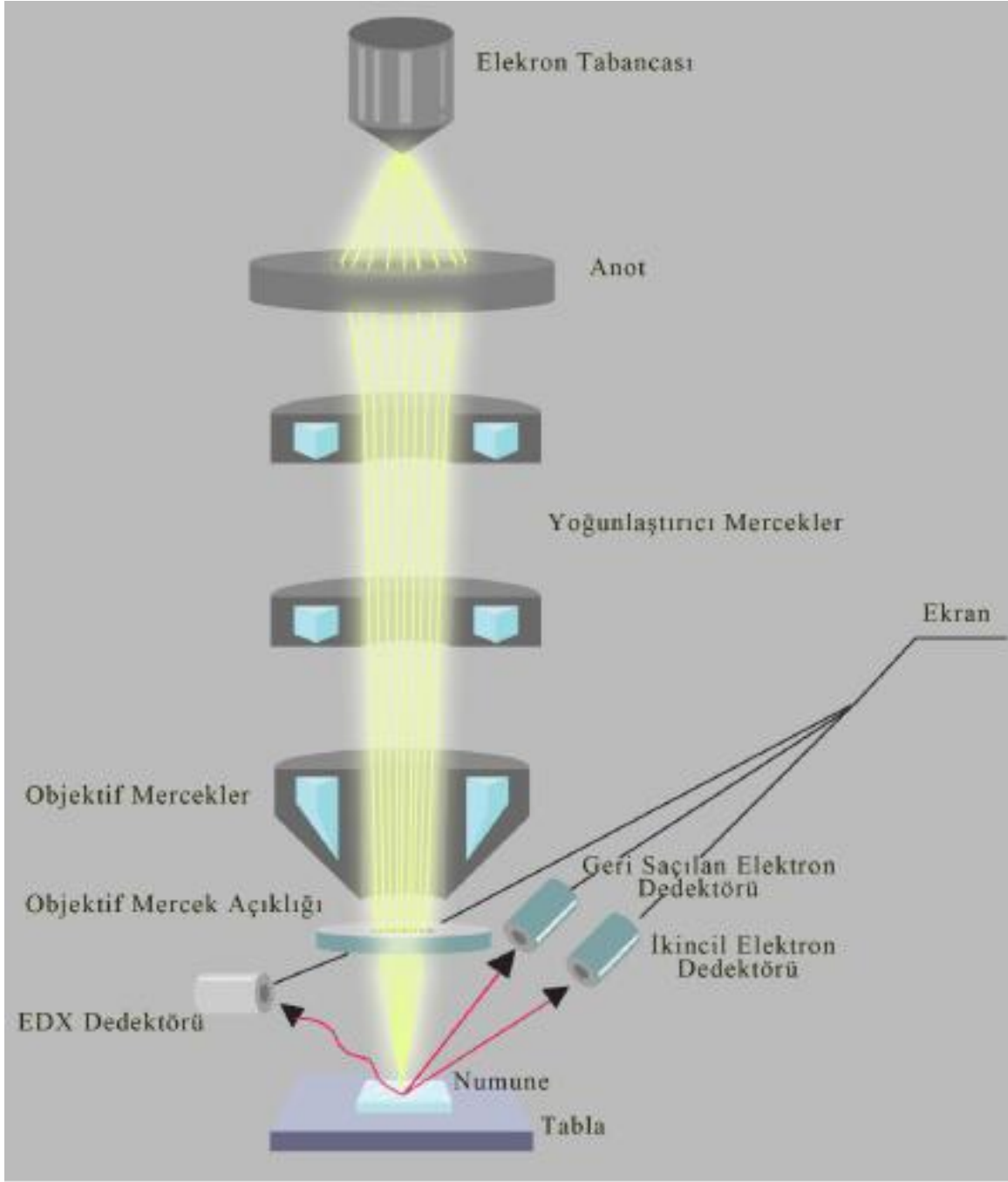
Yüzey Karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar malzemelerin şekil, doku ve yapısını analiz etme amacıyla yapılır. Optik mikroskoplar yüzey analizi yapmak amacıyla kullanılamazlar. Çünkü nano ölçekteki malzemelerin yüzey yapısının görüntülenmesinde ışığın gerekli netliği sağlayacak dalga boyu sınırlıdır. Taramalı elektron mikroskobunda

kullanılan elektronların dalga boyu optik mikroskoplarda kullanılan ışığın dalga boyundan oldukça kısadır (Gözükızıl, 2020).

Taramalı elektron mikroskobu yüzeyleri yüksek çözünürlükte görüntülemek amacıyla kullanılır. Görüntülemeye kullanılan elektronlar vakum ortamında üretilir. Vakum ortamında bulunan ve odaklama amacıyla kullanılan manyetik optik sistemi sayesinde elektron demeti ince bir huzme haline getirilir. SEM de elde edilen görüntüler vakum ortamında oluşturulan elektron huzmesinin incelenecek numune ile etkileşime girmesi esnasında oluşan ışımalar ve numune yüzeyinden yansıyan elektronların tespitine dayanır (Keskenler, 2012).

SEM üç bölümden oluşmaktadır. Optik kolon bölgesinde elektron tabancasından çıkan elektron demeti yüksek gerilim altında anot levhadan numuneye doğru hızlandırılır. İncelenecek malzemeye doğru hızlandırılan elektronlar manyetik odaklama sistemi ile toplanarak elektron huzmesini inceltir ve tarama bobinleri ile elektron huzmesini istenilen biçimde malzemenin yüzeyine doğru yönlendirir. Morfolojik incelemeye tabi tutulacak malzeme optik kolon altında yer alan numune haznesine yerleştirilir. Optik kolon ve malzemenin yerleştirildiği bölme  $10^{-14}$ Pa civarında vakum uygulanır. Görüntüleme bölümünde yer alan sensörler elektron huzmesinin malzeme ile etkileşime girmesi ile ortaya çıkan elektronları ve ışımları biriktirir. Oluşan sinyallerin çoğaltıldığı ve malzemenin yüzeyini elektron huzmesi ile görüntü ekranını eş güdümlü tarayan manyetik bobinler yer alır (Polat, 2009).

Taramalı elektron mikroskobunda termoiyonik yayıcı ve alan yayıcıları elektron kaynağı olarak kullanılan elektron tabancalarındaki yayıcı kaynaklarıdır. Termoiyonik yayıcı sistem elektron tabancasında yer alan filamentten geçirilen elektrik akımı filamentin ısıtarak elektron kopartmasıyla çalışır. Alan yayıcılarında ise elektron üretimi için filamentin ısıtılmasına ihtiyaç yoktur. Oluşturulan elektronlar elektrik alan içerisinde hızlandırılarak incelenecek malzeme üzerine gönderilir. Emisyon tabancasının kullanıldığı SEM'e Alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) denir (Temel, 2015).



**Şekil 5.12** Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)'in Çalışma Şematiği

**Kaynak:** (Gözükızıl, 2020)

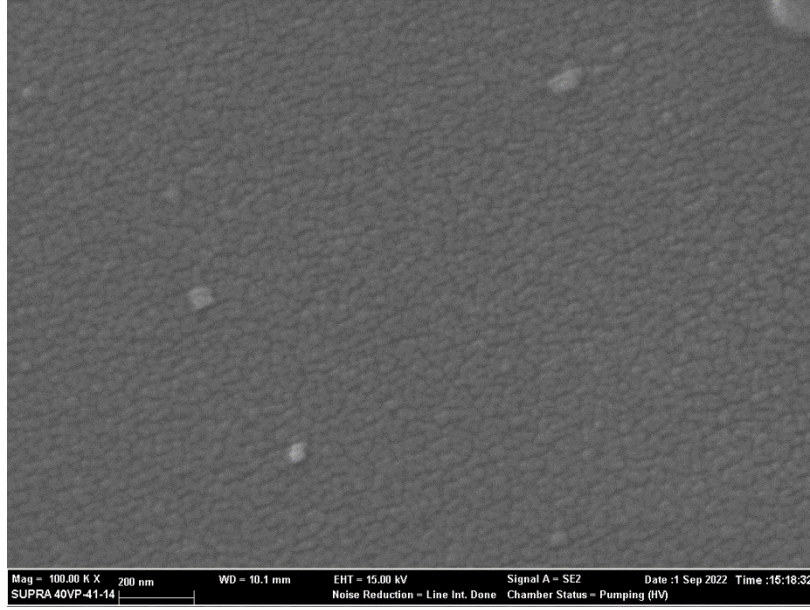
### 5.2.2. TiO<sub>2</sub> İnce Filminin Yüzeysel Karakterizasyonu

Üretilen TiO<sub>2</sub> ince filminin morfolojik karakterizasyonu Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Yüzeysel karakterizasyonunda ZEISS Supra 40VP Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)'den alınan görüntüler kullanılmıştır. Yüzeysel karakterizasyonunda kullanılan cihazın resmi Şekil 5.13. de gösterilmiştir.

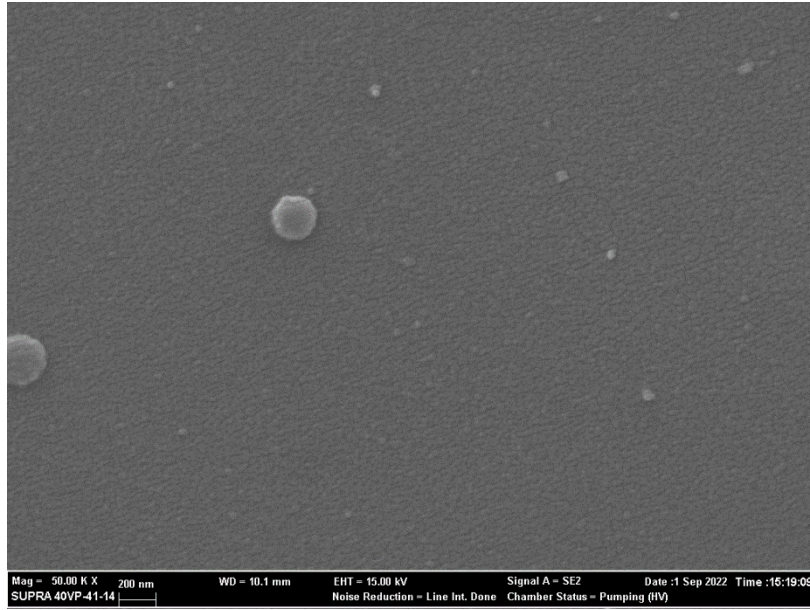


**Şekil 5.13.** Yüzeysel Karakterizasyonunda Kullanılan Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)

Üretilen TiO<sub>2</sub> ince filminin 50kx ve 100kx büyütme FESEM görüntüleri Şekil 5.14. ve Şekil 5.15. de gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, yapının nano boyutta taneciklerden oluştuğu, tane boyutlarının yaklaşık 30 nm civarında olduğu anlaşılmaktadır. Bu tane boyutu değerleri XRD analizlerinde hesaplanan değerler ile uyum içerisindedir. Ayrıca TiO<sub>2</sub> yapısının altlık üzerine homojen bir şekilde oluştuğu, arada boşlukların, safsızlıkların ve topaklanmaların bulunmadığı görülmektedir.



**Şekil 5.14.** TiO<sub>2</sub> ince filminin 50kx büyütmeli FESEM görüntüsü

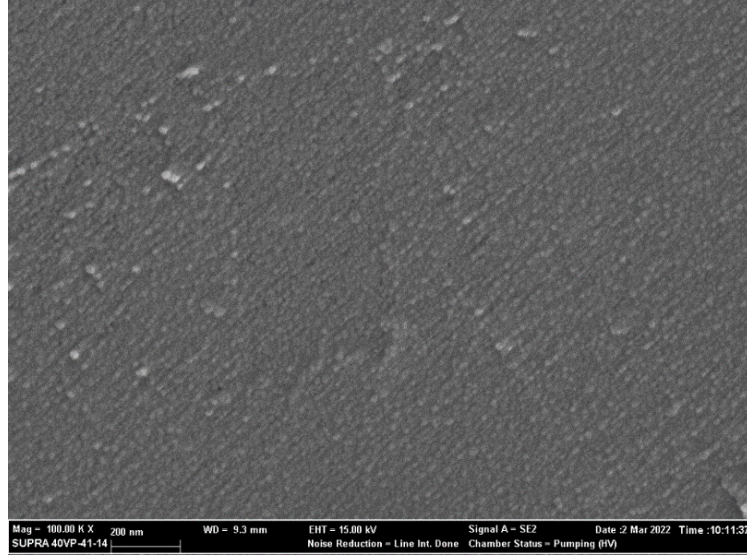


**Şekil 5.15.** TiO<sub>2</sub> ince filminin 100kx büyütmeli FESEM görüntüsü

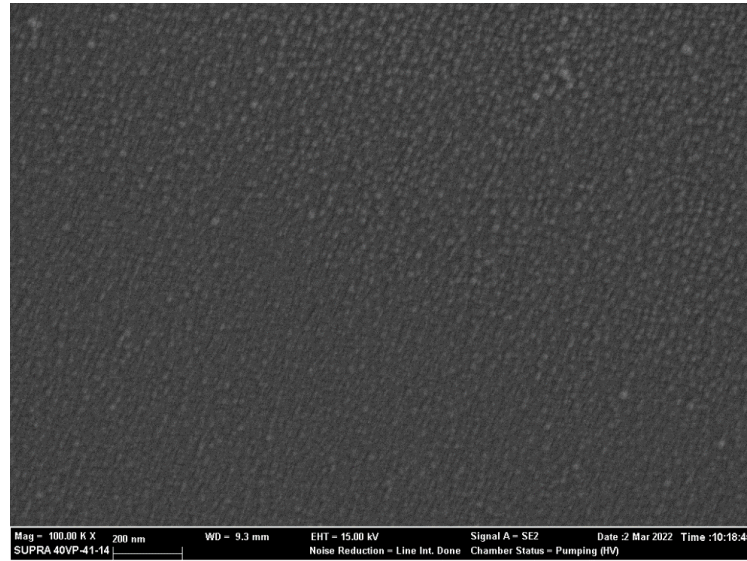
### **5.2.3. Cu Katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Yüzeysel Karakterizasyonu**

Farklı oranlarda Cu katkılanarak üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin yüzey karakterizasyonu için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Yüzey karakterizasyonunda ZEISS Supra 40VP Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)'den alınan görüntüler kullanılmıştır. Katkılı ince film serilerinin 100kx FESEM görüntüleri Şekil 5.16., Şekil 5.17. ve Şekil 5.18. de gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde katkılamanın etkisiyle tane boyutu değerlerinin küçüldüğü, katkılamanın artması ile birlikte de değerlerin daha da düştüğü görülmektedir. Bu sonuç da XRD analizi ile

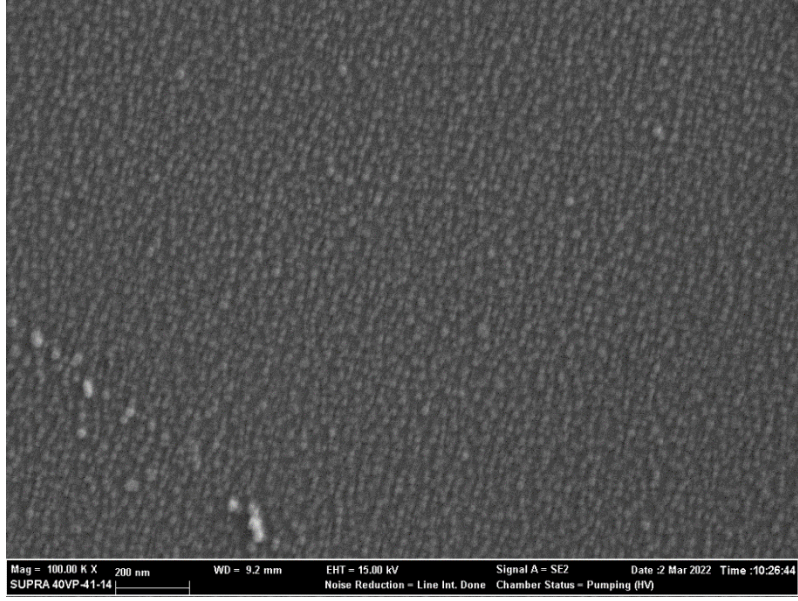
elde edilen değerler ile uyum içerisindedir. Ayrıca katkılamanın etkisi ile yapıda safsızlıklar ortaya çıkmaya başlamıştır. Katkılamanın arttırılması ile nano tanecikler topaklanma eğilimine girmiştir.



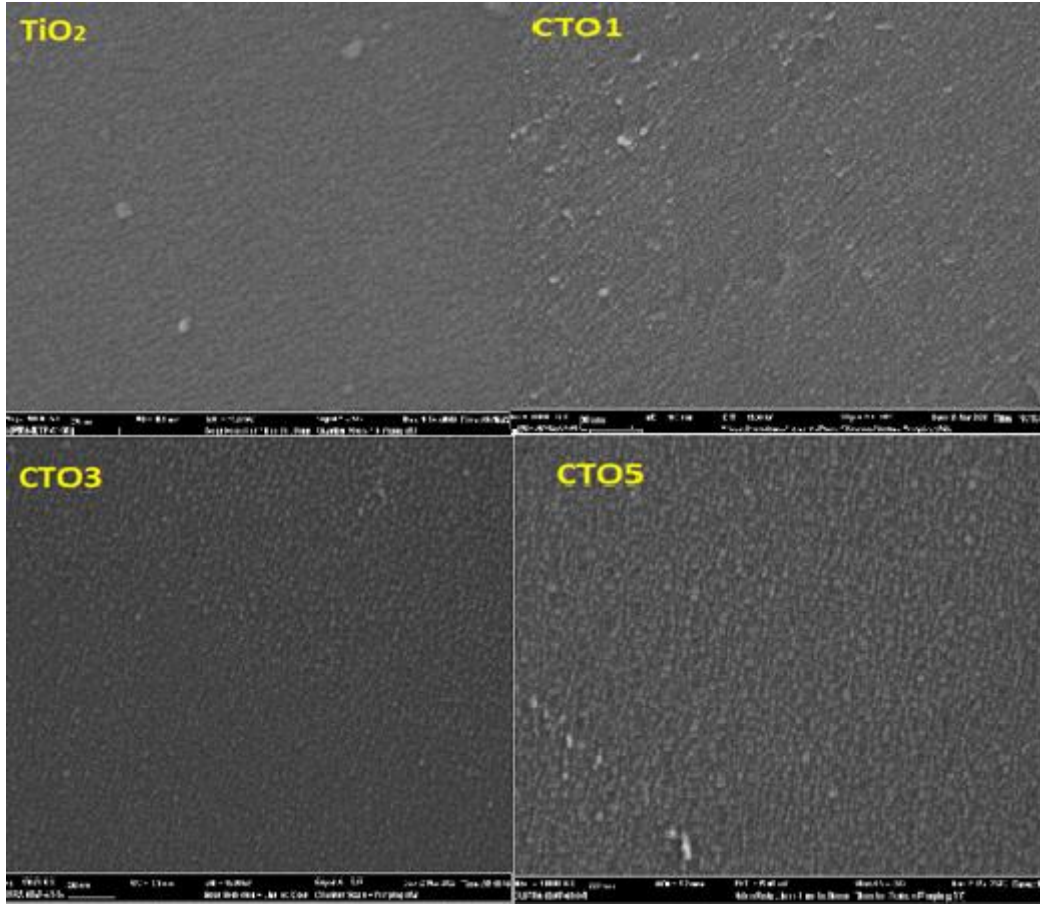
**şekil 5.16.** CTO1 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü



**şekil 5.17.** CTO3 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü



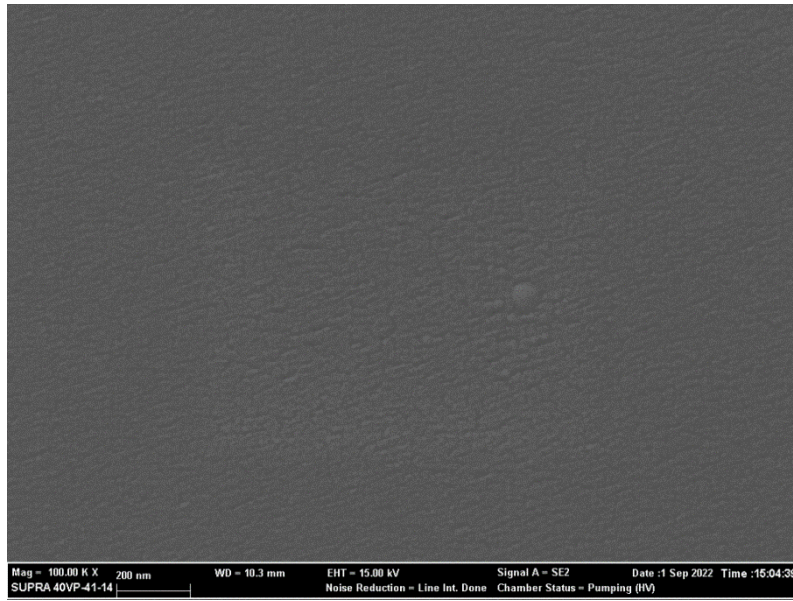
Şekil 5.18. CTO5 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü



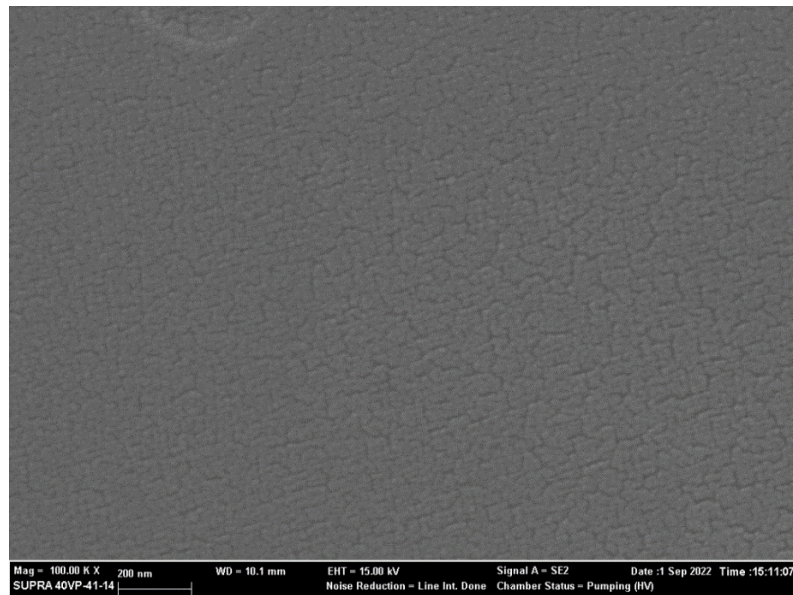
Şekil 5.19. Katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin karşılaştırmalı 100kx FESEM görüntüsü

#### 5.2.4. Fe Katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Yüzeysel Karakterizasyonu

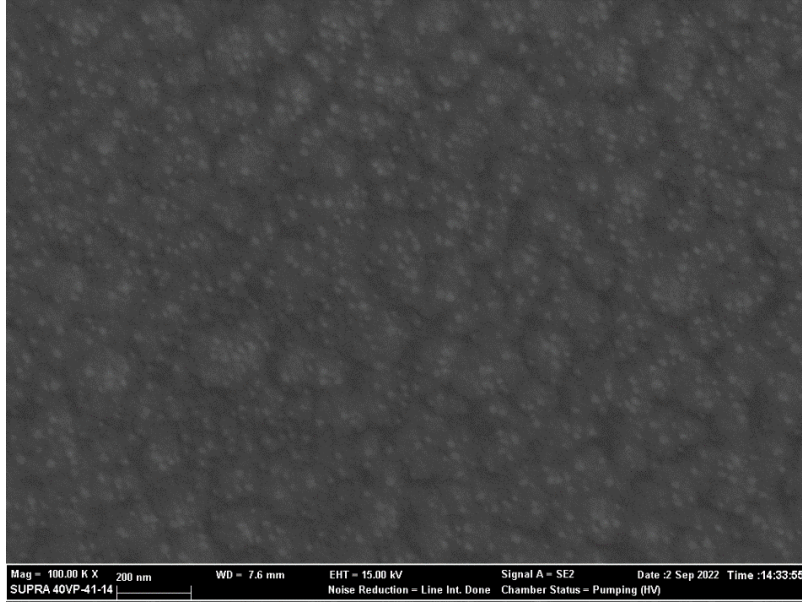
%1, %3 ve %5 oranlarında Fe katkılanarak üretilen TiO<sub>2</sub> ince film serilerinin yüzey karakterizasyonu için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Yüzey karakterizasyonunda ZEISS Supra 40VP Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)'den alınan görüntüler kullanılmıştır. Katkılı ince film serilerinin 100kx FESEM görüntüleri Şekil 5.20., Şekil 5.21. ve Şekil 5.22. de gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde nano boyuttaki taneciklerin tane boyutu değerlerinin katkılamanın etkisi ile arttığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç XRD analizi ile elde edilen değerler ile uyum içerisindedir. Yüzey yapısı oldukça homojen olan FTO1 ve FTO3 numunelerinin aksine katkılamanın en çok olduğu (%5) FTO5 numunesinde tanelerin topaklandığı görülmektedir.



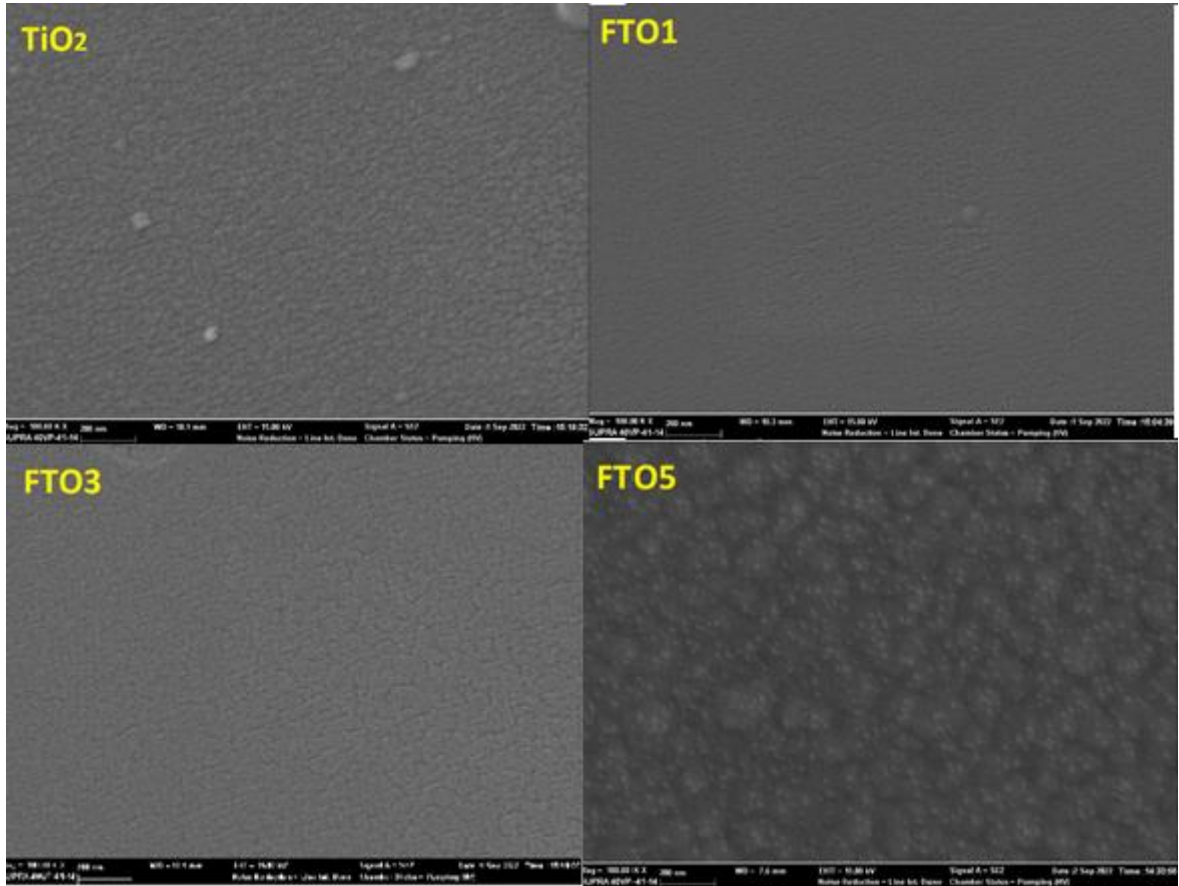
Şekil 5.20. FTO1 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü



Şekil 5.21. FTO3 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü



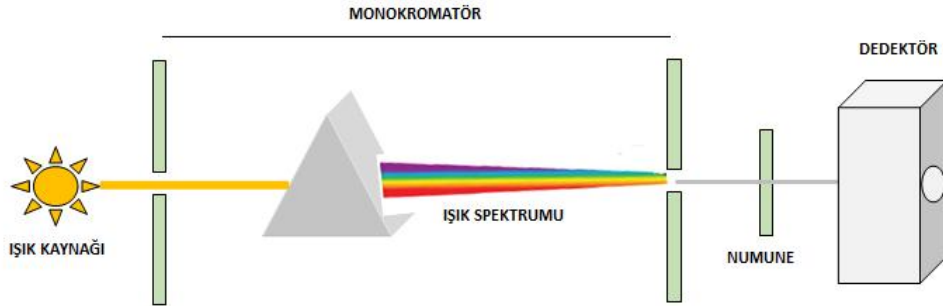
Şekil 5.22. FTO5 ince filminin 100kx FESEM görüntüsü



Şekil 5.23. Katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin karşılaştırmalı 100kx FESEM görüntüsü

### 5.3. İnce Filmlerin Optik Karakterizasyonu

Ultraviyole (UV) ışınları, elektromanyetik dalga spektrumunda 10 - 400nm aralığındaki dalga boyuna sahip olan UV bölgesi ışınlarıdır. Yarı iletkenlerin optik özelliklerinin ışığa göre hassasiyetlerinin olması optoelektronik çalışmalarda önemli bir yere sahiptir (Aslan, 2022). Yarı iletken malzemelerin optik özelliklerinin analizinde UV – VİS Spektrometresi yaygın olarak kullanılmaktadır. UV spektrometresi ışık kaynağı, frekans seçici algılayıcılar ve optik sinyal kaydedici ile algılayıcıda elektrik sinyaline çeviren kısımdan oluşur. UV spektrometresinde farklı türde ışık kaynakları kullanılır. Bunlar ksenon ark lamba, tungsten yapıllı lamba, hidrojen ve döteryum lamba kaynakları olabilir. Çok renkli (polikromatik) ışığı tek renge döndüren monokromatör kısım prizma ya da optik ağ parçalarıdır. Çok renkli ışıktan ayrıştırılan tek renkli ışık numune üzerine düşürülür. Analiz edilecek malzemenin gelen fotonu absorblayabilmesi malzemenin yasak enerji aralığı ile gelen fotonun enerjisinden büyük olması durumunda oluşur. Aksi durumda foton malzeme ile etkileşime girmeden doğrudan geçer. Malzemedan geçen soğurulma miktarını ölçme amacıyla geçen ışık demetinin şiddeti UV ve görünür bölge algılayıcıları tarafından ölçülür (Babür, 2012). Ultraviyole ve görünür bölge (UV-VİS) soğurma spektropisinin esas amacı numuneye gönderilen ışık hüzmesinin numune yüzeyinden geçtikten sonra ya da yüzeyden yansdıktan sonraki şiddetini ölçmeye dayanır. Ölçüm sonucunda numuneye gelen ışığın şiddetinde azalma varsa soğurmanın yani yüzey tarafından emilimin arttığı sonucuna varılır (Mut, 2022).



Şekil 5.24. UV-vis spektrometresinin çalışma sisteminin modellenmesi

**Kaynak:** (Kılıç, 2022)

İnce film yapılarının yasak enerji aralığını bulmak için Tauc metodu kullanılabilir (Tauc, 1974).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.4)$$

Bağıntısında yer alan  $h$  planck sabitidir.  $\alpha$  soğurma katsayısını ifade ederken  $\nu$  ise gelen fotonun frekansıdır.  $E_g$  numunenin yasak enerji bant aralığını ifade ederken  $A$  ise bir

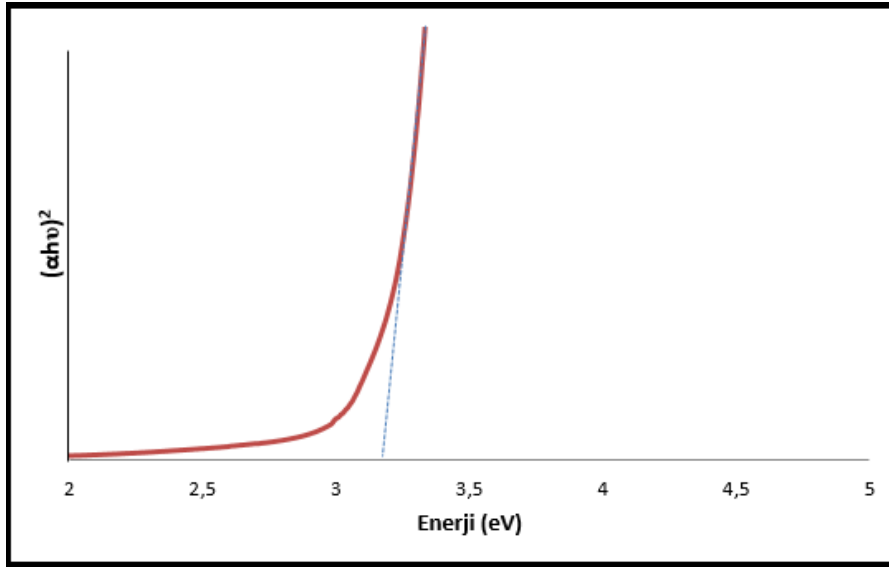
sabittir. Doğrudan izinli geçişlerde  $n = \frac{1}{2}$  değeri alınması gerekir. Bahsedilen denklemde  $h\nu$  değişiminin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin değişimine etkisini gösteren grafik çizildiğinde oluşan grafiğin lineer kısmının eğiminin  $h\nu$  eksenini kestiği nokta ince filmlerin yasak enerji aralığını verir (Aslan, 2022). Bu metotada Tauc metodu denir.

### 5.3.1. TiO<sub>2</sub> İnce Filminin Optik Karakterizasyonu

Oluşturulan TiO<sub>2</sub> ince filmlerin optik karakterizasyonu Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Optik karakterizasyonda PERKIN ELMER LAMBDA 25 cihazı kullanılmıştır. Kullanılan UV- VIS cihazı Şekil 5.25. de gösterilmiştir. Ölçümler 300nm ile 1100nm arasında değişen dalga boylu fotonlar ile yapılmıştır.



Şekil 5.25. UV-VIS Optik spektrometre cihazı

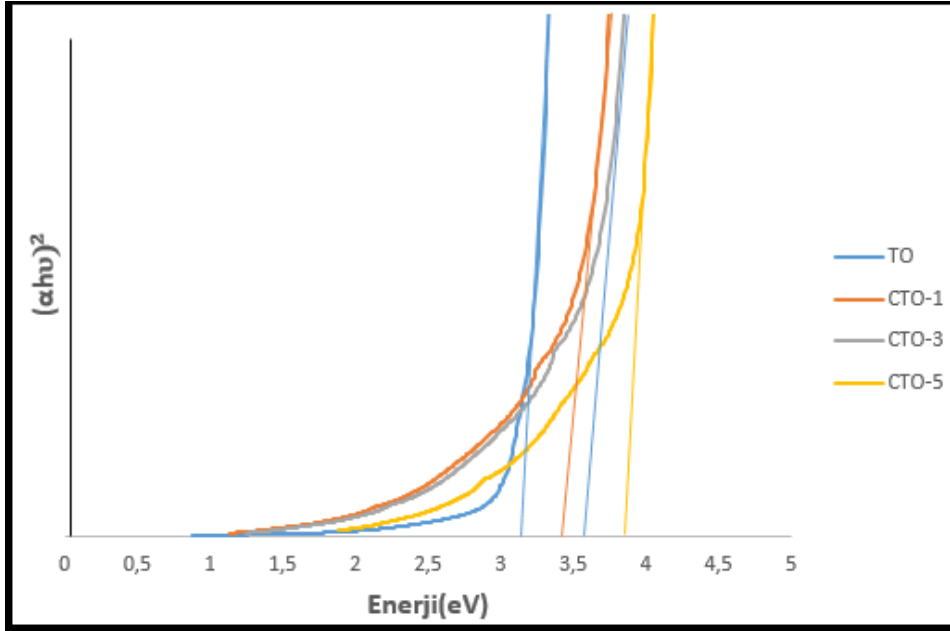


Şekil 5.26. TiO<sub>2</sub> ince filminin yasak enerji aralığı grafiği

TiO<sub>2</sub> ince filminin Şekil 5.26. da gösterilen  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  değişim grafiğine göre katkısız TiO<sub>2</sub> ince filminin yasak enerji bant aralığı 3,16 eV olarak hesaplanmıştır.

### 5.3.2. Cu katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filminin Optik Karakterizasyonu

Farklı oranlarda katkılı CTO ince film serilerinin yasak enerji aralığı UV-VIS spektrometresi ile elde edilen soğurma spektrumlarından yararlanılarak hesaplanmıştır. CTO ince film serilerinin yasak enerji aralıklarının hesaplanması için  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  değişim grafiklerine Tauc yöntemi uygulanmıştır. Şekil 5.27. de CTO serilerine ait  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  değişim grafikleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Grafiklerin lineer kısımlarına çizilen teğetlerin enerji eksenine dokunduğu noktalar ince filmlerin yasak enerji aralığını belirtmektedir. CTO serilerine ait yasak enerji aralıkları Tablo 5.4. de gösterilmiştir.



Şekil 5.27. Cu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin karşılaştırmalı yasak enerji aralığı grafiği

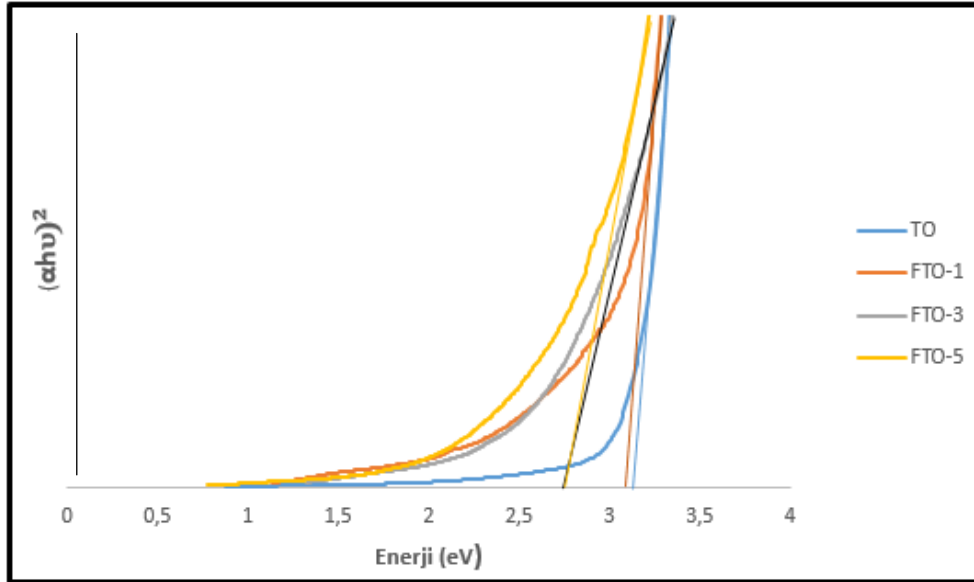
Tablo 5.4. Cu katkılı TiO<sub>2</sub> serilerinin yasak enerji aralığı aralıkları

Seri Adları	Yasak Enerji Bant Genişliği (eV)
TiO <sub>2</sub>	3,16
CTO1	3,68
CTO3	3,69
CTO5	3,86

Katkısız  $\text{TiO}_2$  ince filminin yasak enerji aralığı 3,16 eV iken %1,%3 ve %5 oranlarında Cu katkılama ile elde edilen CTO serilerinin yasak enerji aralığı literatürde yer alan Cu katkılı  $\text{TiO}_2$  ince filmlerin yasak enerji aralıklarına uygun şekilde arttığı gözlenmiştir.

### 5.3.3. Fe katkılı $\text{TiO}_2$ İnce Filminin Optik Karakterizasyonu

%1, %3 ve %5 oranlarında Fe katkılama ile elde edilen FTO ince film serilerinin yasak enerji aralığı UV-VIS spektrometresi ile elde edilen soğurma spektrumlarından yararlanılarak hesaplanmıştır. CTO ince film serilerinin yasak enerji aralıklarının hesaplanması için  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  değişim grafiklerine Tauc yöntemi uygulanmıştır. Şekil 5.28. de CTO serilerine ait  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  değişim grafikleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Grafiklerin lineer kısımlarına çizilen teğetlerin enerji eksenine dokunduğu noktalar ince filmlerin yasak enerji aralığını belirtmektedir. CTO serilerine ait yasak enerji aralıkları Tablo 5.5. de gösterilmiştir.



Şekil 5.28. Fe katkılı  $\text{TiO}_2$  ince filmlerinin karşılaştırmalı yasak enerji aralığı grafiği

Tablo 5.5. Fe katkılı  $\text{TiO}_2$  serilerinin yasak enerji aralığı aralıkları

Seri Adları	Yasak Enerji Bant Genişliği (eV)
$\text{TiO}_2$	3,16
FTO1	3,10
FTO3	2,77
FTO5	2,76

Katkısız  $\text{TiO}_2$  ince filminin yasak enerji aralığı 3,16 eV iken %1, %3 ve %5 oranlarında Fe katkılama ile elde edilen FTO serilerinin yasak enerji aralığı literatürde yer alan Fe katkılı  $\text{TiO}_2$  ince filmlerin yasak enerji aralıklarına uygun şekilde azaldığı gözlenmiştir.

## 5.SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Yapılan çalışmada TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin katkılı ve katkısız olarak üretilme aşamasında sol-gel manyetik döndürme ile kaplama yöntemi literatüre kazandırılmıştır. TiO<sub>2</sub> ince filmlerinde Fe ve Cu farklı oranlarda katkılanarak katkı oranının etkisini incelemek üzere ince filmler üretilmiştir. Fe ve Cu katkılama oranlarının TiO<sub>2</sub> yapısında oluşturduğu yapısal, yüzeysel ve optik özelliklere ne derece etki ettiği X ışını kırınımı (XRD) yöntemi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) ile UV-Vis Spektroskopisinden elde edilen sonuçlar analiz edilerek incelenmiştir.

Katkısız TiO<sub>2</sub> ince film numunesinin XRD analiz spektrumunda görüldüğü gibi üretilen ince film polikristal yapıdadır. Spektrumda diğer piklerden en şiddetli pik hegzagonal TiO<sub>2</sub> yapısına ait (011) pikidir. Üretilen ince filmde sırasıyla (011), (004), (020), (015), (121) ve (024) şeklinde 6 adet pik gözlenmektedir.

%1, %3 ve %5 Cu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin XRD analiz spektrumları incelendiğinde tüm ince filmlerin polikristal yapıda olduğu görülmektedir. %1 Cu katkılı CTO1 ince filminde TiO<sub>2</sub> filmine ait (121) piki kaybolmuştur. Ancak TiO<sub>2</sub> ye ait geri kalan 5 pik ile birlikte Cu'nun etkisine bağlı olarak kübik Cu<sub>2</sub>OTi<sub>4</sub> yapısına ait (004) ve (044) piklerinin oluştuğu gözlenmiştir. Katkı oranı arttırıldığında TiO<sub>2</sub> yapısına ait (004) ve (015) pikleri kaybolmuştur. Katkı oranının artmasına bağlı olarak CTO ince filmlerinin (004) ve (044) piklerinin şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. CTO ince filmleri TiO<sub>2</sub> yapısının (011) tercihli yönelimini değiştirmemiştir. Bu nedenle TiO<sub>2</sub> ince filmlerindeki %1, %3 ve %5 Cu katkılama oranları TiO<sub>2</sub> yapısının tercihli yönelimine etkisi bulunmamaktadır. Katkı oranının artmasına bağlı olarak kristalleşmenin azaldığını göstermektedir. Tane boyutu değerlerinin katkılama oranının artmasına bağlı olarak azalması kristalleşmenin azaldığını doğrular niteliktedir.

%1, %3 ve %5 Fe katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin yapılarının XRD spektrumlarına göre ince filmlerin tümünün polikristal yapıda olduğu görülmektedir. Fe katlı TiO<sub>2</sub> ince filmlerin XRD spektrumunda Fe katkısından dolayı ortorombik kristale sahip Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ti yapısına ait pikler oluşmuştur. Katkı oranının %5 oranına kadar arttırılması TiO<sub>2</sub> ince filminin tercihli yönelimini değiştirmemiştir. Ancak katkılama ile TiO<sub>2</sub> filminin pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Katkı oranının artmasına bağlı olarak kristalleşme azalmıştır.

Üretilen TiO<sub>2</sub> ince filminin 50kx ve 100kx büyütme FESEM görüntüleri incelendiğinde yapının nano boyutta taneciklerden oluştuğu, tane boyutlarının yaklaşık 30 nm civarında olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen veriler XRD sonuçları ile uyum içerisindedir.

%1, %3 ve %5 oranlarında Cu katkılanarak üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin yüzey karakterizasyonu için FESEM görüntüleri incelendiğinde katkılamanın etkisiyle tane boyutu değerlerinin küçüldüğü, katkılamanın artması ile birlikte de değerlerin daha da düştüğü görülmektedir. Bu sonuç da XRD analizi ile elde edilen değerler ile uyum içerisindedir. Ayrıca katkılamanın etkisi ile yapıda safsızlıklar ortaya çıkmaya başlamıştır. Katkılamanın artırılması ile nano tanecikler topaklanma eğilimine girmiştir.

%1, %3 ve %5 oranlarında Fe katkılanarak üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin yüzey karakterizasyonu için FESEM görüntüleri incelendiğinde nano boyuttaki taneciklerin tane boyutu değerlerinin katkılamanın etkisi ile arttığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç XRD analizi ile elde edilen değerler ile uyum içerisindedir. %1 ve %3 Fe katkılı ince filmlerin yüzey yapısı oldukça homojen durumda iken %5 Fe katkılı ince filmlerde topaklanmanın meydana geldiği görülmüştür.

TiO<sub>2</sub> ince filminin şekil 30 da gösterilen  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  değişim grafiğine göre katkısız TiO<sub>2</sub> ince filminin yasak enerji bant aralığı 3,16 eV olarak hesaplanmıştır. %1, %3 ve %5 oranlarında Cu katkılanarak üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla 3,68 eV, 3,69 eV ve 3,86 eV olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar katkılamanın artması ile yasak enerji aralığında artışın meydana geldiğini göstermektedir.

1,%3 ve %5 oranlarında Fe katkılama ile elde edilen FTO ince filmlerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla 3,10 eV, 2,77 eV ve 2,76 eV olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar katkılamanın artması ile yasak enerji aralığında azalmanın meydana geldiğini göstermektedir.

İncelemeler sonucunda; literatüre yeni kazandırdığımız ince film üretim yöntemi ile yapılan katkılama sonucunda TiO<sub>2</sub> ince filminin niteliğinde kontrollü olarak değiştirilebileceği anlaşılmıştır.

Sonuç olarak fotovoltaiik uygulamalarda TiO<sub>2</sub> ince filminin farklı oranlarda sol-gel yöntemi ile Cu ve Fe katkılanması sonucunda elde edilen ince filmlerin yapısal, yüzeysel ve optik özelliklerinin kontrollü bir şekilde değiştirilebilmesi istenilen nitelikte fotovoltaiik hücrelerin üretiminde kullanılabilir.

## KAYNAKÇA

- Akman, E.** (2020). Bakır katkılı TiO<sub>2</sub> Fotoanotların Boya Duyarlı Güneş Pilleri Performansı Üzerindeki Etkisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (18), 129-135.
- Aslan, E.** (2022). *ZnO ve Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> İnce Film Tabanlı Fotosensör Ayrıt Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Doktora Tezi). Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Şanlıurfa.
- Aytuğ, C.** (2020). *Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ve Doktor Blade kaplama tekniği ile üretilen CuInSe<sub>2</sub> ince filmlerin özelliklerinin araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Denizli.
- Babür, G.** (2012) *Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Bor Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Tokat.
- Bezir, N. Ç., Evcin, A., & Oktay, A.** (2014). Bor Katkılı TiO<sub>2</sub> Nanofiberlerin Üretim ve Karakterizasyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 307-310.
- Bezir, N., Evcin, A., & Oktay, A.** (2014). Seryum Katkılı TiO<sub>2</sub> Nanofiberlerin Üretim ve Karakterizasyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 311-313.
- Bilankohi, S. M., & Ebrahimzadeh, M.** (2016). Titanyum Dioksit Nano Ölçek İnce Filmlerin Üretimi ve Yapısal Özellikleri. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 44(3), 349-354.
- Blakemore, J.S.** (1985). *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Callister, W.D.** (2007). *Materials Science And Engineering-An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Can, N.** (2017). *Kimyasal Banyo Yöntemi İle Farklı Sıcaklıklarda Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Tozlarının Üretimi Ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Hatay.

**Ceylan, O., Kaşıkçı Özen, M., Bezir, N. Ç. & Evcin, A.** (2021). Comparison of Surface Properties of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped TiO<sub>2</sub> and Non-Doped Thin Films with Sol-Gel Method. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (22), 226-229.

**Coşkun, B.** (2020). İki Bileşenli Metal Oksit Yarı iletkenlerin Üretimi ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 32(1), 295-301.

**Cullity, B.D., Stock S.R.** (2001). *Elements Of X-Ray Diffraction*, Pearson Prentice Hall, New Jersey, USA.

**Çalgül, U., Orhan, A., Barlas, Z., & Darcan, N.** (2021). Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Hazırlanan Ca katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Optik ve Morfolojik Özellikleri. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 33(1), 315-327.

**Çavuşoğlu, H.** (2019). Gümüş Katkılı Bakır(II) Oksit İnce Filmlerin Yüzey Aktif Madde Yardımıyla SILAR Metoduyla Büyütülmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 412-419.

**Dugan, S.** (2019). *CdO/p-Si Heteroeklem Fotodetektörlerin Üretimi ve Elektriksel Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Kırklareli.

**Eren, O.** (2006). *Alüminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*. (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.

**Ersundu, A. E.** (2017). Sol-jel Yöntemi ile Sentezlenen Bor ve/veya Azot Katkılı TiO<sub>2</sub> Toz ve İnce Filmlerin Görünür ve Mor Ötesi Işık Altında Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 227-238.

**Gözükızıl, F.** (2020). *Katkılı Metal Oksit İnce Filmlerin Üretimi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bilecik.

**Grosso, G. & Parravicini, G.P.** (2013). *Solid State Physics: Second Edition*. Elsevier Inc.

**Hasançebi, Ö.** (2006). *Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

- Kara, F.** (2020). *Fe Katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Üretimi ve Optik Özellikleri*. (Yüksek Lisans Tezi). Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Kırklareli.
- Karabat, M. F. & Arsel, İ.** (2015). Al/CuO/p-Si/Al Diyot Yapısının Elektriksel Özellikleri. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 5(1), 40-53 .
- Keskenler, E.F.** (2012). *Sol-Jel Yöntemiyle Büyütülen ZnO İnce Filmlerinin Optik, Yapısal Ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Erzurum.
- Kılıç, S.** (2022). *ZnO İnce Film Yapılarının Darbeli Lazer Biriktirme Yöntemi ile Lazer Darbe Sayısına ve Tavlama Sıcaklığına Bağlı Olarak Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Kızıldaş, H.** (2020). Bor Katkılı TiO<sub>2</sub>NanotüpFotokatalizörlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. *Erzincan University Journal of Science and Technology*,13(3), 962-971.
- Kittel, C.** (1996). *Katıhal Fiziğine Giriş*. (Çev.) Bekir Karaoğlu, Bilgi Tek Yayınları, İstanbul.
- Mut, M.** (2022). *ALD Yöntemi ile Üretilen Zno İnce Filmlerinin Mikroyapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Palalı, E.** (2005). *Sol-jel yöntemiyle indiyum kalay oksit (ITO) ince film üretimi*. (Yüksek Lisans Tezi). Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Şanlıurfa.
- Polat, E. G.** (2009). *Sol-Jel Yöntemi ile Bakır ve Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Üretilmesi, Optik ve Mikroyapısal Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Gebze.
- Sever, S.** (2011). *İkili Ametal Katkılı Görülür Işık Duyarlı TiO<sub>2</sub> Fotokatalizörlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Fotokatalitik Aktivitesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Şenadim Tüzemen, E.** (2007). *ZnO İnce Filmlerinin Eldesive Aygıt Üretimi İçin Parametrelerinin Optimizasyonu*.(Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Fizik Anabilim Dalı, Adana.

**Tekin, T., Tekin, D., & Kızıldaş, H.** (2016). TiO<sub>2</sub> ve AgS Katkılı TiO<sub>2</sub>Nanotüp Fotokatalizörlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31(ÖS2), 181-186.

**Temel, S.** (2015). *MgO)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> İnce Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Eskişehir.

**Türkten, N. & Uyguner Demirel, C. S.** (2020). Photocatalytic Activity Of In-Situ Fe-Doped TiO<sub>2</sub> For Natural Organic Matter Removal. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(3), 664-670.

**Yıldırım, N.** (2009). *Bakır Oksit/Titanyum Dioksit Heteroeklem Yapıların Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

**Taktakoğlu, R.** (2016). *Elektrokimyasal Yöntemle ZnO İnce Film Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana.

**Tauc, J.** (1974). *Amorphous And Liquid Semiconductors*, Plenum.

**Tezel, N. S., Tezel, F. M., & Kariper, A.** (2022). Daldırma Metodu ile Üretilen TiO İnce Filmlerin Derişime Bağlı Elektriksel, Optik ve Yapısal Analizi. *International Journal of Engineering Research and Development*, 14(2), 590-603.