

Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Hazırlanan Ca katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Optik ve Morfolojik Özellikleri

Uğur ÇALIGÜLÜ¹, Ayhan ORHAN¹, Zafer BARLAS², Nida DARCAN¹

¹Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 23000, ELAZIĞ

²Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54187, SAKARYA

*¹ucaligulu@firat.edu.tr, ¹ayorhan@firat.edu.tr, ²barlas@sakarya.edu.tr, ¹n.darcand@gmail.com

(Geliş/Received: 28/12/2020;

Kabul/Accepted: 29/01/2021)

Öz: Bu çalışmada, TiO₂ esaslı ince filmler %1, %3, %5 ve %10 Ca eklenerek hazırlanmış ve numuneler sol jel döndürerek kaplama yöntemiyle üretilmiştir. Numuneler üretilirken, 1000 rpm'lik bir dönme hızı ve 30 saniyelik bir dönme süresi kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Üretilen filmlerin UV-VIS spektroskopisi ile geçirgenlik, soğurma ve yansımaya grafikleri çizilmiş ve optik bant aralığı hesaplanmıştır. En düşük yasak enerji aralığına sahip numunenin katkısız TiO₂ (3.59 eV) olduğu görülmüştür. Numunelerin yasak enerji aralığı %1, 3, 5 ve 10 oranlarında Ca katkısı için sırasıyla 3.68, 3.76, 3.74 ve 3.77 olarak hesaplanmıştır. Numunelere ait geçirgenlik grafikleri incelenmiş ve geçirgenlik değerlerinin %70 ile %90 arasında olduğu tespit edilmiştir. Soğurma grafiği incelendiğinde ise numunelerin yüksek şeffaflığa sahip olmasından dolayı görünür bölgedeki ortalama soğurmanın yaklaşık %0,75 ile %4,5 aralığında olduğu görülmüştür. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) kullanılarak üretilen filmlerin iki boyutlu ve üç boyutlu görüntüleri analiz edilmiştir. AFM analizleri incelendiğinde nano boyutta tanelerin olduğu görülmüştür. Sol-jel yöntemiyle üretilen ince filmlerin yüzey özellikleri, yansımaya, geçirgenlik ve soğurma eğrileri incelenmiş ve yapılan bu incelemeler sonunda, ince filmlerin Ca katkı oranına bağlı olarak yüzey morfolojisinin ve optik özelliklerinin değiştiği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Nanomalzemeler, İnce Film, Sol Jel-Döndürerek Kaplama, TiO₂, Ca.

Optical and Morphological Properties of Ca Doped TiO₂ Thin Films Prepared by Spin Coating Method

Abstract: In this study, TiO₂ based thin films were prepared by adding 1%, 3%, 5% and 10% Ca and samples were produced by sol gel spin coating method. While the samples were being produced, coating was carried out using a rotation speed of 1000 rpm and a rotation time of 30 seconds. The coating process was repeated 3 times. Transmittance, absorption and reflection graphs of films were drawn by UV-VIS spectroscopy and optical band gap was calculated. The sample with the lowest forbidden energy range was found to have undoped TiO₂ (3.59 eV). The forbidden energy range of the samples was calculated as 3.68, 3.76, 3.74 and 3.77 for Ca contribution at 1, 3, 5 and 10%, respectively. The permeability graphs of the samples were examined and it was determined that the permeability values were between 70% and 90%. When the absorption graph was examined, it was seen that the average absorption in the visible region was in the range of approximately 0.75% to 4.5% due to the high transparency of the samples. Two-dimensional and three-dimensional images of films produced using Atomic Force Microscope (AFM) were analyzed. When the AFM analyzes were examined, it was seen that there were nano-sized grains. Surface properties, reflection, permeability and absorption curves of thin films produced by sol-gel method were examined and at the end of these investigations, it was determined that the surface morphology and optical properties of thin films changed depending on the Ca additive ratio.

Key words: Nanomaterials, Thin Film, Sol Gel-Spin Coating, TiO₂, Ca.

1. Giriş

Günümüzün en yeni ve en popüler teknolojilerinden biri olan nanoteknoloji kendini fizik, kimya, tıp, genetik, elektronik, metalurji ve malzeme bilimi gibi birçok alanda göstermektedir. Metalurji ve malzeme mühendisliği alanında ise kendini, yeni ve üstün özelliklere sahip nano boyutta metal, metal oksit, seramik, polimer ve kompozit malzemelerin üretimi, karakterizasyonu ve süreç tasarımı şeklinde göstermektedir. Nanoteknoloji ile ve su

* Sorumlu yazar: ucaligulu@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ ORCID0000-0003-4862-7219, ²ORCID0000-0002-7648-2566, ³ORCID0000-0003-3341-259X, ⁴ORCID 0000-0002-7648-2566.

geçirmeyen, leke tutmayan, daha hafif ve daha üstün özellikli malzemeler üretilmektedir ve her alanda öne çıkan nanomalzemeler çalışmalarımıza başlarken ilham kaynağı olmuştur.

Titanyum dioksit (TiO₂), mor ötesi ışık (UV) ile uyarıldığında yüksek oksidasyonu, yüksek verimliliği ve nispeten maliyetin düşük olması gibi avantajları sebebiyle optik ve morfolojik uygulamalar için en uygun yarı iletkenlerdir. TiO₂ ince filmler tozlara göre sahip oldukları avantajları sebebiyle tozlar ile üretilen malzemelerin önüne geçmektedir [1]. Pratik uygulamalar için TiO₂'in fotoaktivitesinin geliştirilmesi gerekmektedir. Fotoaktiviteyi arttırmak için kullanılan yöntemlerden bir tanesi TiO₂'in geçiş metalleri veya soy metaller ile katkılandırılmasıdır [2]. Bu özelliklerinden dolayı elektronik devre elemanı ve termokromik devre elemanı olarak elektronik devrelerde, güneş pillerinde ve optik devrelerde yansıma önleyici kaplamalar (antireflective-AR), koruyucu kaplamalar, gaz sensörlerinde farklı optiksel özelliklere sahip filmler olarak uygulama ve araştırmalarda yer almaktadır. Yüksek bir dielektrik sabite sahip olmasından dolayı alan etkili transistor (MISFET) uygulamaları için de iyi bir adaydır [3].

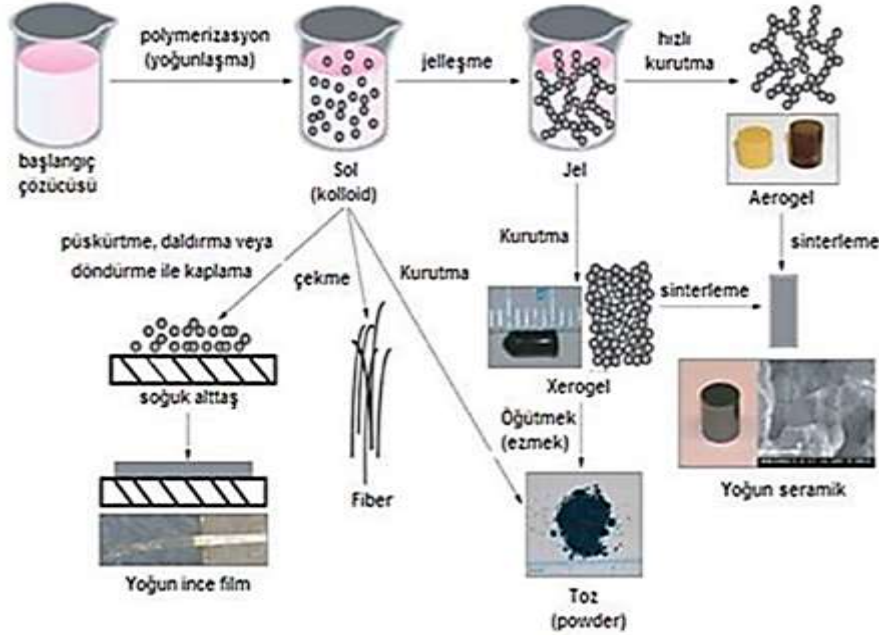
Günümüzde ince film kaplama yöntemi olarak kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal banyo, elektrokimyasal yöntem ve sol-jel yöntemi gibi birçok yöntem ortaya çıkmıştır. Ekonomik, kolay ve hızlı üretilebilmesi, üretilen filmlerin homojen dağılım göstermesi, hızlı olması, çok katlı uygulamalar için uygun olması, parametrelerinin kontrol edilebilmesi ve endüstriyel amaçlarla üretimin uygulanabilirliği gibi etmenler göz önünde bulundurulduğunda, döndürerek kaplama yönteminin uygun bir yöntem olduğu söylenebilir. Nitekim TiO₂ ince film üretme sürecinde verimli bir yöntem olup birçok araştırmacı tarafından yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [4]. Dilek Şura Özden Dinç (2018) yaptığı çalışmada; Mikro uzunlukta, nano boyutta yarıçapa sahip titanyum nanoçubuklar, buhar fazında eğik açı biriktirme yöntemi ile silisyum levha üzerine sabit parametrelerle, homojen bir boy dağılımı gösterecek şekilde biriktirilerek üretilmiştir. Yüzey morfolojisini belirleyen en temel parametre buhar biriktirme açısı olarak tespit edilmiştir. 5° buhar birikim açısı değerinde, eğik nanoçubuk yapılar belli bir yönde yönelmiş (anizotropik) olarak elde edilmiş ve yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliği bakımından bu açı ile biriktirilme yapılmasına karar verilmiştir [5]. Semih Çulhaoğlu (2015) yaptığı çalışmada; sol jel yöntemi ile B ve N katkılandırılmış ince filmler üreterek fotokatalitik aktivitesini incelemiştir [1]. Nida Katı (2019) çalışmasında, sol jel yöntemi ile ince filmler hazırlayarak bu filmlerin optik ve morfolojik özelliklerini incelemiştir [6]. Mustafa İlhan (2019) yaptığı çalışmada; CdO katkılı TiO₂ ince filmleri sol jel döndürerek kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Cd içerikli Ti_{1-x}O₂Cd_xO numunesinin nanoboyutta tanelerin olduğu ve CdO'nun katkı oranı arttıkça daha yüksek yüzey pürüzsüzlüğüne sahip olduğunu göstermiştir. TiO₂ yüzeyine katılan CdO'nun kısmen TiO₂ oyuklarını kapladığını göstermiştir. Enerji dağılım X-ışınları spektrometre (EDX) incelenmiş ve başka herhangi bir yapıya rastlanmadığı ve üretilen filmlerin atomik olarak literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [7]. M. Streckova (2018) vd yaptıkları çalışmada; Ti substrat üzerinde biyo uyumlu kaplamalar olarak kalsiyum fosfat (CP) ve magnezyum kalsiyum fosfat (MgCP) liflerinin hazırlanması için iğnesiz döndürerek kaplama yöntemini kullanmışlardır. Ti alt taşlarının kalsine edilmesinin, büyüyen rutil mikropartiküllerin morfolojisini küreselden iğneye benzer bir morfolojiye önemli ölçüde değiştirdiğini keşfetmişlerdir [8]. Limny Esther Perez-Jimenez vd (2019) yaptıkları çalışmada, platin nanopartikülleri içeren titanyum oksit filmlerinin optoelektronik özelliklerinin geliştirilmesini incelemiştir [9]. Mojtaba Biglar (2017) vd yaptıkları çalışmada; baryum titanat mikroyapısını incelemiştir. Çok katmanlı aktüatörün etkin özelliklerini belirlemede, malzemenin yanı sıra arabirimin pozisyonunun da önemli bir rol oynadığı bulmuşlardır [10]. Monika Singh (2017) vd yaptıkları çalışmada; perovskit baryum titanat ince filminin sentezi ve karakterizasyonu ve LPG sensörü olarak uygulanmasını incelemiştir [11]. Nisha D. Patel (2016) vd yaptıkları çalışmada; nanokompozit baryum stronsiyum titanatın yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemiştir [12]. K.V. Divya Lakshmi (2018) vd yaptıkları çalışmada; Sol-jel yöntemi ile sentezlenen gözenekli Mn ve S ortak katkılı TiO₂ nano materyalin fotokatalitik ve antibakteriyel aktivitesini incelemiştir [13].

Yapılan çalışmada; kalsiyum (Ca) katkılı titanyum dioksit (TiO₂) ince filmler, sol jel döndürerek kaplama metodu kullanılarak üretilmiştir. Hazırlanan Ca katkılı TiO₂ ince filmlerin, Ca katkı oranının bağlı olarak morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Farklı oranlarda katkı yaparak TiO₂'nin mikroyapı parametrelerinin kontrol edilebileceği sonucuna varılmıştır.

2. Malzeme ve Metot

Bu çalışmada saf kaplama elde edilmesi, süreçlerin kolayca kontrol edilebilmesi gibi birçok avantajından dolayı sol-jel tekniği kullanıldı. Homojen çözeltiler hazırlanarak cam altlıklar üzerine eş şartlar ile kaplandı. Saf titanyum dioksit çözeltisi içerisine katılan farklı molar oranlarındaki Ca çözeltilerinin üretilen filmlerin morfolojik özelliklerini hangi ölçüde değiştirdiği araştırıldı. Ca katkılandırılmış TiO₂ esaslı ince filmler bu çalışmada başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve döndürerek kaplama tekniği ile cam altlıkların yüzeyinde homojen

bir fiber ağı tabakası oluşturulmuştur. Katkı oranındaki artışa bağlı olarak TiO₂ mikroyapı parametreleri kontrol edilebileceği düşünüldü. Bu sebeple mikroyapı özelliklerindeki değişimlerin farklı hacimlerde yapılan katkılama işleminin bir sonucu olduğu kabul edildi (Şekil 1).



Şekil 1. İnce Filmlere Ait Sol-Jel Kaplama İşlem Aşamaları [14].

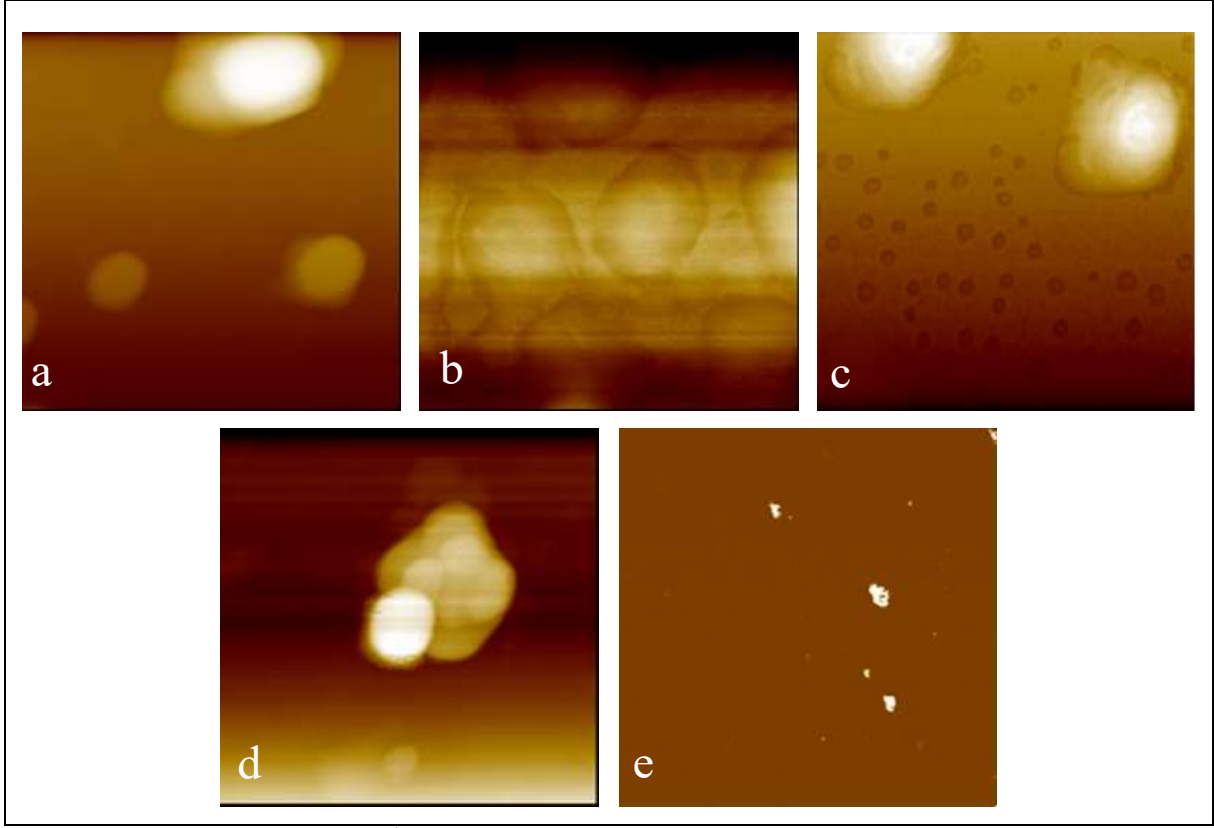
Farklı molarlarda kalsiyum katkılanan titanyum dioksit çözeltileri sol-jel tekniği ile hazırlandı. Döndürerek kaplama yöntemi ile jeller cam altlıkların üzerine damlatılarak kaplandı. Titanium (IV) isopropoxide (C₁₂H₂₈O₄Ti) ve etil alkol (C₂H₅OH) sıvı maddeleri başlangıç malzemesi olarak kullanıldı. Katkı maddesi Kalsiyum Nitrat-Tetrahidrat (Ca(NO₃)₂·4H₂O), stabilizör olarak hidroklorik asit (HCl) kullanıldı. 10 ml bir çözelti için TiO₂ ve Ca madde miktarı hesaplandı. TiO₂ başlangıç malzemesinden 0,005 mol, katkı maddesi olarak Ca ise farklı molar oranlarında (%1, %3, %5 ve %10) katılmak üzere madde miktarları hesabı yapıldı. Hazırlanmak istenen çözelti karışımları tartılarak farklı kaplara eklendi. 10 ml etil alkol içerisine katılan tozlar 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra stabilizatör 0,5 ml hidroklorik asit (HCl) eklenip tekrar 15 dakika karıştırıldı. Tüm çözeltiler homojenlik elde edilene kadar 60 dakika manyetik olarak karıştırıldı. Cam altlıklar, ultrasonik banyo kullanılarak sırasıyla aseton ve deiyonize su ile 15 dakika boyunca temizlendi. Altlıklar azot gazı kullanılarak temizlenip kurutuldu. Hazırlanan jel, döndürerek kaplama cihazına yerleştirilen cam altlık üzerine damlatıldı. Döndürme işleminde 30 saniyelik süre ve 1000 rpm dönme hızı kullanıldı. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Kaplama işleminden sonra çözütünün buharlaşması ve organik kirliliklerin uzaklaşması amacıyla altlıklar önceden ısıtılan 150 °C'deki ısıtıcı üzerinde 7 dakika kurutuldu ve bu işlem üçer dakika arayla 4 kez tekrarlandı. Kurutma işleminden sonra altlıklar hava atmosferinde, bir tüp fırın içerisinde 450 °C'de 1 saat tavlandı. Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojileri ve optik özellikleri AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), EDX (Enerji dağılımlı X-Işınları spektrometresi) ve UV-VIS-Nır (Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi) cihazları ile incelendi. Ölçümlerin tamamı oda sıcaklığında yapıldı.

3. Bulgular

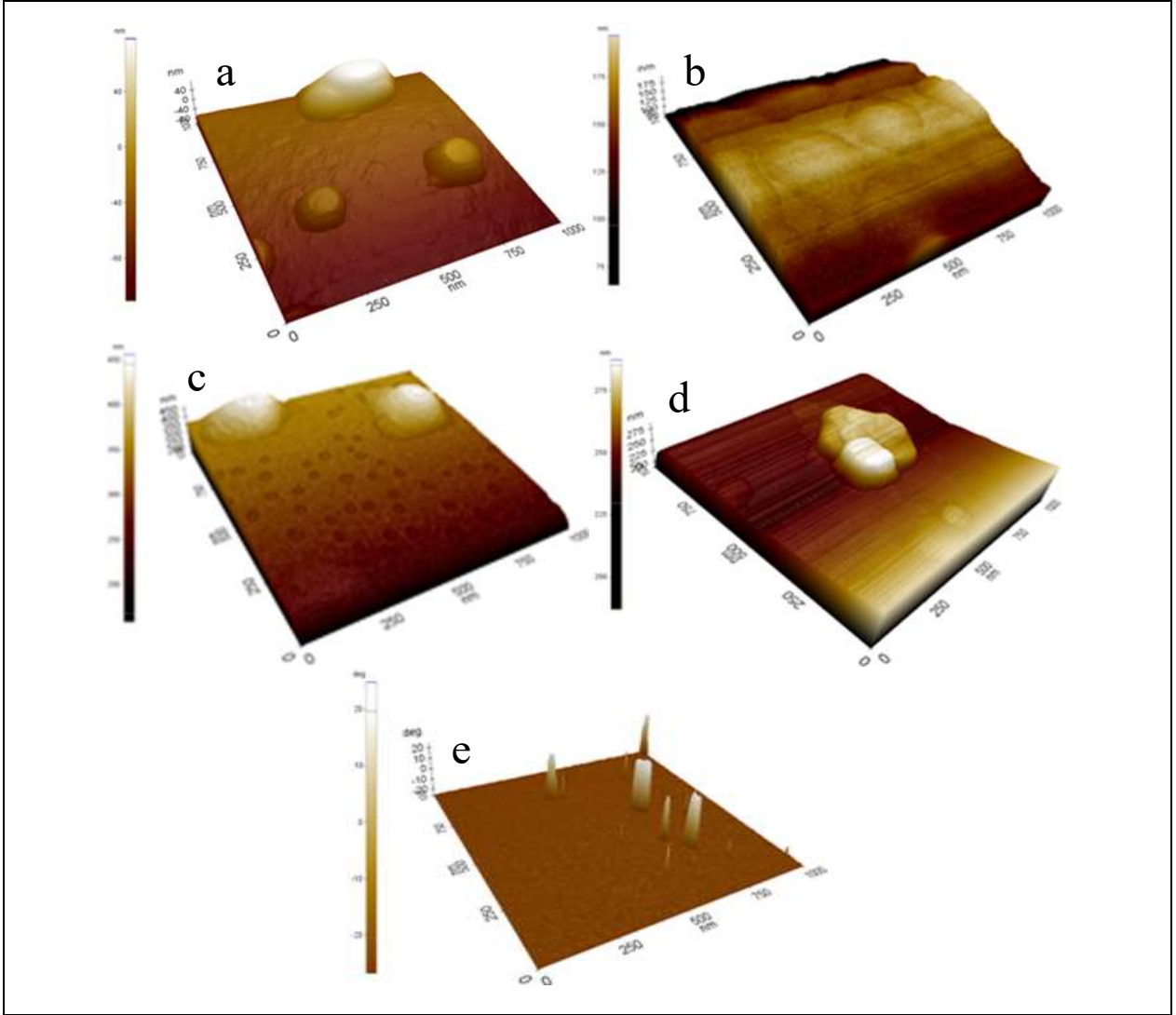
3.1. Üretilen İnce Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

3.1.1. AFM Mikrografları

Sol-jel döndürme ile kaplama yöntemi düşük maliyetli bir yöntem olup, fotovoltaik uygulamalarda ve TiO₂ ince filmlerin üretimi için özellikle uygundur. Ca katkı ve saf TiO₂ çözelti ile kaplanan ince filmlerin yüzey özellikleri ve tane boyutları AFM ile karakterize edilmiştir. 2 boyutlu (1 µm × 1 µm) AFM görüntüleri Şekil 2'de ve 3 boyutlu (1 µm × 1 µm) AFM görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 2. Hazırlanan İnce Filmlerin 2 Boyutlu ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) AFM Yüzey Görüntüleri
a) Katkısız TiO_2 **b)** %1 Ca katkılı TiO_2 **c)** %3 Ca katkılı TiO_2 **d)** %5 Ca katkılı TiO_2 **e)** %10 Ca katkılı TiO_2

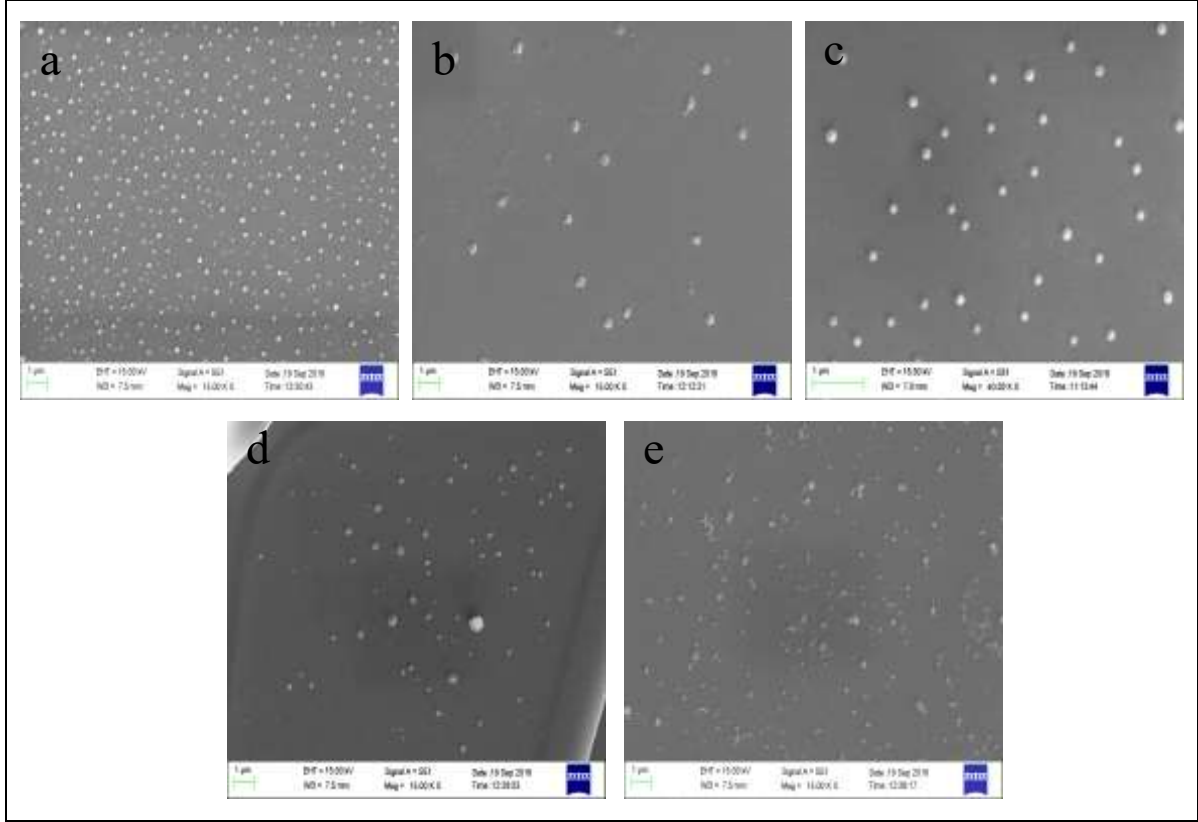


Şekil 3. Üretilen Nanomalzeme İnce Filmlerin 3 Boyutlu ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) AFM Yüzey Görüntüleri
a) Katkısız TiO_2 **b)** %1 Ca katkılı TiO_2 **c)** %3 Ca katkılı TiO_2 **d)** %5 Ca katkılı TiO_2 **e)** %10 Ca katkılı TiO_2

Şekil 2 ve Şekil 3’deki AFM görüntülerine bakıldığında nano boyutta tanelerin olduğu görülmüştür [7]. Bazı bölgelerde topaklanmalara rastlandı. Havadaki nemin ve nano boyutlu taneler arası çekimin kuvvetinin yüksek olmasının buna neden olduğu düşünülmektedir. Ca katkı miktarı %3’e kadar artırıldığında tane boyutunda büyümeler gözlenmiştir. Ancak katkı oranının %3’ün üzerine çıkardığımızda tane boyutunda küçülmeler meydana gelmiştir. Bunun sebebi katkı oranının %3’ün üzerine çıkmasıyla TiO_2 ile etkileşiminde yapıda farklı etki yarattığı ve yüzde katkı oranı değişikliği ile tane boyutunun kontrol edilebilirliği gözlenmiştir. Yapılan incelemede elde edilen bulgular literatürle uyum içerisinde.

3.1.2. SEM ve EDX Analizleri

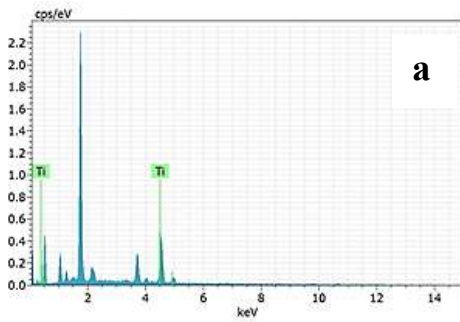
TiO_2 ve etil alkol karışımı ile kaplanmış %1, %3 , %5 ve %10 Ca katkılanmış ince filmlerin 2 boyutlu ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) SEM görüntüleri Şekil 4’de görülmektedir. Şekil 4’de görüldüğü üzere saf titanyuma nazaran tanecik yoğunluğu azalan bir morfoloji sergilemektedir. Ancak artan Ca içeriğine bağlı olarak daha yoğun bir tanecik morfolojisi görülmektedir. Taneciklerin genel yapısının küresel formda olduğu görülebilmektedir.



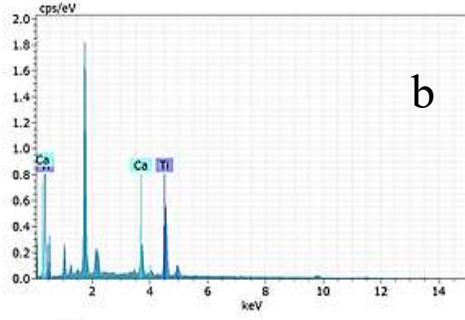
Şekil 4. Üretilen Nanomalzeme İnce Filmlerin (1 μ x 1 μ) SEM Yüzey Görüntüleri

a) Katkısız TiO_2 **b)** %1 Ca katkılı TiO_2 **c)** %3 Ca katkılı TiO_2 **d)** %5 Ca katkılı TiO_2 **e)** %10 Ca katkılı TiO_2

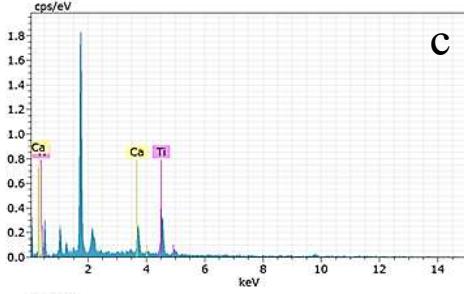
Sol jel döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanan TiO_2 esaslı ince filmlerin EDX analizleri Şekil 5 (a,b,c,d,e)'de görülmektedir. EDX analizlerinde yüksek şiddette Ti ve Ca pikleri elde edilmiştir ve başka herhangi bir yapıya rastlanmamıştır. Üretilen filmlerin atomik olarak literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [2 ve 15].



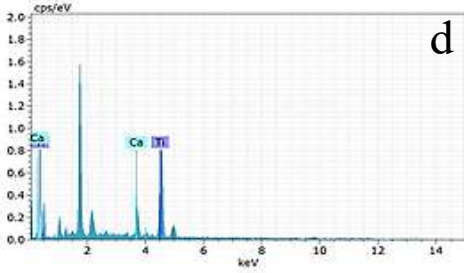
El AN Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	
Ti 22 K-series	2526	13.26	100.00	100.00
Total: 13.26 100.00 100.0				



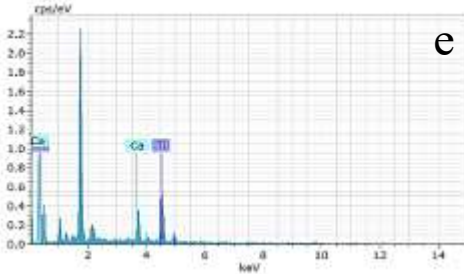
El AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	
Ti	22 K-series	4624	14.50	81.14	78.26
Ca	20 K-series	1828	3.37	18.86	21.74
Total:			17.87	100.00	100.0



El AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C E
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	
Ti	22 K-series	767	10.27	72.68	69.01
Ca	20 K-series	487	3.86	27.32	30.99
Total:			14.13	100.00	100.0



El AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	
Ti	22 K-series	2313	20.14	87.99	85.98
Ca	20 K-series	543	2.75	12.01	14.02
Total:			22.89	100.00	100.0



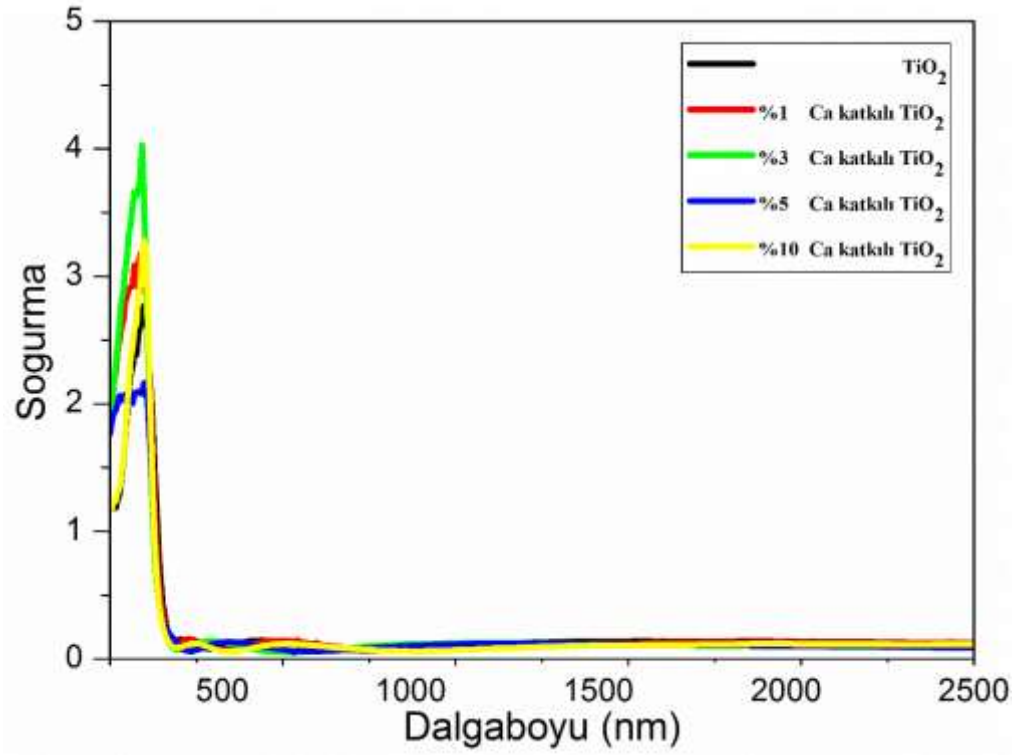
El AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	
Ti	22 K-series	1105	13.42	72.56	68.88
Ca	20 K-series	706	5.08	27.44	31.12
Total:			18.50	100.00	100.0

Şekil 5. Nanoyapılı İnce Filmlerin EDX Analizleri

a) Katkısız TiO_2 b) %1 Ca katkılı TiO_2 c) %3 Ca katkılı TiO_2 d) %5 Ca katkılı TiO_2 e) %10 Ca katkılı TiO_2

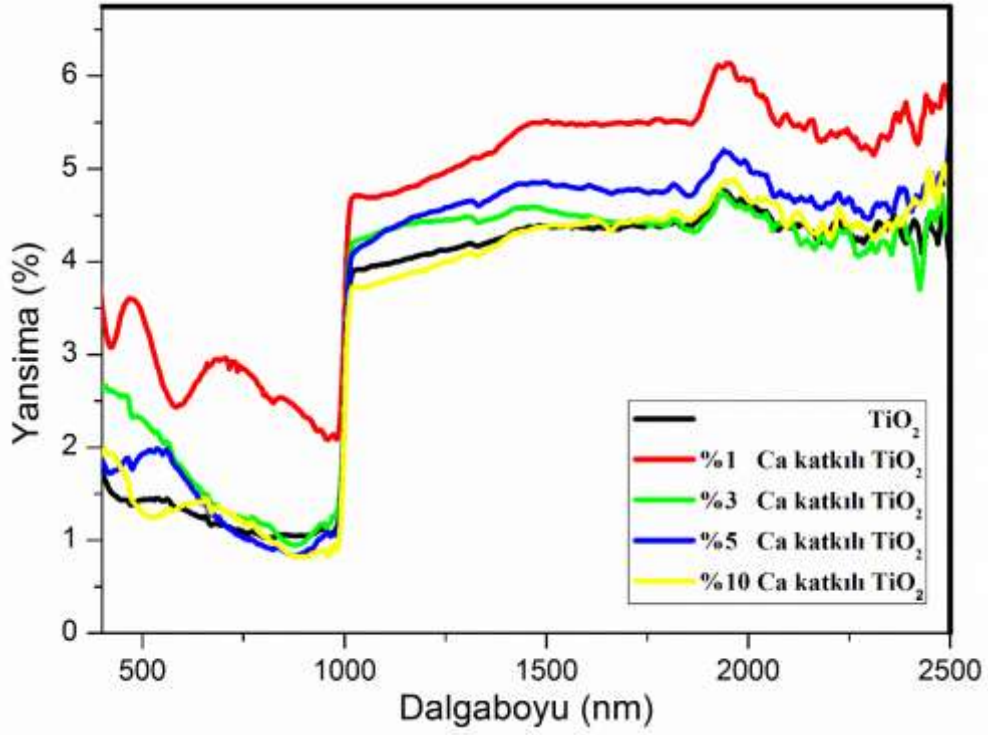
3.2. TiO_2 İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Üretilen filmlerin soğurma $A(\lambda)$, yansımaya $R(\lambda)$ ve geçirgenlik $T(\lambda)$ grafikleri sırasıyla Şekil 6, 7 ve 8'de gösterilmiştir.



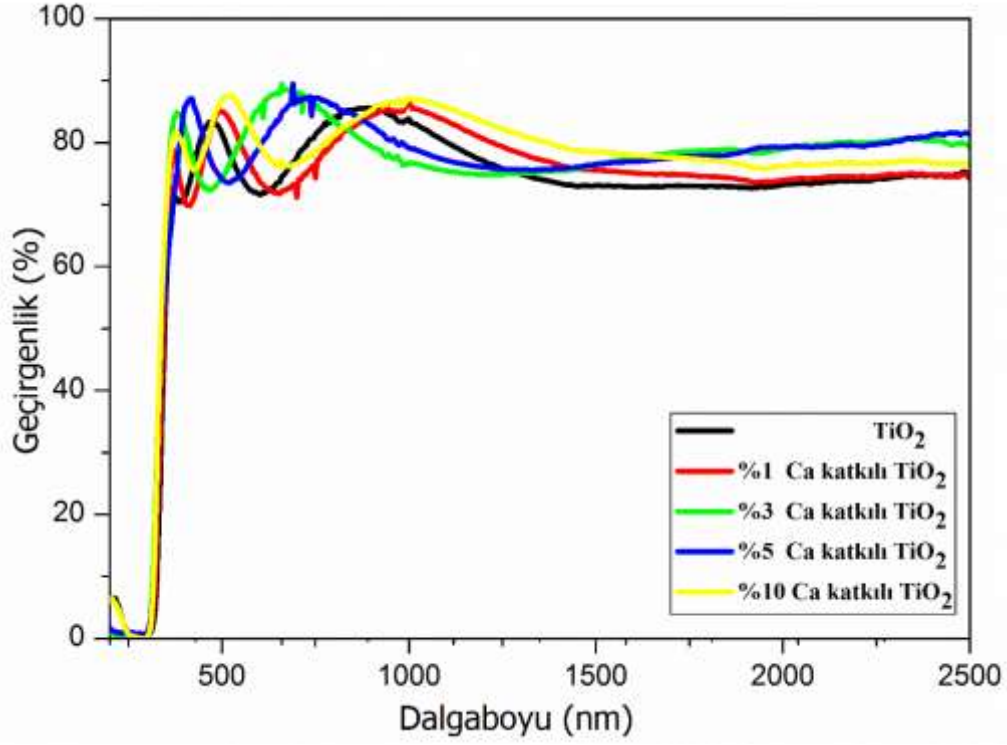
Şekil 6. Numunelere Ait Soğurma Grafikleri.

Şekil 6'da farklı oranlarda Ca katkılandırılmış TiO₂ esaslı filmlerin 0-2500 nm dalga boyu aralığında kaydedilen soğurma spektrumu sergilenmektedir. Numunelerin yüksek şeffaflığa sahip olmasından dolayı görünür bölgedeki ortalama soğurma, yaklaşık %0,75 ile %4,5 aralığındadır. %3 Ca katkı oranına kadar soğurma oranı artış gösterirken %3'ün üzerindeki katkılarda soğurma oranının düştüğü gözlemlenmiştir.



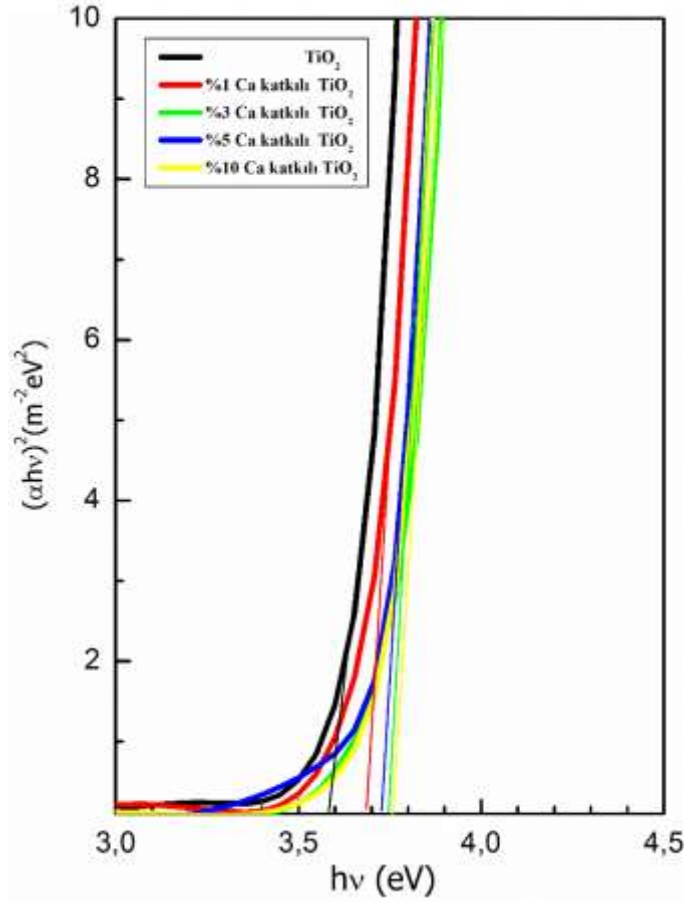
Şekil 7. Numunelere Ait Yansımaya Grafikleri.

Ca katkılı TiO₂ nano yapılı ince filmlere ait yansımaya eğrileri Şekil 7’de verilmiştir. Şekil 7 incelendiğinde, Ca katkı oranı %3’e kadar yansımaya oranında artışa sebep olurken %3’ün üzerindeki Ca katkılarında yansımaya oranının düşüşe geçtiği gözlemlenmiştir. Yansımaya değerleri 0-2500 nm dalga boyu aralığında değişmekte ve yansımaya oranlarında lineer olmayan değişiklikler olduğu görülmektedir.



Şekil 8. Numunelere Ait Geçirgenlik Grafikleri.

Numunelerin geçirgenlik grafikleri Şekil 8'de verilmiştir. Numunelere ait geçirgenlik eğrileri incelendiğinde; geçirgenlik değerlerinin %70 ile %90 arasında olduğu tespit edilmiş olup, Ca katkı oranı arttıkça filmlerin kalınlıklarının arttığı ve bu artışa bağlı olarak filmlerden geçen ışığın şiddetinin azaldığı ve optik yoğunluk değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu duruma filmlerin geçirgenlik değerlerinin azalmasının neden olabileceği düşünülmektedir. Benzer çalışmalar incelendiğinde saf TiO₂ filmlerin geçirgenlik değeri ortalama %80 ile %90 civarındadır[16].



Şekil 9. Numunelerin $(\alpha hv)^2 - hv$ grafiği.

Üretilen yarıiletken ince filmlerin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha hv)^2 - hv$ değişim grafiğinden belirlenmiştir. Bu değişimin lineer kısmının doğrultusunun hv eksenini $(\alpha hv)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir. Yasak enerji aralığının hesaplanmasında Tauc Denklemi olarak bilinen:

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$$

formülü kullanılmıştır. Burada, α ; soğurma katsayısı, hv ; foton enerjisi, E_g ; Yasak Enerji aralığı ve A ; sabittir. Üretilen nano yapılı ince filmlerin yasak enerji aralığını belirlemek için çizilen $(\alpha hv)^2 - hv$ grafikleri Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekil 9'daki grafikler yardımı ile numunelerin yasak enerji aralıkları (E_g) hesaplanmıştır. Şekil 9 incelendiğinde, en düşük yasak enerji aralığına sahip numunenin katkısız TiO_2 (3.59 eV) olduğu görülmektedir. Numunelerin yasak enerji aralığı Ca katkısı ile (%1 Ca 3.68 eV, %3 Ca 3.76 eV, %5 Ca 3.74 eV ve %10 Ca 3.77 eV) artmıştır. Ca katkısı ile ince filmlerin yasak enerji aralıklarındaki artış, TiO_2 'nin bant yapısındaki modifikasyona atfedilebilir. Çünkü Fermi seviyesi taşıyıcı konsantrasyondaki artışa bağlı olarak iletim bandına yaklaştığında, düşük enerji geçişleri bloke edilir ve yasak enerji aralığı değeri artar[17]. Katkılama yoluyla enerji bantlarının genişleme etkisi göstermesi Burstein-Moss bant doldurma etkisi olarak adlandırılır.

4. Sonuçlar Ve Tartışma

- Bu çalışmada son dönemlerin en gözde konularından biri olan sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanılmıştır. Katkısız ve farklı oranlarda (%1, %3, %5, %10) Ca katkılı TiO_2 esaslı nano yapılı ince filmler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Yapılan farklı katkı oranları çalışmayı özgün kılmıştır.
- Günümüzün en yeni ve en popüler teknolojilerinden biri olan nanoteknoloji ve ince film üretim yöntemi birleştirilerek yapılan bu çalışma sonunda, TiO_2 esaslı ince filmlerin Ca katkı oranına bağlı olarak nano yapısının değiştiği tespit edilmiştir.

- Teknolojik uygulamalarda önemli bir yeri olan yarıiletken film üretimine yönelik bu çalışmada, özellikle maliyet açısından pahalı diğer üretim yöntemlerine alternatif olarak TiO₂ ince filmlerin üretilmesi ve farklı malzemeler katılma imkânı ile özelliklerinin değiştirilmesine olanak sağlanabilmesi açısından önem arz etmektedir.
- AFM analizleri incelendiğinde; nano boyutta tanelerin olduğu görülmüştür. Ca katkı miktarı %3'e kadar artırıldığında tane boyutunda büyümeler gözlenmiştir. Ancak katkı oranının %3'ün üzerine çıkardığımızda tane boyutunda küçülmeler meydana geldiği tespit edilmiştir. Elde edilen bulguların literatürle uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir.
- SEM analizleri incelendiğinde; saf titanyuma nazaran katılan Ca içeriğine bağlı olarak tanecik yoğunluğu azalan bir morfoloji sergilemiştir. Ancak artan Ca içeriğine bağlı olarak daha yoğun bir tanecik morfolojisi görülmüştür. Taneciklerin küresel yapıda olduğu gözlemlenmiştir.
- EDX analizlerinde; yüksek şiddette TiO₂ ve Ca pikleri elde edilmiştir ve başka herhangi bir yapıya rastlanmamıştır. Üretilen filmin atomik olarak literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.
- Üretilen filmlerin yasak enerji aralıkları incelendiğinde en düşük yasak enerji aralığına sahip numunenin katkısız TiO₂ (3.59 eV) olduğu görüldü. Numunelerin yasak enerji aralığı % 1, 3, 5 ve 10 oranlarında Ca katkısı ile (%1 Ca 3.68 eV, %3 Ca 3.76 eV, %5 Ca 3.74 eV ve %10 Ca 3.77) arttığı tespit edildi. Hesaplanan yasak enerji aralıklarının literatürle uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.
- Bu çalışmanın geliştirilerek mikro ölçekte yeni pek çok elektronik aygıt ve sensörün tasarlanmasından üretilmesine tüm süreçte fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri yönetim birimi (Proje No: TEKF.20.19) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] S. Çulhaoğlu, Bor ve Azot Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Mayıs 2015.
- [2] E. D. Şam, Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri. Doktora Tezi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Şubat 2007.
- [3] V. Ataş, Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Elde Edilen TiO₂ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı Katı Hal Fiziği Bilim Dalı, Mart 2014.
- [4] S. Yaşar, Titanyum Oksit Yarıiletken Filminin Elde Edilmesi, Optik ve Kristal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, Temmuz 2012.
- [5] D. Ş. Özden Dinç, Yüzeylerin Titanyum Nanoçubuklar ve Onların Altın/Gümüş ile Modifiye Formları İle Nanodesenlenmesi Ve Farklı Alanlarda Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Biyomühendislik Anabilim Dalı, Haziran 2018.
- [6] N. Kati, Investigation of Optical and Morphological Properties of Co Doped ZnO Nanomaterials. Turkish Journal of Science and Technology, 14: 1 (2019) 41-48.
- [7] M. İlhan, Dört Bileşenli Fonksiyonel Yarıiletken İnfrared Fotodedektörlerinin Üretilmesi Ve Elektronik Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı, 2019.
- [8] M. Streckova, T. Sopcak, R. Stulažterova, M. Giretova, L. Medvecký, A. Kovalcikova, K. Balazsi, Needle-less electrospinning employed for calcium and magnesium phosphate coatings on titanium substrates. Surface and Coatings Technology, 340 (2018)177-189.
- [9] L. E. Pérez-Jiménez, J. C. Solis-Cortazar, L. Rojas-Blanco, G. Perez-Hernandez, O. S. Martinez, R. C. Palomera, E. R. Morales, Enhancement of optoelectronic properties of TiO₂ films containing Pt nanoparticles. Results in Physics, 12 (2019) 1680-1685.
- [10] M. Biglar, F. Stachowicz, T. Trzepieciński, M. Gromada, Modelling of Barium Titanate Microstructure Based on Both the Boundary Element Method and a Homogenization Technique. Procedia Structural Integrity, 5 (2017) 562-568.
- [11] M. Singh, B. C. Yadav, A. Ranjan, M. Kaur, S. K. Gupta, Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor. Sensors and actuators b: chemical, 241 (2017) 1170-1178.
- [12] N. D. Patel, M. H. Mangrola, K. G. Soni, V. G. Joshi, Structural and electrical properties of nanocrystalline barium strontium titanate. Materials Today: Proceedings, 4: 2 (2017) 3842-3851.

- [13] K. D. Lakshmi, T. S. Rao, J. S. Padmaja, I. M. Raju, S. A. Alim, P. Kalyani, Visible light driven mesoporous Mn and S co-doped TiO₂ nano material: Characterization and applications in photocatalytic degradation of indigocarmine dye and antibacterial activity. *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, 10 (2018) 494-504.
- [14] URL-1 <https://yusufbilgen.wordpress.com/2015/01/16/ince-film-teknikleri/>
- [15] F. Ersan, H. Derin, Effect of substrate temperature on structural and optical properties of copper sulphide thin films, *balkan physics letters*, 2013, 21, 211025, pp. 234-244.
- [16] H. Sarıgöl, İ. Sorar, Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO₂ Filmlerin Optik ve Elektrokromik Özellikleri, *Marmara Fen Bilimleri Dergisi* 2016, 2: 81-88 DOI:10.7240/mufbed.14319.
- [17] C. Aydın, Farklı Molar Oranlarında, Eşit Miktarlarda Mn-Ni Katkılandırılmış ZnO Esaslı Nano Yapılı İnce Filmlerin Yüzey Morfolojisi, Optik Sabitleri ve Dispersiyon Enerji Parametreleri, *Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi*, 29 (2), 221-232, 2018.