



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN NİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TiO₂/ZnO ÇİFT KATMANLI YAPILARIN
YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuğba Ebru UZAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı

Eylül-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Tuğba Ebru UZAL tarafından hazırlanan “TiO₂/ZnO Çift Katmanlı Yapıların Yapısal, Optik Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 30/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Unvanı Adı SOYADI

.....

Danışman

Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Süleyman Savaş DURDURAN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Tuğba Ebru UZAL

Tarih: 12.09.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TiO₂ / ZnO ÇİFT KATMANLI YAPILARIN YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuğba Ebru UZAL

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

2019, 82 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

Bu çalışmada reaktif manyetik alan sıçratma sistemi ile ZnO ince filmler 200, 250, 300, 350, 400, 450 °C alttaş sıcaklıklarında SLG üzerine büyütülmüştür. Aynı sıcaklıklarda TiO₂ hedef malzemesi kullanılarak manyetik alan sıçratma sistemi ile TiO₂ ince filmler SLG üzerine büyütülmüştür. Elde edilen filmler yapısal, optik ve elektriksel olarak incelenmiştir. ZnO sıcaklığa bağlı olarak (002) ve (013) yönelimlerinde büyümüştür. Her iki malzemenin yasak bant aralıkları ZnO için ~3.2 eV ve TiO₂ için ~3.55 eV bulunmuştur. Daha sonra 200 ve 450 °C’de ZnO yapısı üzerine TiO₂ yapısı büyütülmüştür. Böylece iki tabakalı bir ince film elde edilmiştir. Tabakalı yapılar incelendiğinde anataz fazda olan TiO₂’nin ZnO etkisiyle rutil faza dönüştüğü tespit edilmiştir. Meydana gelen iki-tabakalı yapının yasak bant aralığı ~3.1 eV tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO ince film, TiO₂ ince film, Manyetik alan sıçratma, saydam iletken oksitler, tabakalı ince filmler.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF TiO₂ / ZNO MULTI LAYER STRUCTURES

Tuğba Ebru UZAL

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN NANOSCIENCE NANOENGINEERING**

**Advisor: Prof. Dr. Oğuz DOĞAN
2019, 82 Pages**

**Jury
Prof. Dr. Oğuz DOĞAN
Prof. Dr. Berna GÜLVEREN
Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ**

In this study, ZnO thin films were grown on SLG substrate at temperatures of 200, 250, 300, 350, 400, 450 °C by reactive magnetron sputtering system. TiO₂ thin films were grown on SLG by magnetron sputtering system using TiO₂ target material at the same temperatures. The films obtained were examined structurally, optically and electrically. ZnO grew at (002) and (013) orientations depending on temperature. Bandgaps of both materials were found to be ~ 3.2 eV for ZnO and ~ 3.55 eV for TiO₂. The TiO₂ structure was then grown on the ZnO structure at 200 ve 450 °C. Thus, a two-layer thin film was obtained. When these structures were investigated, it was found that TiO₂, which is in the anatase phase, was turn to rutile phase with the effect of ZnO. The band gap of the two-layer structure was determined as ~ 3.1 eV.

Keywords: ZnO thin film, TiO₂ thin film, Magnetron sputtering, transparent conductive oxides, layered thin films.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca, sayısız katkı ve destekleri ile bana büyük farkındalıklar sağlayan, derin bilgi ve tecrübesi ile yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Oğuz DOĞAN'a,

Tez çalışmam süresince, bilgi ve desteğini esirgemeyen, bana kolaylıklar sağlayarak bitirmemde büyük emeği olan Sayın Hocam Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ'a,

Deneyisel çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Necmettin Erbakan Üniversitesi Nanobilim ve Nanomühendislik yüksek lisans öğrencisi Mohamed Ali BASYOONI'ye ve Fizik Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına,

Tüm hayatım boyunca, maddi-manevi desteklerini esirgemedi hep yanımda olan ve varlığı ile bana güç veren sevgili annem Emine UZAL- babam İsmail UZAL ve canım kardeşlerime,

Tez süresince büyük katkıları olan ve hayatımda olduğu için büyük bir şans duyduğum değerli arkadaşım Anıl Selami KARA'ya,

Saygı, sevgi, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tuğba Ebru UZAL
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER TABLOSU.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji.....	1
1.2. Çinko Oksit (ZnO).....	2
1.3. Titanyum Dioksit ve Özellikleri	9
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1. İnce Film Üretim Yöntemleri	22
3.2. Manyetik Alan Sıçratma Sistemi	24
3.3. ZnO İnce Filmlerinin Üretimi.....	25
3.4. TiO ₂ İnce Filmlerinin Üretimi	27
3.5. TiO ₂ / ZnO İnce Filmlerinin Üretimi	27
3.6. İnce Filmlerinin Karakterizasyonları	28
3.6.1. Yapısal Karakterizasyonlar	28
3.6.2. Optik Karakterizasyon	29
3.6.3. Elektriksel Karakterizasyon.....	30
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	35
4.1. ZnO İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri	35
4.2. TiO ₂ İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri.....	42
4.3. ZnO İnce Filmlerin Optik Özellikleri	49
4.4. TiO ₂ İnce Filmlerin Optik Özellikleri.....	51
4.5. ZnO ve TiO ₂ İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri	55
4.6. TiO ₂ /ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Optik Özellikleri	56
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
6. KAYNAKLAR.....	64
4. ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	Yüzde
a	Soğurma Katsayısı
ρ	Elektriksel Direnç
$h\nu$	Foton Enerjisi
λ	Dalga Boyu
N	Taşıyıcı Konsantrasyon
Mm:	Mikrometre
A	Absorption (Soğurma)
$\text{\AA}$	Armstrong
μ	Taşıyıcı Hareketliliği
Ar:	Argon
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
cm:	Santimetre
E_g	Enerji bant aralığı
I_0	Işığın Şiddeti
kJ	Kilo joule
MHz	Megahertz
AZO	Aliminyum Katkılı Çinko Oksit
nm:	Nanometre
O_2 :	Oksijen
TiO_2	Titanyum dioksit
t	İnce film kalınlığı
T	Geçen ışığın geçirgenlik yüzdesi
Ti:	Titanyum
V	Volt
ZnO:	Çinko oksit
W	Watt
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin derece

Kısaltmalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DC	Doğru akım
DI	Deiyonize
eV	Elektrovolt
meV	Mili Elektro Volt
XRD	X-ışını Kırınımı
RBS	Rutherford Backscattering Spektroskopisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
PL	Fotoluminesans
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray difraction
IPA	Iso-Propil Alcohol
PVD	Fiziksel Buhar biriktirme
RF	Radyo frekansı
SLG	Soda lime glass
sscm	Standart cubic centimeters per minute
UV	Mor ötesi
PLD	Darbeli Lazer Biriktirme
MOVPE	Metal-Organik Buhar Faz Ekspitaksi
MBE	Moleküler Işın Epitaksi
TCO	Şeffaf İletken Oksit
IR	Kızılötesi
LCD	Sıvı Kristal Ekran
ITO	İndiyum Katkılı Kalay Oksit
RF	Radyo Frekansı
UHV	Ultra Yüksek Frekans
FPP	Dört Nokta Prob

SLM	Soda Lime Glass
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
FWHM	Full-Width Half-Maximum
hcp	Sıkı Paketli Altıgen Yapı
CB	İletkenlik Bandı
VB	Valans Bandı
UV-Vis	Mor ötesi-Görünür Bölge
T	Geçirgenlik
R	Yansım
AZO	Alüminyum Katkıtlı Çinko Oksit
NIR	Yakın Kızıl Ötesi
ΔE	Uyarma Enerjisi

ŞEKİLLER TABLOSU

Şekil 1.1. Çinko oksit (ZnO) kristal yapıları (Khan A. 2006)	3
Şekil 1.2. ZnO' ya ait farklı yapılar (Wang, 2004)	3
Şekil 1.3. ZnO würtzite kristal yapısı (Tüzemen, 2007).....	6
Şekil 1.4. N-tipi yarı iletken de donör seviyesi ve aktivasyon enerjisi.....	7
Şekil 1.5. ZnO 'nun band yapısı (Thangavel, 2006).....	7
Şekil 1.6. Bir elektronun bant boşluğu boyunca uyarıldığı, değerlik bandında bir boşluk bıraktığı metalik olmayan malzemeler için foton soğurma mekanizması.	8
Şekil 1.7. TiO ₂ 'nin (a) Rutil (b) Brookite ve (c) Rutil formlarının birim hücreleri (Şam, 2007).	9
Şekil 1.8. TiO ₂ ' in fotokatalitik etkisinin şematik gösterimi	11
Şekil 1.1.9. TiO ₂ 'in enerji diyagramı ve redox potansiyelleri (Fujishima,1999).	12
Şekil 3.1. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012).	23
Şekil 3.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012).....	23
Şekil 3.3. Manyetik alan sıçratma sistemi ve magnetron üzerinde oluşan plazmaya ilişkin şematik gösterim.	25
Şekil 3.4. VAKSIS MIDAS 3M1T manyetik alan sıçratma sistemi.	26
Şekil 3.5. Dikdörtgen malzeme üzerine FPP nin yerleştirilmesi.	32
Şekil 3.6. FPP yönteminde dikdörtgen malzeme için görüntü sistemleri.....	32
Şekil 3.7. Dairesel malzeme üzerine FPP nin yerleştirilmesi.	33
Şekil 3.8. w kalınlıklı ince tabakaya FPP nin yerleştirilmesi.	34
Şekil 4.1.Farklı sıcaklıklarda büyütülen ZnO ince filmlerin X-ışınları kırınımı desenleri.	36
Şekil 4.2.Farklı sıcaklıklarda büyütülen ZnO ince filmlerin (002) düzlemine ait piklerin tepe noktalarının pozisyonları.....	37
Şekil 4.3.Farklı sıcaklıklarda büyütülen ZnO ince filmlerin (013) düzlemine ait piklerin tepe noktalarının pozisyonları.....	37
Şekil 4.4. (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C ve (f) 450 °C'de büyütülen ZnO ince filmlerinin SEM görüntüleri.	39
Şekil 4.5.(a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C ve (f) 450 °C'de büyütülen ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	40
Şekil 4.6. 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C'de büyütülen ZnO ince filmlerinin Raman spektrumları.....	42
Şekil 4.7.Farklı sıcaklıklarda büyütülen TiO ₂ ince filmlerin X-ışınları kırınımı desenleri.	43
Şekil 4.8. (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C ve (f) 450 °C'de büyütülen TiO ₂ ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.9. 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C ve (f) 450 °C'de büyütülen TiO ₂ ince filmlerinin AFM görüntüleri.	46
Şekil 4.10. 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C'de büyütülen TiO ₂ ince filmlerinin Raman spektrumları.....	48
Şekil 4.11.200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C'de büyütülen ZnO ince filmlerin optik soğurma grafiği.	49
Şekil 4.12. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C'de büyütülen ZnO ince filmlerin optik soğurma grafiği.	49

Şekil 4.13. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda üretilen ZnO ince filmlere ilişkin Tauc-Plot ve optik yasak bant aralıkları.	51
Şekil 4.14. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C’de büyütülen TiO ₂ ince filmlerin optik soğurma grafiği.	52
Şekil 4.15. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C’de büyütülen TiO ₂ ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği.	52
Şekil 4.16. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda üretilen TiO ₂ ince filmlere ilişkin Tauc-Plot ve optik yasak bant aralıkları.	53
Şekil 4.17. 200 °C’de büyütülen TiO ₂ /ZnO yapısına ilişkin (a) SEM ve (b) AFM görüntüleri ile 400 °C’de büyütülen TiO ₂ /ZnO yapısına ilişkin (c) SEM ve (d) AFM görüntüleri.	57
Şekil 4.18. 200 ve 450 °C’de büyütülen TiO ₂ /ZnO ince filmlerinin Raman spektrumları.	58
Şekil 4.19. 200 °C’de ve 450 °C’de büyütülen TiO ₂ /ZnO yapısına ilişkin optik soğurma grafiği.	59
Şekil 4.20. 200 °C’de ve 450 °C’de büyütülen TiO ₂ /ZnO yapısına ilişkin optik geçirgenlik grafiği.	59
Şekil 4.21. 200 °C’de ve 450 °C’de büyütülen TiO ₂ /ZnO yapısına ilişkin optik geçirgenlik grafiği grafiği.	60

ÇİZELGELER TABLOSU

Çizelge 1.1. ZnO'nun fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 1.2. Rutil ve anatazın karşılaştırılması (Fujishima,1999).....	11
Çizelge 3.1. Farklı sıcaklıklarda ZnO kompozisyonuna sahip ince filmler için parametreler.	26
Çizelge 3.2. Farklı sıcaklıklarda TiO ₂ kompozisyonuna sahip ince filmler için parametreler.	27
Çizelge 4.1.Farklı sıcaklıklarda üretilen ZnO ve TiO ₂ ince filmlerin kristalite boyutları.	38
Çizelge 4.2.Farklı sıcaklıklarda üretilen ZnO filmlerin AFM görüntülerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri.	41
Çizelge 4.3.Farklı sıcaklıklarda üretilen ZnO ve TiO ₂ ince filmlerin kristalite boyutları.	44
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda üretilen ZnO ince filmlerin tabaka öz direnci.....	55
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda üretilen TiO ₂ ince filmlerin tabaka öz direnci.	56
Çizelge 4.6. 200 ve 450 °C'de büyütülen TiO ₂ /ZnO ince filmlerin tabaka direnci.....	61

1. GİRİŞ

1.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji

İnsanlık tarihinin varoluşundan bugüne sürekli olarak devam eden türler arası rekabet, evreni anlamlandırma ve konfor seviyesini iyileştirme gibi ihtiyaçların sonucu olarak endüstri ve bilimsel çalışmalar ortaya çıkmıştır.

Evrende yaşanan durumları, sebeplerini ve bunların birbirleriyle olan ilişkilerini yorumlama merakı, bilimsel çalışmaların hızlı bir şekilde ilerlemesine neden olmuş, günden güne gelişim göstermiştir.

Bilimsel çalışmalar sonucu elde edilen bilgilerin özellikle endüstri alanında pratik amaçlar için kullanılması anlamına gelen "teknoloji" ise, diğer bir ifade ile mühendislik ve uygulamalı bilimlerle ilgili bilim dalı olarak tanımlanmaktadır. Teknolojinin gelişimine paralel olarak insanların ihtiyaçları da değişime uğramış ve daha küçük ve daha performanslı aletlere ihtiyaç duyulmuştur. Yüksek performanslı malzeme arayışı en çok araştırılan konular haline gelmiş ve nanobilimin doğmasına neden olmuştur. Nanobilim atomik, moleküler ve makromoleküler ölçekteki özelliklerin ve etkileşimlerinin incelenmesidir. Nanoteknoloji ise, nanometre ölçeğindeki yapıların şekil ve büyüklüğü kontrol edilerek cihazların ve sistemlerin tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulanmasıdır. Terim olarak çok geniş bir yelpazeyi kapsayan nanoteknoloji, metrenin milyarda biri olan nano boyutlara sahip maddelerin kontrolüdür. Nanoteknoloji genel olarak 1nm ile 1 µm arasında kabul edilen ölçüleri kapsamaktadır. Nanoteknolojinin uygulama alanları oldukça geniş olup fen bilimleri, elektrik, elektronik, optik, medikal, enerji, biyomedikal, malzeme bilimi, bilgisayar gibi birçok bilimi içine alan multidisipliner bir çerçevededir.

İnsan hayatının hemen hemen her alanını büyük bir oranda etkileyen nanoteknoloji, sunduğu alternatiflerle birlikte yaşamı kolaylaştırmakta ve aynı zamanda yaşam standartlarını yükseltmektedir. Nano teknolojiyi içine alan bilimsel araştırma, deney ve gözlemler sırasında kullanılan materyallere nano malzeme denilmektedir. Nanomalzeme bilimi, materyallerin çok küçük aralıklardaki durumlarını gözlemleyen bir daldır. Nano malzemelerin özellik ve diğer materyaller ile etkileşimine göre çok farklı tür ve alandaki çalışmalara kapı açılmaktadır. Bu malzemelerden dikkat çeken iki tanesi çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksittir (TiO₂).

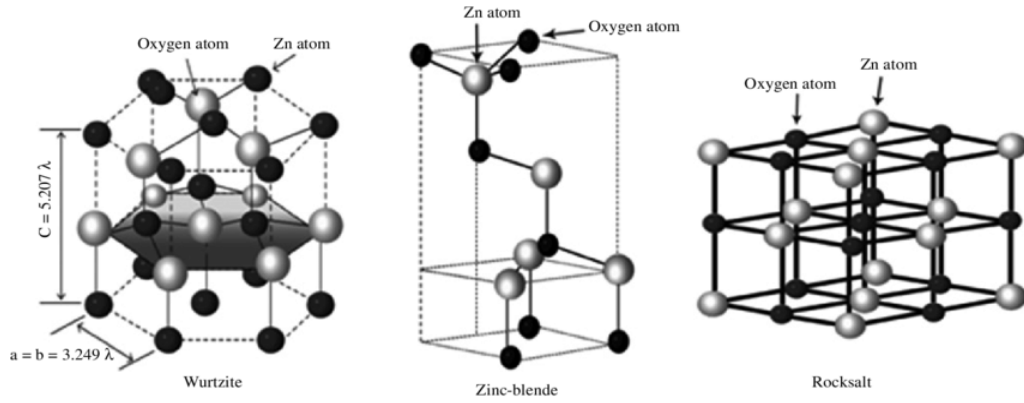
1.2.Çinko Oksit (ZnO)

Eski dönemlerden beri bilinmekte olan ZnO boya maddesi olarak kullanılmıştır. 18. yüzyılda çinkonun yanması ile meydana geldiği keşfedilmiştir. Sanayi devrimi döneminde Fransa'da beyaz çinko imal edilmeye başlanmış olsa da kullanılmamıştır. Zehirsiz olması, diğer gazlardan etkilenmemesi gibi kullanım koşullarından dolayı daha avantajlı bulunmuş ve kurşun oksite idame olarak kullanılmaya başlanmıştır. 18.yüzyılın ortalarında, çok yüksek sıcaklıklarda çinko işlenerek kor haline dönüştürülmüş ve daha sonra oksijen ile etkileşimi gözlemlenmiştir. 19.yüzyılın ortalarından itibaren ise kauçuğun kükürtle işlenmesinde hızlandırıcı bir aktivatör olarak kullanılmış ve önemi artmaya başlamıştır (Dermer, 1999). Günümüzde ise farklı formları (nano çubuk, ince film) sentezlenip pek çok alanda kullanılan bir yarıiletken olduğu bilinmektedir.

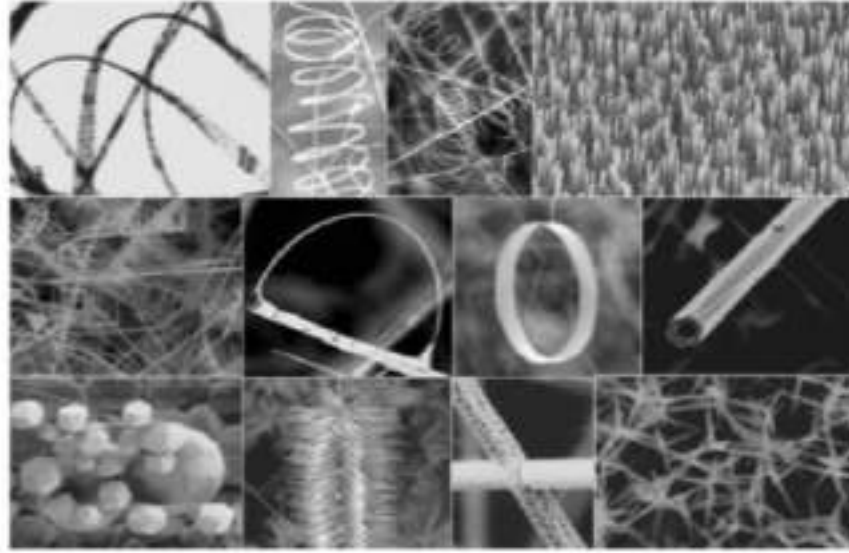
Çinko oksit periyodik tabloda IIB grubunda yer alan çinko ile VIA grubunda yer alan oksijen elementinin bir araya gelmesiyle oluşmuş bir yarı iletken bileşiktir. Oksit ve hidroksitleri asidik ve bazik karakterleri bir arada taşıyan element veya bileşik yani amfoterik karakteristiği ile, organik ve inorganik asitlerle tepkime oluşturur. Alkali ve amonyak çözeltilerinde tepkimeye girerek çinko asetat, yüksek sıcaklıklarda bazı oksitler ile reaksiyonu sonucu ise çinko ferrites meydana getirmektedir (Dermer, 1999).

Yarı iletken bir materyal olan çinko oksit, yüksek iletkenlik, geçirgenlik, fotokatalitik gibi birçok özelliği aynı anda sağlaması sebebiyle üstün özellikli materyal olarak adlandırılmıştır. Son yılların bilim dünyasında en çok ilgi gören ve sıklıkla kullanılan materyaller arasında yer almıştır. Sahip olduğu kolay elde edilebilir düşük maliyeti, yüksek redoks potansiyeli, çevre dostu, ucuz olmaları ve göstermiş oldukları yüksek fizikokimyasal, mekanik ve fotokatalitik özellikleri ile bilim dünyasına büyük avantajlar sağlamaktadır.

Altıgen kafeslenmiş (vürtzitik kafes) kristal yapısında bulunmaktadır. Molekül ağırlığı 81.389 g, yoğunluğu 5,6 g/cm³ olan ZnO, yüksek sıcaklıklarda dekompozisyona uğrarken yani diğer bir deyişle ayrışırken, 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ergimeye uğramaktadır. Wurzite, zinc blend ve socksalt olmak üzere üç farklı geometrik yapıda bulunabilmektedir.



Şekil 1.1. Çinko oksit (ZnO) kristal yapıları (Khan A. 2006)



Şekil 1.2. ZnO' ya ait farklı yapılar (Wang, 2004)

Nanoteknoloji alanındaki gelişmeler çinko oksit, titanyum dioksit gibi yarı iletken metal oksitlerin (diğer bir deyişle yarı iletken nanomalzemeler, nanoparçacık, nanotel, nanotüp, nanokatman, nanokompozit, vb.) kullanımı arttırmıştır. Mikro ve nano boyutlarda farklılaşan optik, manyetik, yüzey alanı, tepkime hızı, elektronik ve fizikokimyasal birçok özelliğin değişmesine ve daha farklı alanlarda farklı özelliklerde kullanılmasına neden olur.

Çinko oksitin kafes örgü parametreleri, optik özellikleri ve Raman saçılması gibi birbirinden farklı teknik ile birçok özelliği yıllar önce farklı araştırmalarda kendine yer bulmuştur. (Bunn, 1935; Heller, McGannon ve Weber, 1950; Mohatny ve Azaroff, 1961; Reeber, 1970).

Çizelge 1.1. ZnO'nun fiziksel özellikleri

Özellikler	Değerler
Örgü Sabitleri (T=300)	
a ₀	0.32469 nm
c ₀	0.52069
Yoğunluğu	5.606 g/cm ³
Erime noktası	2248 K
Dielektrik sabiti	8.66
Bant aralığı	3.4 eV, direk
Taşıyıcı konsantrasyonu	<10 ⁶ cm ⁻³
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Elektron etkin kütlesi	0.24
Elektron mobilitesi (T=300 K)	200 cm ² /Vs
Hol etkin kütlesi	0.59
Hol mobilitesi (T=300 K)	5-50 cm ² /Vs

Çinko oksit, elektronik, fotonik, akustik ve sensör uygulamalarında dikkatleri üzerinde toplayan bir malzemedir (Zochem, 2013). Normalde 300 °C'ye kadar beyaz renkte olan çinko oksit daha yüksek sıcaklıklarda sarıya dönebilmektedir.

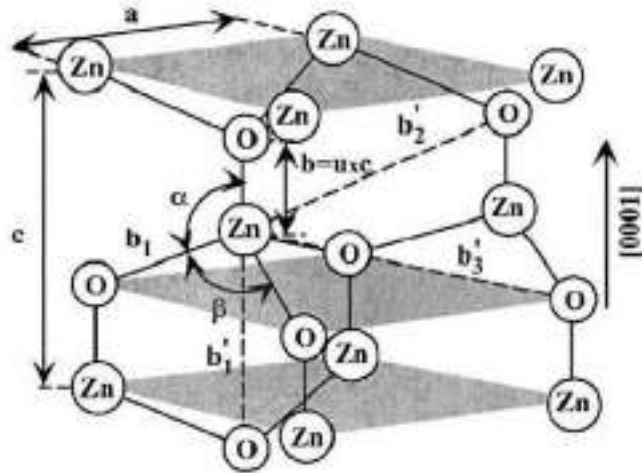
Akademik literatürün önemli bir metaryali olan n-tipi yarı iletken çinko oksit, normal şartlar altındaki sıcaklıklarda 3.3 eV civarında bir bant aralığına sahiptir (Çizelge 1.1.). Bu aralıkta olması sebebiyle, ≤385 nm kapsamındaki dalga boylarını absorbe edebilmektedir. Çinko oksitin sahip olduğu doğrudan bir bant boşluğu ve 60 meV'luk yüksek bir bağlanma enerjisi, yaygın olarak kullanılan diğer geniş bant aralığına sahip malzemelerden daha yüksektir. (20 meV'ye sahip ZnSe ve 21 meV'ye sahip GaN gibi) En büyük avantajlarından bir diğeri ise diğer materyallerden daha düşük sıcaklıklarda biriktirilebiliyor olmasıdır. Buna benzer yüksek özelliklerinden dolayı çinko oksit ve çinko oksit içeren nanoyapıların üretimi birçok farklı teknik ile denenmesi kaçınılmaz olmuştur (Choopun, S. ve ark., 2005).

ZnO nano yapısı, kimyasal buhar biriktirme (CVD), darbeli lazer biriktirme (PLD), metal-organik buhar faz ekspitaksi (MOVPE), moleküler ışın epitaksi (MBE) elektrokimyasal biriktirme, sol-gel, sprej-piroliz, termal buharlaşma ve magnetik alan sıçratma gibi kimyasal ve fiziksel çeşitli büyüme teknikleriyle sentezlenebilmektedir.

Şeffaf iletken oksit (TCO) filmler, yüksek elektriksel iletkenlikleri, görünür bölgede yüksek optik geçirgenliği ve kızılötesi (IR) bölgesindeki yüksek yansıtıcılığı nedeniyle, LCD üretimi gibi optoelektronik üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Badeker'in (V. Kapustianyk, 2012). TCO hakkındaki ilk araştırmayı bildirmesinden sonra, TCO filmleri güneş kolektörleri, gaz sensörleri ve likit kristal ekranlar gibi birçok optoelektronik uygulamanın önemli bir parçası olarak kullanılmaya başlanmıştır. Son dönemlerde, flor katkılı kalay oksit (FTO), indiyum katkılı kalay oksit (ITO), indiyum oksit (In_2O_3), kalay oksit (SnO_2), çinko oksit (ZnO), alüminyum katkılı çinko oksit (AZO), titanyum dioksit (TiO_2), kadmiyum oksit (CdO) ve benzeri saydam iletken oksit araştırılmaktadır. Araştırmaların çoğu, filmlerin elektriksel iletkenliğini ve optik şeffaflığını geliştirmek için ince filmler oluşturma üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca TCO malzemelerinin çoğunun n tipi yarı iletkenler olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle, n-tipi çinko oksit gibi filmleri p-tipi yapmak için çeşitli çalışmalar da mevcuttur. TCO filmlerinde, düz panel ekranlar, güneş pilleri ve LED'ler gibi özel uygulamalarda en yaygın kullanılan ITO ince filmlerdir, ancak maliyet sorunu safsızlığı nedeniyle katkılı ZnO filmleri de fazla dikkat çekmeye başlamıştır. Toksik değildir ve ucuzdur ve ITO ile karşılaştırılabilir elektriksel ve optik özelliklere sahiptir (El-Desoky, 2002).

Kübik çinko-blend veya altıgen wurtzite yapısında kristalleşebilen çinko oksit, II - VI ikili bileşik yarı iletkenler grubuna aittir. Tetrahedronun köşelerinde yer alan her bir anyon dört katyon ile çevrilidir. Bu tetrahedral koordinasyonun bağlanması, sp^3 kovalent bağının karakteristiğidir.

Bu nedenle, Şekil 1.1'de gösterildiği gibi, ZnO , wurtzit, çinko blendi ve kaya tuzu formlarında olabilmektedir. Normal şartlar altında, termodinamik olarak stabil faz wurtzit iken, çinko blende ZnO yapısı sadece kübik alttaşıllardaki büyüme ile ortaya çıkarılır; ayrıca, kaya tuzu yapısı nispeten yüksek basınçta büyür. Bu nedenle, PLD ve ZnO nanopartikülleri tarafından biriktirilen ZnO ince filmlerinin yapısı wurtzite yapısına aittir. Wurtzit yapısı, $c / a = 1,633$ oranında iki kafes parametresi olan $a = 3.250 \text{ \AA}$ ve $c = 5.206 \text{ \AA}$ değerinde altıgen bir birim hücreye sahiptir. Şematik yapı Şekil 1-2'de gösterilmiştir ve bu yapı iki iç içe geçen sıkı paketli altıgen (hcp) yapıya sahiptir. Her alt kafes, üç kat c - eksen boyunca birbirine göre temsil edilen ve kesirli koordinatı $u = 3/8 = 0.375$ (ideal bir wurtzite yapısında) miktarıyla temsil edilen bir atom türünden meydana gelmektedir (Tüzemen, 2007).



Şekil 1.3. ZnO würtzite kristal yapısı (Tüzemen, 2007).

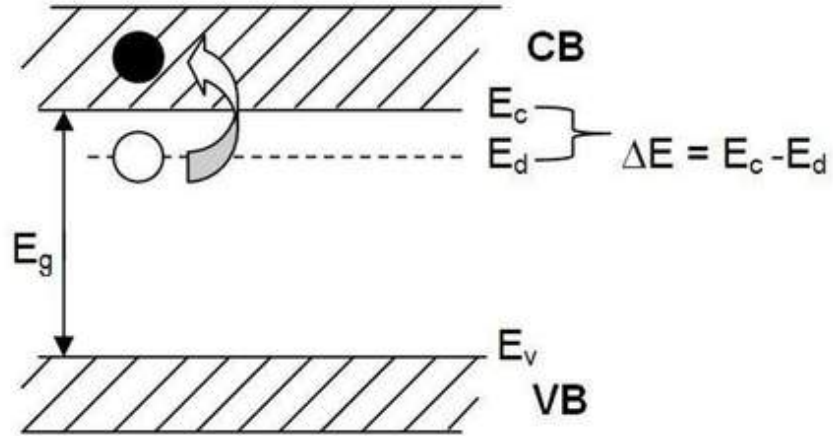
Çinko oksit yoğunluğu aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmaktadır;

$$\rho = \frac{nM}{VN_a} = \frac{MN_t}{N_a} \quad (\text{Denklem 1.1})$$

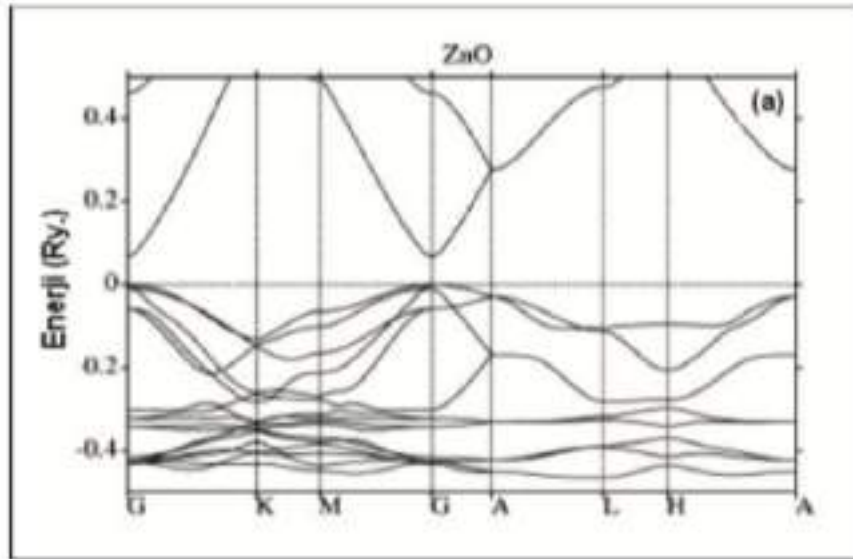
n, birim hücre başına düşen atom sayısı, M (g/mol) molekül ağırlığı, N_a (mol^{-1}) avogadro sayısı, N_t (cm^{-3}) serbest yük taşıyıcı konsantrasyonu, $V = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$ (cm^3) ise hacmi göstermektedir.

Çinko oksitin elektriksel öz direnci (ρ) taşıyıcı konsantrasyon (N) ve taşıyıcı hareketliliği (μ) ile belirlenir; burada e, elektron yükü olmak üzere $1 / (Ne \mu)$ olarak ifade edilmektedir. e'nin bir sabit olduğu bilinmektedir. Bu nedenle düşük direnç elde etmek için, taşıyıcı konsantrasyonu (N) ve taşıyıcı mobilitesinin (μ) aynı anda maksimize edilmesi gerekmektedir. Literatür araştırmaları göstermiştir ki maksimum taşıyıcı konsantrasyonuna ulaşma yöntemi oksijen atomudur. Alt tabaka sıcaklığının veya ortamdaki oksijen basıncının kontrol edilmesiyle oksijen boşlukları oluşturulabilmektedir.

Çinko oksit n-tipi bir yarıiletken olduğu için Fermi seviyesi iletkenlik bandına yakın yer almaktadır. Bununla beraber donör seviyesindeki bir elektronun iletkenlik bandına çıkabilmesi için ΔE enerjisine ihtiyaç vardır. Bu durum şekil 1.4'te gösterilmektedir.



Şekil 1.4. N-tipi yarı iletkende donör seviyesi ve aktivasyon enerjisi



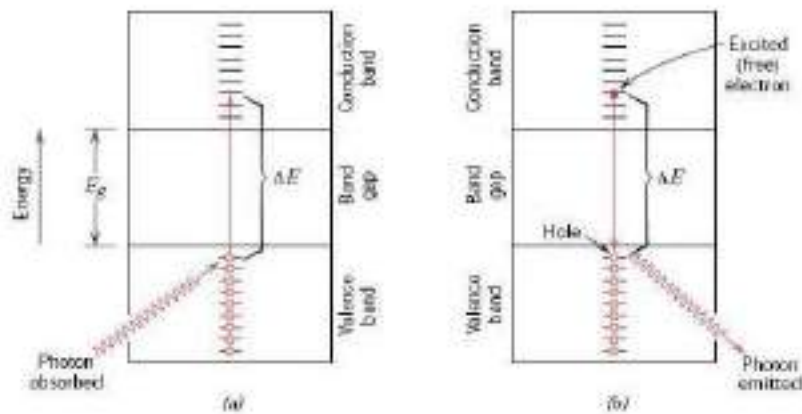
Şekil 1.5. ZnO 'nun band yapısı (Thangavel, 2006).

Çinko oksit yapısı film halindeyken saydam olabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı TCO malzemelerden biri olarak kullanılmaktadır. ZnO yapısının optik özelliklerini belirlemek için UV-Vis spektrometresi kullanılır.

Işık bir ortamdan diğerine geçtiğinde, birtakım etkileşimler oluşmaktadır. Işık radyasyonunun bir kısmı ortamdan iletilebilmekte, bir kısmı emilmekte ve bir kısmı da yüzeydeki ara yüze yansıtılmaktadır. Ayrıca, ince filmlerin yüzeyinde meydana gelen ışının I_0 yoğunluğu,

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (\text{Denklem 1.2})$$

olarak yazılabilen, iletilen, emilen ve yansıyan ışınların yoğunluğunun toplamına eşit olmak durumundadır. Yukarıdaki denklemin alternatif bir formu $T + A + R = 1$ 'dir, burada sırasıyla T, A, R, geçirgenlik (I_T / I_0), soğurma (I_A / I_0) ve yansıtıcılıktır (I_R / I_0). Bu nedenle, ışığı nispeten az absorpsiyon ve yansıma ile iletebilen malzemeler şeffaftır. ZnO ince filmler gibi katı malzemeler içinde meydana gelen optik olaylar, elektromanyetik radyasyon ile atomlar, iyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşimi içerir. Bu etkileşimler arasında elektronik kutuplaşma ve elektron enerjisi geçişleri en önemlileridir. Bununla birlikte, elektronik polarizasyonla absorpsiyon yalnızca, bileşen atomların gevşeme frekansı çevresindeki ışık frekansları için açıklanmaktadır. Bu nedenle, kısa dalga boyunda ($\lambda < 400\text{nm}$) ZnO filmler gibi metalik olmayan malzemeler için, soğurma olayları temel enerji boşluğu ile açıklanabilmektedir. Malzemelerin elektron enerji bandı yapısına bağlı olan, ZnO ince filmler gibi yarı iletkenler için bant yapıları önemli bir özelliktir.



Şekil 1.6. Bir elektronun bant boşluğu boyunca uyarıldığı, değerlik bandında bir boşluk bıraktığı metalik olmayan malzemeler için foton soğurma mekanizması.

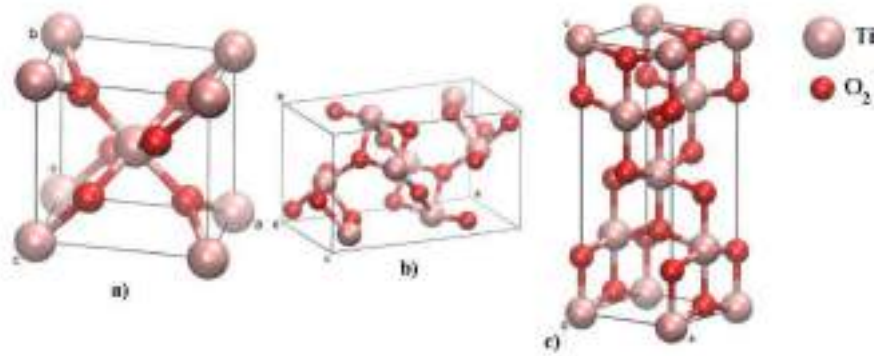
Şekil 1-6(a) soğrulan fotonun enerjisi, E , ki bu bant aralığı enerjisinden, örneğin mutlaka daha büyüktür. (b) Bant boşluğu boyunca doğrudan elektron geçişi ile ışığın foton emisyonudur. (Mohamed. A., 2015). Burada gösterildiği gibi, ışığın bir fotonun absorpsiyonu muhtemelen bir elektronun neredeyse doldurulan değerlik bandından, bant aralığı boyunca ve iletken bant içindeki boş bir duruma yükseltilmesi veya uyarılması ile meydana gelir; İletim bandında serbest bir elektron ve değerlik bandında bir delik oluşturulur. Ayrıca, ΔE uyarma enerjisi,

$$E = h\nu \quad (\text{Denklem 1.3})$$

Elektron geçiş denkleminde dayanan emilen foton frekansı ile ilgilidir. Bu nedenle, absorpsiyon fenomenleri sadece foton enerjisi $h\nu > E_g$ olarak temsil edilen bant aralığı E_g 'den büyükse gerçekleşebilmektedir.

1.3.Titanyum Dioksit ve Özellikleri

1800'lü yılların ilk çeyreğinde keşfedilen TiO_2 'nin üretimi 1900'lü yılların ilk çeyreğinde gerçekleştirilmiştir ve günümüze gelinceye kadar pek çok bilimsel araştırmaya konu olmuş bir malzeme olarak göze çarpmaktadır. TiO_2 doğada "ilmenite" cevherinin saflaştırılması ile elde edildiği gibi sentetik olarak da elde edilebilmektedir. TiO_2 'nin temelde üç farklı yapısı bulunmaktadır. Bunlar Anataz, Rutil ve Brookite yapılarıdır. Anataz ve Rutil tetragonal kristal yapısına sahipken Brookite formu ortorombik kristal yapıya sahiptir. Anataz, Rutil ve Brookite formlarının birim hücreleri Şekil 1.7'de gösterilmektedir (Şam, 2007).



Şekil 1.7. TiO_2 'nin (a) Rutil (b) Brookite ve (c) Rutil formlarının birim hücreleri (Şam, 2007).

TiO₂'nin Rutil ve Brookite formları sırasıyla 3.39 ve 3.30 eV'luk yasak bant aralıklarına sahipken Anataz formu 3.60 eV'luk yasak bant aralığına sahiptir (Şam, 2007).

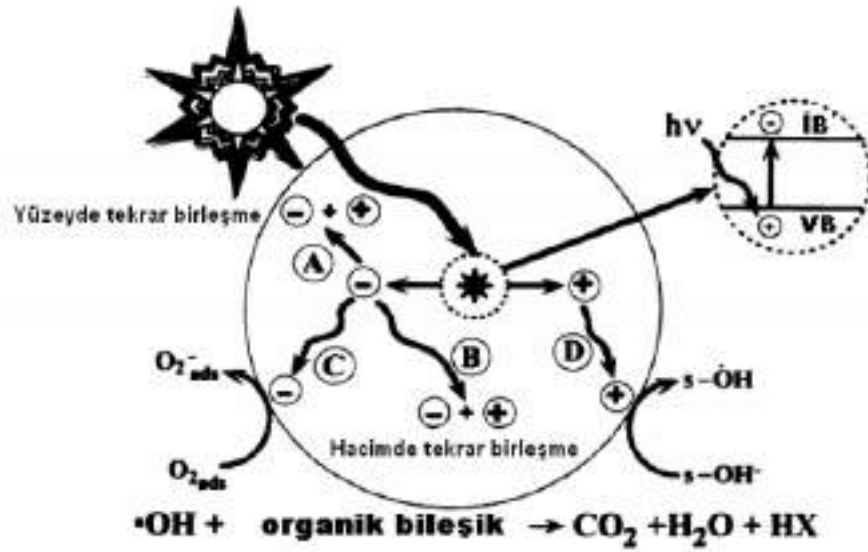
Titanyum dioksit (TiO₂) sahip olduğu üstün optik, elektrik ve fotokatalitik özelliklerinden dolayı güneş pilleri, kendi kendini temizleyebilen boyalar, buğu tutmayan camlar ve çevresel arıtma gibi uygulama alanlarında tercih edilmektedir. UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren Titanyum dioksit (TiO₂), organik grupları parçalayabilen yarıiletken bir materyaldir. Çok yönlü bir geçiş metali oksittir.

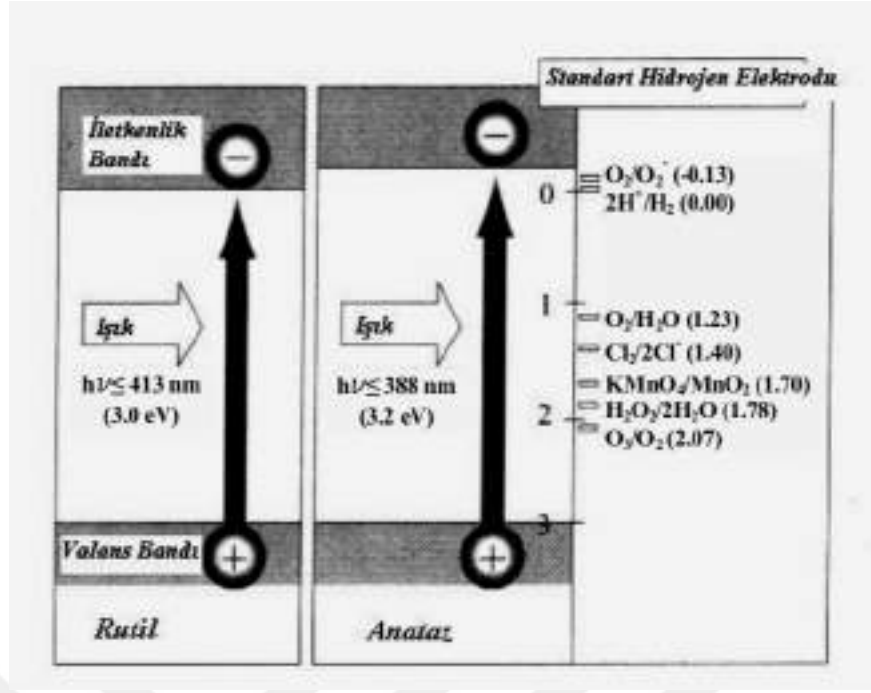
Günden güne hızla ilerleyen teknolojik gelişmeler, modern cihazların geliştirilmesini ve enerji verimliliğini oldukça önemli hale getirir. Bu özellikleri yüksek oranda sağlayan elektrokromik malzemeler dikkatleri üzerine çekerken, fotokataliz uygulamalarında ise yüksek derecede etkin malzeme olması nedeniyle ilgi görmektedir. TiO₂ biyolojik ve kimyasal olarak inert, kararlı, ucuz olup toksik özellik göstermemektedir. Elektrokromik malzemeler binalarda, yolcu uçaklarında, uzay araçlarında, arabalarda ve güneş gözlüklerinde kullanılır. Geçiş metalleri oksitlerinden sayılan titanyum dioksit (TiO₂) ince filmlerinin hazırlanması son dönemlerin dikkat çeken çalışmaları arasında yer almaktadır. TiO₂ Kırılma indisinin büyük olduğu TiO₂ ince filmler, dalgaboyu dağılımlarında daha büyük geçirgenlik gösterir. (Karunagaran, 2005). TiO₂ ince film olarak elektrokromik devre elemanı, termokromik devre elemanı, elektrokromik film, yansıtmayan kaplama veya yüksek yansıtımlı kaplama olarak saydam iletkenler, kendi kendini temizleyebilen ve buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde, kanser tedavisi uygulamalarında, havanın arındırılmasında, suyun arıtılmasında, kozmetikte, boyalarda, güneş pilleri ve gıda ürünleri gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, farklı özelliklerinden dolayı değişik çalışma alanlarında karşımıza çıkmaktadır (Bardakçı, 2007).

Titanyum dioksit ince filmler RF manyetik alan sıçratma, ultrasonik sprey piroliz, kimyasal buhar depolama, darbeli lazer biriktirme, DC magnetron, sol-jel gibi birçok ince film kaplama yöntemi kullanılmaktadır. Çoğunlukla amorf olan biriktirilmiş filmler için, biriktirme sonrası tavlama, filmlerin mikro yapılarını değiştirmede anahtar faktördür. Rutil faz iyi stabiliteye ve yüksek kırılma indisine sahiptir, bu da onu lenslerdeki koruyucu kaplamalar için uygun kılmaktadır (Takikawa,1999).

Çizelge 1.2. Rutil ve anatazın karşılaştırılması (Fujishima,1999)

Özellikleri	Rutil	Anataz
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal
a latis yapısı	4.58 Å	3.78 Å
a latis yapısı	2.95 Å	9.49 Å
Özgül ağırlık	4.2	3.9
Kırılma indisi	2.71	2.52
Sertlik	6.0-7.0	5.5-6.0
Permittivity	114	31
Ergime noktası	1858°C	Yüksek sıcaklıklarda rutile dönüşür

Şekil 1.8. TiO₂' in fotokatalitik etkisinin şematik gösterimi



Şekil 1.1.9. TiO₂'in enerji diyagramı ve redox potansiyelleri (Fujishima,1999).

Konuyla ilgili, titanyum oksit filmlere gümüş, tungsten ve molibden katkılanırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu üç araştırmanın da, titanyum oksit filmlerin işlevselliğine farklı mekanizmalar üzerinden ciddi katkılar yapacak nitelikte olduğu belirtilmiştir. Anataz formundaki TiO₂ diğer TiO₂ türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir.

Tez çalışmasında manyetik alan sıçratma sistemi kullanılarak farklı sıcaklıklarda ZnO ve TiO₂ filmler oluşturulmuş ve özellikleri incelenmiştir. Bunlar içinden farklı yönetime sahip ZnO ince filmlerin üzerine, aynı üretim şartlarında TiO₂ ince filmler büyütülmüştür.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Suma M. N. ve ark. (2019) akustik sensör uygulaması için ZnO ince filmin RF magnetron sputter yöntemi ile üretmiş ve karakterize etmiştir. Yaklaşık 680 nm kalınlığındaki ZnO ince film, mikroyapısı ve morfolojisi X ışını kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Standart bir elektroakustik kalibratör kullanılarak ZnO ince filminin algılama özelliği incelenmiştir. Sentezlenen ZnO ince filmlerde, farklı ses basıncı seviyeleri için gözle görülür piezoelektrik voltaj çıkışı üretilmiştir .

Ondo-Ndong ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, % 99.99 saflıkta ZnO hedef malzemesi kullanarak Si ve cam alttaşlar üzerinde RF manyetik alan sıçratma tekniği ile biriktirilen ince çinko oksit filmlerde püskürtme basıncının etkisi incelenmiştir. Katmanların fiziksel özelliklere göre kalınlık etkisinden kaçınmak için, 0,8 ila 1,1 μm arasındaki karşılaştırılabilir kalınlıktaki örnekler üzerinde çalışılmıştır. Bir MEMS sürecine entegrasyon için, çoğunlukla en uygun şart alt tabakanın çok düşük bir sıcaklıkta ısıtılmasıyla biriktirme yapılmasıdır. X-ışını kırınım spektrumları, ZnO ince filmlerinin altıgen würtzit olduğunu ve c-ekseni yönelimi sergilediğini göstermiştir. Tercih edilen yönelim, RF magnetronun püskürtülmesiyle biriktirilen tüm ZnO örnekleri için (002) yönü boyunca olduğu rapor edilmiştir. Genel gözlemlerde, tanecik boyutu, iç gerilmeler, kayma yoğunluğu ve tam genişlik gibi parametrelerin filmin püskürtme basıncına bağlı olarak yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) meydana getirdiğini göstermektedir. Biriktirilen numunenin 3.35 mTorr basınçta en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Geçirgenli görünür bölgede %90' dan fazla çıkmıştır.

Abdallah, B. ve ark., (2017) yaptığı çalışmada würtzit yapılı ZnO ince filmler, oda sıcaklığında radyo frekansı (RF) magnetron sputter yöntemi kullanılarak Si (100) ve cam alttaşlar üzerinde büyütülmüştür. ZnO ince filmler, XRD ile karakterize edilmiştir. (100) sıfır oksijen akışında artan oksijen oranı ile büyütüldüğü zaman (002) yönelimine sahip olduğu gözlenmiştir. ZnO filmlerinin kalınlığı, kesitten alınan SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. İnce filmlerin stokiyo metrisi, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ve Rutherford Backscattering Spektroskopisi (RBS) ile ölçülmüştür. Optik bant boşlukları UV spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Oksijen oranının bir fonksiyonu

olarak 3.24 ila 3.29 eV arasında değiştiği bulunmuştur. Ayrıca, fotolüminesans (PL) spektrumları, daha yüksek oksijen akışında daha fazla kusur göstermiştir. Tavlanan filmlerdeki kristalin kalitesi, oksijenin artışı ile düşmekte olduğu görülmüştür.

Rahmane, S. ve ark., (2015) yaptığı çalışmada, polikristal şeffaf iletken alüminyum katkılı çinko oksit (ZnO: Al) filmleri, oda sıcaklığında RF manyetik alan sıçratma tekniği ile cam ve silikon alttaşlarlarda başarıyla üretilmiştir. Daha sonra bu numunelerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin kalınlığa bağlılığı incelenmiştir. Yapısal karakterizasyon, X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. DC elektrik direnç ölçümü, oda sıcaklığında karanlıkta dört noktalı prob tekniği kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Optik karakterizasyon için UV-Vis spektroskopisi yapılmıştır. Sonuçlar, biriktirilen tüm filmlerin, tercih edilen (002) yönelimde güçlü bir kristal vürtzit yapısı sunduğunu göstermektedir. Film kalınlığının artmasıyla, basınç gerilmesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Elektrik direnci, film kalınlığının artmasıyla azalmaktadır ve ölçülen en küçük değer 1500 nm kalınlığındaki film için $8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ZnO:Al filmleri, görünür bölgede sadece %90'dan daha büyük bir ortalama geçirgenliğe sahip olmayıp, aynı zamanda film kalınlığına bağlı olarak 3.32 ile 3.49 eV arasında bir optik bant boşluğuna sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Gao, W. ve ark., (2014) yaptığı çalışmada, ZnO ince filmleri, Zn veya ZnO hedefler kullanılarak, doğru akım (DC) veya RF magnetron püskürtme ile cam alttaşlarlar üzerine biriktirilmiştir. SEM ve XRD analizi, bırakma modunun tipi, plazma uyarma, çalışma basıncı ve oksijen kısmi basıncı, sapma ve çalışma mesafesi, filmlerin kalitesini ve mikro yapısını önemli ölçüde değiştirebileceğini göstermiştir. ZnO filmlerin elektriksel iletkenliği biriktirme modundan (DC veya RF), kristal yapıdan, kimyasal bileşimden ve mikro yapıdan güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Bu filmlerin fotolüminesansı da incelenmiş ve işlem parametreleri, mikroyapı ve özelliklerin ilişkileri incelenmiştir.

Weifeng Yang ve ark. (2009) yapmış olduğu bu çalışmada, yüksek (002) tercih edilen yönelimli saydam iletken Al-katkılı çinko oksit (AZO) filmler, oda sıcaklığında RF magnetron sıçraması ile kuvars alttaşlarda biriktirilmiştir. Biriktirme parametrelerinin optimizasyonu, RF gücüne, vakum odasındaki Ar basıncına ve hedef ile alttaş arasındaki mesafeye dayanmaktadır. AZO ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri, X-ışını difraksiyonu, Hall ölçümü ve optik iletim spektroskopisi ile incelenmiştir. 250 nm

kalınlıktaki $4.62 \times 4 \cdot 10^{-4} \text{V.cm'}$ ye kadar düşük elektrik direnci ve % 93.7 optik iletim ile filmler, görünür aralıkta 300 W RF gücünde, 30 sccm Ar akış hızında 7 cm'lik mesafede büyütülmüştür. Optik bant aralığı biriktirme durumuna bağlıdır ve 3,75–3,86 eV aralığındadır. Bu sonuçlar, ışık yayan diyotlar (LED'ler) ve AZO filmleri olan güneş pillerinin şeffaf elektrotlar, özellikle şeffaf elektrot desen aktarımı elde etmek için havalanma işlemi kullanılarak yapılmasını sağlamaktadır .

Han ve ark. (2005) tarafından p-tipi yarı iletken materyal olan silisyumun üzerine RF manyetik alan sıçratma tekniği kullanılarak ZnO büyütülmüştür. İnce filmlerin bazı özellikleri üzerine tavlamanın etkisi incelenmiştir. XRD sonuçlarında çıkan durumlarına göre çinko oksit filmlerin kristallliği tavlama ile yükseldiği görülmüştür. İlave olarak tavlanan numunelerin her birinde kristal doğrultusunda c-eksenine yönelim gözlenmiştir. Fotoluminesans sonuçları incelenmiş burada tavlama sonrasında herhangi bir pik gözlenmemiş ve herhangi bir bulguya rastlanmamıştır .

Choopun, S. ve ark. (2005) yapmış oldukları bu çalışmada püskürtme süresi 40mTorr basıncında, bir argon atmosferinde ve 60 dakikada sentezlenmiştir. Elde edilen nanobeltlerin, kalınlığı genişliği ve uzunluğu yaklaşık 10-50 nm olan tek kristalli altıgen yapı sergilemekte olduğu gözlemlenmiştir. ZnO nanobelt, nanogaz sensörü kullanımları için önemli bir potansiyel uygulamaya sahiptir. Çinko oksit, yarı iletken, foto iletken, piezoelektrik ve optik dalga kılavuzu malzemelerinde kullanım için mükemmel bir materyaldir. ZnO nanoyapısı, kimyasal buhar biriktirme (CVD), darbeli lazer biriktirme (PLD, metal-organik buhar faz ekpitaksi (MOVPE), moleküler ışın epitaksi (MBE) gibi farklı teknikler ile sentezlenebilirken manyetik alan sıçratma yöntemi son zamanlarda daha yaygın şekilde kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sıçratma tekniğinde, daha düşük biriktirme sıcaklıkları, daha az film hasarı ve daha yüksek biriktirme oranı olması sebebiyle diğerlerine nazaran daha avantajlı bir teknik olduğu göstermektedir. Bu çalışmada, RF sıçratma tekniği kullanılarak katalizör kullanılmadan ZnO nanoyapısının bakır yüzeylerdeki sentezi incelenmiştir. Aynı zamanda elde edilen nanoyapıların, bakır alttaşlar arasında oksijen kullanılmadığı ve hiçbir ısınma olmadığı durumlarda tek kristalli özellikler sergilediğini gözlemlenmiştir .

Assunção, V. ve ark., (2003) çalışmalarında yüksek iletken ve saydam bir yapıya sahip olan galyum katkılı çinko oksit ince filmler, cam alttaşlarda yüksek büyüme hızlarında manyetik alan sıçratma yöntemiyle incelenmiştir. Argon basıncı 0.15- 2.1 Pa

arasında değişmektedir. 0.15 Pa' argon basıncı ve 175 W radyon frekansı gücünde en düşük direnç 2.6×10^{-4} ohm'dur (600 nm kalınlık için direnç yaklaşık olarak 6 ohm/sq esas alınarak yapılmıştır). 0.15 Pa'lık bir argon sıçratma basıncı ve 175 W'lık güç ile yapılan bu çalışmada oluşturulan ince filmler yaklaşık %90'lık toplam bir geçirgenlik göstermektedir. Daha yüksek sıçratma basıncı için, dirençteki artış ve hareketlilik hem de taşıyıcı konsantrasyonun azalmasından kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçların yüzey morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir .

Carcia ve ark. (2002) yaptığı çalışmada, ZnO ince film transistörleri, oda sıcaklığı civarında tutulan silisyum alttaşları üzerinde RF manyetik alan sıçratma tekniği ile üretmişlerdir. Cihazların en iyi alan etkisi mobilitesi kapalı/açık durumunda $2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ değerinden büyük olduğunu gözlemlemişlerdir. Üretilen ZnO filmlerin 10^5 ohm.cm civarında öz direnci, yüksek optik şeffaflığı (<400 nm dalgaboyu için %80) tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıkta görünür saydamlık ve mükemmel transistör özellikleri birleşimi, ZnO ince film transistörleri, sıcaklığa duyarlı yüzeylerde esnek elektronikler için işlevsel kılmıştır.

Salman, S.H. ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada 80 nm kalınlıkta cam üzerinde yapılan testlerle, magnetron sputter yöntemi ile absorpsiyon ve transmisyon spektrumları ile ilgili özellikleri analiz etmiştir. Literatür araştırmasında yaygın en önemli parametreler arasında yer alan (absorbsiyon katsayısı (α), sönme katsayısı (k), bant aralığı (E_g), optik iletkenlik) üzerinde yapılan çalışmalar ile dalga boyu aralığının 300-1100 nm'deki spektral geçirgenlik verilerine bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin bu dalga boyu aralığındaki kuvvetlere bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Grayeli Korpi A.R.ve ark., (2017) yaptıkları çalışmada, 300 nm civarında kalınlığı olan titanyum dioksit (TiO_2) filmler, sabit RF sıçratma gücünde (200 W) ve yüksek sıçratma basıncında, oda sıcaklığında reaktif RF manyetik alan sıçratma yöntemi ile cam alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Oksijen varlığının, filmlerin büyümesi ve özellikleri üzerindeki etkileri, örnek büyütme sırasında farklı $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ oranlarında (0.0'dan 0.3'e kadar) Ar ve O_2 karışımları kullanılarak incelenmiştir. Kristalin özellikleri ve yüzey morfolojisi, sırasıyla X-ışını difraksiyonu (XRD) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Optik özellikleri UV-Vis-NIR spektroskopisi ile

araştırılmış ve kırılma indisi ve filmlerin kalınlığı Swanepoel yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, tüm TiO₂ filmlerinin bir anataz fazda olduğunu ve en büyük kristalitenin O₂/(Ar+O₂) 0.2'de olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, AFM çalışmaları, O₂/(Ar+O₂) oranı 0.0'dan 0.3'e yükselirken, tane büyüklüğü ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığını göstermektedir. Ayrıca, O₂/(Ar+O₂)=0.2'de hazırlanan film için bir maksimum kırılma indisi elde edilmiştir.

TiO₂ ince filmler yaygın uygulamalarından dolayı büyük önem taşımaktadır. Nezar ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada alttaşın TiO₂ kristal fazı elde etmek etkisini incelemişlerdir. Alttaşı ısıtmadan kristalli TiO₂ ince filmlerin reaktif RF manyetik alan sıçratma kullanılarak oda sıcaklığında biriktirilmesinin mümkün olduğu üzerine bulgular saptamışlardır. Biriktirilen ince filmler, XRD, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), UV-spektroskopisi, Raman spektroskopisi, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve AFM kullanılarak incelenmiştir. Ortalama kristalite büyüklüğü, X-ışını kırınımı kullanılarak hesaplamıştır. Sonuçlar, filmlerin yüzeyini pürüzlüğü olduğunu ve rutil fazın oluşumunu desteklediğini göstermiştir. UV-Vis spektrumları, filmlerin görünür bölgede şeffaf olduğunu ve UV bölgede kuvvetli bir şekilde soğrulduğunu göstermiştir. Bu çalışma, alttaşın özelliklerinin, TiO₂ kristalizasyonunda rol oynadığını ve bu filmlerin oda sıcaklığında biriktirilmesinde umut verici ve etkili bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

Wang ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, bakır iyonu ile birleştirilmiş argon gazı içeren saf TiO₂ ince filmi DC manyetik alan sıçratma yöntemi ile üretmişlerdir. Hazırlanan filmlerin kristal dokusu, yüzey morfolojisi, enerji boşluğu ve optik özellikleri, XRD, SEM, XPS, UV-Vis spektroskopisi ve Raman spektroskopisi gibi yöntemlerle incelenmiştir. Sonuçlar, büyütülen TiO₂ filminin esas olarak saf Ar gazı ile oda sıcaklığında anataz yapısına sahip olduğunu göstermiştir, ancak bakır atomlarının yapıya girmesi ile TiO₂'nin faz yapısının değiştiği sonucu bulunmuştur. XRD paternleri ve Raman spektrumları, Cu konsantrasyonunun yüksek konsantrasyonlu (ACu/ATi+ACu) %20) rutil faz oluşumunu desteklediğini göstermiştir. Üstelik, TiO₂ kafesine Cu eklenmesi, bant aralığı daralmasına neden olmaktadır. Cu yapısının TiO₂'nin elektronik yapısı üzerindeki etkisini araştırmak için, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve periyodik modeller temelinde bant yapıları ve durumların yoğunluğu analiz edilmiştir.

Hem deneysel veriler hem de elektronik yapı hesaplamalar, film yapısındaki anatazdan rutil faza değişimin, Cu^{+1} 'in daha önce Ti^{+4} tarafından işgal edilen bölgelere olası bir şekilde dahil edilmesine atfedilebileceğini ve Cu'nun varlığının önemli etkilere yol açtığını göstermemiştir .

Bai, L.J., ve ark. (2013) tarafından farklı Zn/Ti oranlarına sahip olan ZnO-TiO₂ heteroeklem kompozit filmler serisi, manyetik alan sıçratma yöntemi büyütülmüştür. Magnetron hedefinin mevcut değerleri ayarlanarak Zn ve Ti'un mol oranı kontrol edilmiştir. Büyütülen filmler SEM, AFM, Raman ve XPS ile araştırılmış ve metil turuncu çözeltilerinin fotokatalitik ayrışması değerlendirilmiştir. Sonuçlar, Zn/Ti oranındaki artışla ilk önce film pürüzlülüğünde bir artış ve daha sonra film pürüzlülüğünde bir azalma olduğunu göstermiştir. TiO₂-ZnO filmlerinin hem tane büyüklüğü hem de pürüzlülüğü Zn/Ti oranı 1/9.3 olduğunda maksimum ve minimum değerlere ulaşılmaktadır. TiO₂ ve ZnO fazları şeklinde bulunan filme, Zn ve Ti elementleri çok az etki göstermektedir. Zn/Ti oranı, filmdeki anataz/rutil TiO₂ heterojunction miktarını etkilemektedir. Zn/Ti oranının artması ile birlikte, saf TiO₂ filmlere kıyasla 150 nm'ye kadar kıızıla kaydırılan soğurma bölgesi 450 nm'ye kadar uzanmaktadır ve kompozit filmin soğurma yoğunluğu artmaktadır. Bununla birlikte, heterojen kompozit filmlerin fotokatalitik kabiliyetleri, Zn/Ti oranına değil, TiO₂-ZnO kompozit filmlerin mikro yapılarına dayanmaktadır. Kirleticilerin fotokatalitik ayrışması Zn/Ti oranı 1:9.3 olduğunda en yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Duarte D.A.ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada fotokatalitik özelliği ile dikkat çeken materyallerin başında yer alan ve boya duyarlı güneş pillerine kullanılan TiO₂'yi, manyetik alan sıçratma yöntemiyle azot katkılı TiO₂ elde etmişlerdir. TiN bileşiğinin N ve TiO₂ birleşimi esnasında önemli bir rol oynadığını tespit etmişlerdir. Boya duyarlı güneş pillerine muadil olarak büyük bir katkı sağlayan N atomlarının TiO₂'ye dahil edilmesi işlemi, TiO₂ kafesine doğrudan dahil edilmesi ya da TiN bileşiğinin oksidasyonu ile hazırlanabilmektedir. TiN oksidasyonunda her iki yönlü birleşmede, reaktif sıçratma ile hazırlanan N katkılı TiO₂'in optik absorpsiyonunda ani artışlar gözlemlenmiştir.

Nair , P.B. ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada TiO₂ ince filmler, RF manyetik alan sıçratma tekniği ile kuvars alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Farklı RF güç değerlerinde ve püskürtme basınçlarında biriktirilen ve 873 K'de tavlanan filmler, XRD, mikro Raman

spektroskopisi, XPS, SEM, UV-Vis spektroskopi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD spektrumu, filmlerin doğada biçimsiz olduğunu göstermekteyken, mikro-raman analizi tüm örneklerde anataz fazının varlığını göstermiştir. Düşük sıçratma basıncında, RF gücündeki artış, rutil faz oluşumunu kolaylaştırmaktadır. XPS çalışmalarında PL emisyonuna katkıda bulunabilecek oksijen kusurlarının varlığı olduğu tespit edilmiştir. Yüzey morfolojisi, SEM görüntülerinde belirgin olan sıçratma basıncındaki değişikliklerden çok etkilenmektedir. RF gücündeki artışla birlikte optik bant boşluğunda 3.65'ten 3.58 eV'a kadar bir düşüş gözlenirken, optik bant boşluğunda 3.65'ten 3.58 eV'a kadar bir azalma RF gücündeki artışla ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Sıçratma basıncındaki artış, optik bant boşluğunda 3.58'den 3.75 eV'lık bir artışa neden olmaktadır. Tüm örneklerde katı anataza kıyasla, absorpsiyon kenarının maviye kayması (blue shift), kuantum sınırlılık etkisine bağlanmıştır.

Ye, Q. Liu ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada farklı sıcaklıklarda tavllanmış RF manyetik alan sıçratma tekniği ile biriktirilen nano-titanyum dioksit ince filmlerin mikroyapıları ve hidrofilik özelliği, SEM, XRD, XPS ve teması açısı yöntemleri ile incelenmiştir. Kristal fazın, 800 °C'ye artırılmasıyla, amorfтан rutil yapıya dönüştüğü bulmuşlardır. Aynı zamanda, filmlerin yüzeyindeki organik kirleticilerin uzaklaştırılabileceği ve tavlama işlemiyle oksijen boşluklarının azaltılacağı belirtilmektedir. 300 °C'nin altındaki sıcaklıkta tavllanmış, şekilsiz TiO₂ ince filmler oldukça zayıf hidrofilik özellik gösterirken ve 400 ile 650° C arasındaki sıcaklıkta tavlanan, TiO₂ ince filmlerin anataz fazında süper hidrofilik özellik gözlenmiştir.

Ogawa, H. ve ark. (2007) yapmış oldukları bu çalışmada, oksijen radikalleri kullanılarak reaktif RF manyetik alan sıçratma ile MgO alttaşları üzerinde TiO₂ ince filmler biriktirilmiştir. Düşük sıcaklıkta kristalizasyon ve kristal yapısının kontrolünü gerçekleştirmek için, TiO₂ ince filmi biriktirme sırasında yüksek oranda reaktif oksijen radikali ışınlanmıştır. Alttaş ve Ti metal-hedef arasındaki mesafe 90 mm olduğunda ve alttaş sıcaklığı 125 °C'de tutulduğunda, radikal ışınlanmış TiO₂ filmi, rutil yapıda (110) bir yönelim sergilemiştir. 300 °C'de hazırlanan radikal ışınlanmış TiO₂ ince filmi, alttaş-hedef mesafesinin ayarlanmasıyla rutilden anataz yapısına dönüşmüştür. Alttaş-hedef 110 mm'ye sabitlendiğinde, TiO₂ filmi anataz yapısına sahip yüksek a-eksenli bir yönelim göstermiştir. TiO₂ rutil ve anataz ince filmler çok düzgün yüzeyli küçük tanelerden oluşmuştur.

Jeong, S.H. ve ark. (2004) tarafından optik uygulamalar için TiO_2 ve SiO_2 filmlerinin hazırlanması, çeşitli $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$ oranlarıyla ve oda sıcaklığı ile $400\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki alttaş sıcaklıklarında RF magnetron sıçratması kullanılarak denenmiştir. XPS ve optik spektroskopi araştırmaları, sıçratma ortamındaki oksijen ilavesinin, stokiyometrik bileşimler ve yüksek geçirgenliğe sahip TiO_2 filmlerinin büyümesi için gerekli olduğunu, SiO_2 filmlerinin O/Si oranının stokiyometrik bileşiğine sahip olduğunu göstermiştir. Filmler ortamdaki gaz bileşiminden bağımsız olarak görünür dalga boyu bölgesinde son derece şeffaf olmuştur. SEM, AFM ve FTIR ölçümleri, hem TiO_2 hem de SiO_2 filmlerinin yapısal özelliklerinin, sıçratma ortamına O_2 ilavesiyle önemli ölçüde iyileştiğini göstermiştir. O_2 ilavesi olmadan yetiştirilen filmlerle karşılaştırıldığında yüzey morfolojileri ve su emilimine karşı daha yüksek dirençler göstermiştir. Alttaşın 200 ile $400\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ısıtılması, TiO_2 katmanlarının kırılma indisini önemli ölçüde arttırmıştır. Bu durum da kristalitenin iyileşmesi ile birlikte daha yoğun yapıların olduğunu göstermiştir.

Heo, C.H. ve ark. (2004) tarafından titanyum dioksit ince filmler, manyetik alan sıçratma tekniği kullanılarak Si (100) ve cam alttaşlar üzerinde başarıyla büyütülmüştür. Polikrystal rutil TiO_2 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tavlandıktan sonra elde edilmiştir. Yönlendirilmiş, çatlaksız, stokiyometrik polikristalin rutil TiO_2 ince filmi $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tavlandıktan sonra elde edilmiştir. Filmin maksimum UV-görünür bölge geçirgenliği ve sertliği sırasıyla %90 ve $1700\text{ HK}_{0.025}$ 'tir. Tavlama sıcaklığı, RF gücü ve ilave O_2 miktarları gibi çeşitli büyütme parametreleriyle farklı temas açıları ve kristal büyüme yönleri gözlenmiştir. Farklılıklar, kristal yapısındaki değişiklikleri yansıtan anatazdan rutil faza geçişten kaynakladığı ifade edilmiştir. Çalışmada, ayrıca TiO_2 ince filmlerin geçirgenliğinin ve sertliğinin hem film kalınlığı hem de yüzey pürüzlülüğünden güçlü bir şekilde etkilendiği gözlemlenmiştir.

Miao L. ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada, anataz ve rutil tek fazlı TiO_2 filmleri Si alttaşları üzerinde kritik parametrelerin kesin bir kontrolü ile manyetik alan sıçratma ile büyütmüşlerdir. Filmlerin yapısı XRD, ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiş ve optik özellikleri spektroskopik elipsometri (SE) ile değerlendirilmiştir. TEM gözleminden hem anataz hem de rutil filmlerde kafes distorsiyonu tespit edilmiştir. Elde edilen kırılma indeksleri, sıçratma ile büyütülmüş filmlerin yoğunluklu yapısından dolayı ince filmler için rapor edilenlerden daha yüksek değerler sergilediği

gözlemlenmiştir. Optik yasak bant aralıkları, anataz ve rutil için ayrı ayrı elde edilen sönme katsayısı kullanılarak, Tauc Plot metodu ile hesaplanmış ve bulk malzemeler için bildirilenden daha büyük değerler elde edilmiştir. Daha büyük bant aralığının nedenini, kafes çarpıklığından kaynaklanan gerilimlerden kaynaklanıyor olabileceğini öngörmüşlerdir.

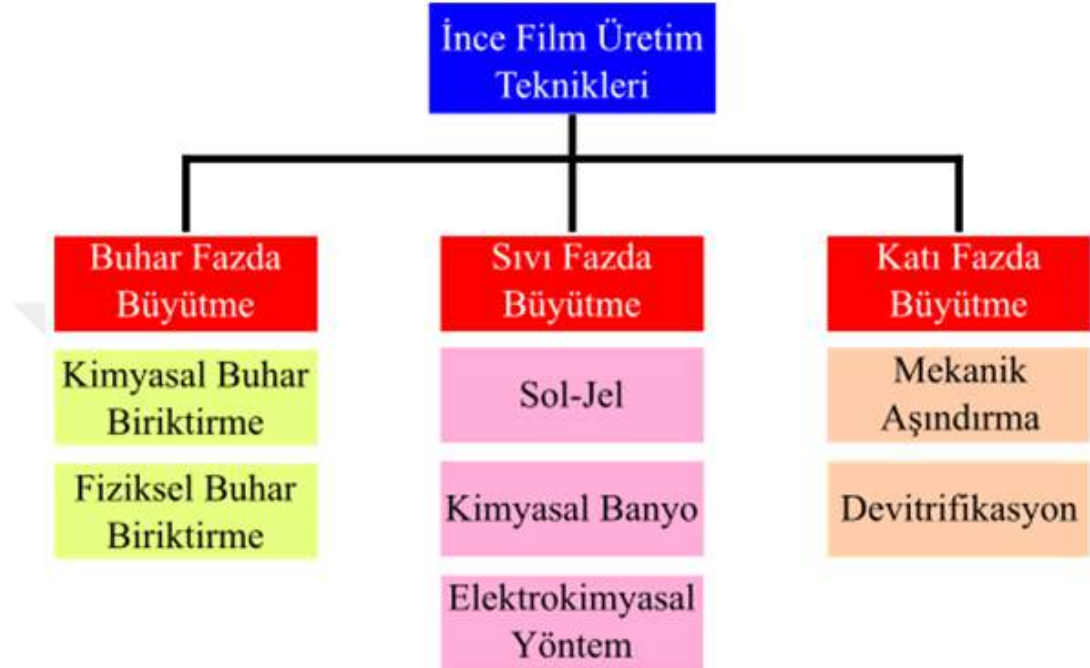
Garzella, C. ve ark. (2000) tarafından nanomalzeme ve nanoteknolojinin önemli bir materyali olan Ti, sol-jel ve manyetik alan sıçratma tekniği birlikte kullanılarak polimerik bir matris içinde dağılmış titanyum dioksit ince filmler hazırlanmıştır. Anataz formundaki nanoyapıya sahip saf TiO_2 filmlerin, 508 °C'deki tavlamadan sonra elde edildiği gözlemlenmiştir. İnce filmlerinin yapı karakterizasyonunda TGA/DTA, SEM ve TEM yöntemleri kullanılmıştır. Polimerik matrisin yapısında bulunan mikro yapıyı kontrol etmek için yapılan çalışmaların olduğu çalışmada geliştirilen aygıt gaz sensörü olarak kullanılmıştır. Oluşturulan Ti ince filmler ve TiO_2 sensörlerinin etanol ve metanol algılama özellikleri tespit edilmiştir.

Chang J.F. ve ark. (2000) 33nm kalınlığındaki TiO_2 ince filmleri, UHV (ultra yüksek vakum) şartlarında ve oda koşullarında 0°, 20° ve 30°'lik farklı büyütme açılarında rezistif-buharlaştırma yöntemiyle oluşturmuşlardır. Optik spektrumları, spektrofotometre ile 300–1100 nm dalga boyu (UV-vis) spektral aralığında ölçülmüştür. Kramers-Kronig analizi kullanılarak elde edilen kısımlar ve filmler için yasak bant aralığı enerjisi boşluk oranı Aspens teorisi kullanılarak belirlenmiştir. Bu şekilde UHV koşullarında titanyum dioksit ince filmlerinin üretimi için farklı büyütme açıları kullanarak optik parametreler arasındaki ilişki incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. İnce Film Üretim Yöntemleri

Bilimsel ve endüstriyel olarak günümüzde çok kullanılan ince filmler ilk başlarda cam ve seramikler üzerine süsleme yapmak amacıyla kullanılmıştır. İlerleyen teknoloji ve vakum sistemlerinin gelişmesi ile birlikte çok daha sofistike tekniklerle ve kontrollü ince filmler yapılmaya başlanmıştır. Bu teknikler günümüzde teknolojinin de temelini oluşturan tekniklerdir. İnce filmleri büyütme işlemleri, buhar fazda büyütme, sıvı fazda büyütme ve katı fazda büyütme olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır (Şekil 3.1) Buhar fazda büyütme işlemi ise kendi içinde iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar, kimyasal buhar biriktirme (CVD veya Chemical Vapor Deposition) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD veya Physical Vapor Deposition) olarak isimlendirilmektedir. CVD işleminde büyütülmesi istenen filmdeki malzeme veya malzemelere ait gazlar uygun sıcaklıkta bir yüzey üzerinden geçirilir. Reaksiyona giren gaz alttaş yüzeyinde birikir ve ince filmi meydana getirir. Fiziksel buhar biriktirme işlemi ise kendi içinde buharlaştırma (evaporation) ve sıçratma (sputtering) olarak iki kısma ayrılmaktadır (Şekil 3.2). Buharlaştırma işleminde vakum ortamında kaplanacak malzeme erime sıcaklığının üzerine farklı tekniklerle çıkarılır ve malzemenin buharlaşarak alttaş üzerine kaplanması sağlanır. Sıçratma işleminde ise kaplanacak malzeme (hedef) üzerinde plazma oluşması sağlanır ve hedef malzemeden kopan atomlar istenilen alttaş üzerine gönderilir. Böylece atom atom kaplama yapılarak ince film büyütülür.



Şekil 3.1. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

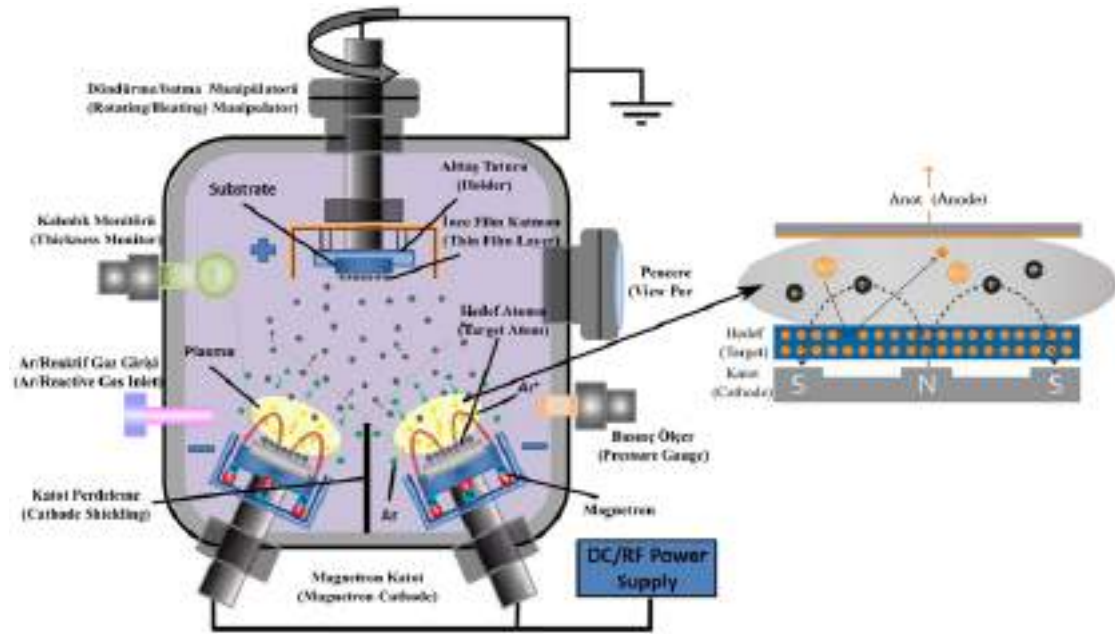


Şekil 3.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

3.2. Manyetik Alan Sıçratma Sistemi

Sıçratma işlemleri de farklı tekniklerle yapılabilmektedir. Bunlar içinden manyetik alanda sıçratma işlemi en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde hedef malzemesi (kaplanacak malzeme) ve alttaş uygun konumlarda aralarında belirli bir mesafe olacak şekilde bir vakum kazanı içine yerleştirilir. Hedef malzeme mıknatıslık özelliğine sahip magnetron denilen kısma yerleştirilir. Vakum alındıktan sonra ortama Ar (Argon) gazı gönderilir. Ar gazı bu sistem için plazma gazıdır. Argon seçilmesinin birkaç tane nedeni vardır. Bunlardan ilki argon gazının bir soy gaz olması ve ortamdaki atom veya moleküllerle reaksiyona girme isteğinin olmayışındır. İkincisi ise argon büyük bir atom olup çarptığı yüzeydeki atom veya atomları kazıyabilmektedir. Ortama verilen argon gazındaki atomların çok küçük bir kısmı birbirleri ile çarpıştıkları zaman elektron kaybederek elektron (e^-) ve Ar^+ iyonu meydana getirir. Bu negatif ve pozitif yüklü parçacıklar magnetronun manyetik alanına kapılırlar ve hedef malzemeye doğru ilerlemeye başlarlar. Bu esnada önlerine gelen diğer argon atomlarına çarparak onlarında iyonlaşmalarına neden olurlar. Bu şekilde manyetik alan içinde e^- ve Ar^+ iyonlarından meydana gelen bir plazma oluşur. Burada negatif yüklü e^- lar magnetrona yaklaşamazken pozitif yüklü Ar^+ iyonları manyetik alanın etkisi ile hedef yüzeyine hızlı bir şekilde çarpırlar. Çarpmanın etkisi ile hedef malzemenin yüzeyinden kopan atomlar pozitif yüklü olan ve alttaşın tutturulduğu yüzeye doğru giderler ve alttaş yüzeyine tutunurlar. Bu şekilde atomlar üst üste yerleşerek ince bir film meydana getirirler. Bu tür kaplamada kalitesi ve yapısı mükemmel olan homojen filmler elde edilebilmektedir. Bu kaplama yönteminde vakum kazanı içerisine Ar yanında reaktif gaz olarak O_2 , H_2 , N_2 gibi gazlar da verilebilmektedir. Bu şekilde kopan atomların alttaş yüzeyine tutunmadan önce reaktif gazlarla reaksiyona girerek bileşik oluşturması ve oluşan bileşiğin alttaşta tutunması sağlanmaktadır. Reaktif kaplama ile oksit, nitrit gibi yapılar elde edilebilmektedir. Manyetik alan sıçratma yönteminde güç kaynağı olarak RF (Radio Frequency) ya da DC (Direct Current) kullanılabilmektedir. DC ile yapılması planlanan kaplamalarda hedef malzemenin iletkenliğinin olması gerekmektedir. RF ile yapılması planlanan kaplamalarda ise iletken, yarı iletken veya dielektrik malzemelerin kaplaması yapılabilmektedir. Dielektrik malzemelerde hedef malzeme yüzeyinde şarj (yük birikimi)

olduğundan dolayı bu yükün giderilmesi için uygulanan gücün atımlı olması gerekmektedir. Bundan dolayı dielektrik malzemeler sadece RF güç kaynağı kullanılarak kaplanabilirken iletken ve yarıiletken malzemeler hem DC hem de RF güç kaynağı kullanılarak kaplanabilmektedir. RF güç kaynağı frekansı olarak manyetik alan sıçratma sistemlerinde yaygın olarak 13.86 MHz frekansı kullanılmaktadır. Manyetik alan sıçratma sistemine ve oluşan plazmaya ilişkin şematik gösterim Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Manyetik alan sıçratma sistemi ve magnetron üzerinde oluşan plazmaya ilişkin şematik gösterim.

3.3.ZnO İnce Filmlerinin Üretimi

Tez çalışmasında kullanılması planlanan ince filmler VAKSİS MİTAS 3M1T (Şekil 3.4) sistemi kullanılarak büyütülmüşlerdir. 3" çap, 0.125" kalınlığa ve %99.99 saflığa sahip Zn (Çinko) (PLASMATECH) metalik hedefi RF güç kaynağına sahip magnetron üzerine yerleştirilmiştir. Alttaş olarak ise SLG (Soda Lime Glass) kullanılmıştır. SLG'ler sabunlu su ile yıkandıktan sonra organik kalıntılardan kurtulmak için cam bir petri kabı içinde 10 dakika boyunca ultrasonik temizleyicide bekletilmiştir. DI (Deiyonize) su ile yıkandıktan sonra yine bir cam petri kabı konulan IPA (Iso-propil Alcohol) içinde 10 dakika boyunca ultrasonik temizleyicide bekletilmiştir. N₂ gazı ile kurutulan SLG'ler alttaş tutucuya (holder) yerleştirilmişlerdir. Vakum sistemi içine yerleştirildikten sonra vakum alınarak basıncın 5.10^{-7} Torr değerine düşmesi için

beklenmiştir. Basınç istenen seviye indikten sonra alttaşlar filmin büyütüleceği sıcaklığa ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra 30 dakika beklenmiş ve sıçratma işlemine geçilmiştir.



Şekil 3.4. VAKSIS MIDAS 3MIT manyetik alan sıçratma sistemi.

Sıçratma işlemi için vakum kazanı içine yüksek saflıkta (%99.99) Ar gazı 50 sscm (Standart Cubic Centimeters per Minute) akış oranında verilmeye başlanmış ve kazan vakumu basıncı 5.10^{-3} Torr seviyesine yükseltilmiştir. Daha sonra 200 W olacak şekilde magnetrona güç verilerek plazma oluşturulmuştur. Plazma oluştuktan sonra içeriye 5 sscm yüksek saflıkta (%99.99) O₂ gazı verilmiş ve Ar gazının akış oranı 45 sscm değerine düşürülmüştür. Böylece akış oranlarının 1/10 olması sağlanmıştır. Bu oran bütün üretimlerde sabit tutulmuştur. ZnO kompozisyonu için parametreler Çizelge 3.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Farklı sıcaklıklarda ZnO kompozisyonuna sahip ince filmler için parametreler.

Alttaş Sıcaklığı (°C)	Süre (Dakika)	Magnetron Gücü (Watt)	O ₂ /(Ar+O ₂)
200	150	200	1/10
250	150	200	1/10
300	150	200	1/10
350	150	200	1/10
400	150	200	1/10
450	150	200	1/10

3.4. TiO₂ İnce Filmlerinin Üretimi

TiO₂ ince film üretmek için 3” çap, 0.25” kalınlığa ve %99.99 saflığa sahip TiO₂ (Titanyum dioksit) (PLASMATECH) dielektrik hedef RF güç kaynağına sahip magnetron üzerine yerleştirilmiştir. Alttaş olarak ise yine SLG kullanılmıştır. Aynı temizlik işleminden geçirilen vakum sistemi içine yerleştirildikten sonra vakum alınarak basıncın 5.10^{-7} Torr değerine düşmesi için beklenmiştir. Basınç istenen seviye indikten sonra alttaşlar filmin büyütüleceği sıcaklığa ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra 30 dakika beklenmiş ve sıçratma işlemine geçilmiştir.

Sıçratma işlemi için vakum kazanı içine yüksek saflıkta (%99.99) Ar gazı 50 sscm akış oranında verilmeye başlanmış ve kazan vakumu basıncı 5.10^{-3} Torr seviyesine yükseltilmiştir. Daha sonra 200 W olacak şekilde magnetrona güç verilerek plazma oluşturulmuştur. TiO₂ direkt olarak hedef malzemesinden sıçratıldığı için ortama ektradan O₂ gazı verilmemiştir. TiO₂ ince film kompozisyonu için parametreler Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Farklı sıcaklıklarda TiO ₂ kompozisyonuna sahip ince filmler için parametreler.			
Alttaş Sıcaklığı (°C)	Süre (Dakika)	Magnetron Gücü (Watt)	Ar Akış Oranı (scm)
200	150	200	50
250	150	200	50
300	150	200	50
350	150	200	50
400	150	200	50
450	150	200	50

3.5. TiO₂/ ZnO İnce Filmlerinin Üretimi

İki malzemenin üstüste büyütülmesi ile elde edilecek yapı için ZnO ve TiO₂ yapısı XRD ile incelenmiştir. Temizlenen SLG alttaş, alttaş tutucuya yerleştirildikten sonra magnetronun birine Zn hedef malzemesi diğerine TiO₂ hedef malzemesi yerleştirilmiştir. Sistem vakumu arzu edilen seviyeye geldiğinde ZnO yapısı ile TiO₂ yapısının en iyi uyum sağlayacağı sıcaklık olarak belirlenen sıcaklık değerine kademeli olarak çıkılmıştır. İlk olarak SLG üzerine ZnO büyütülmüştür. Bunun için ZnO büyütme parametreleri aynen kullanılmıştır sadece süre 60 dakika olarak belirlenmiştir. ZnO ince filmin büyütülmesinden sonra ortamdan O₂ gazı uzaklaştırılmı ve alttaş sıcaklığı değiştirilmeden TiO₂ yapısı TiO₂ ince filmlerdeki büyütme parametreleri kullanılarak büyütülmüştür. TiO₂ ince filmin büyütme süresi de yine 60 dakika olarak belirlenmiştir.

3.6. İnce Filmlerinin Karakterizasyonları

3.6.1. Yapısal Karakterizasyonlar

Kristal yapıda periyodik düzlemlerden yansıyan X-ışınları ile kristal yapı hakkında detaylı bilgi elde etmek mümkündür. Bu teknikle kristal yapıdaki fazları, fazlardaki atomların pozisyonları hesaplamak mümkün olabilmektedir. ZnO, TiO₂ ince filmlerde ZnO ve TiO₂ fazlarını tespit etmek amacıyla X-ışınları kırınım spektroskopisi kullanılmıştır. Bunun için SLG üzerinde büyüyen ince filmler, GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) özelliği bulunan GNR marka ADP PRO 2000 modeli X-ışınları difraktometresinde $2\theta = 20 - 80^\circ$ arasında 0.01° adımlarla $\text{Cu}_{K\alpha} = 0.1541874$ nm dalga boylu X-ışınına maruz bırakılmıştır. İnce film yüzeyine gelen X-ışını ile yüzey arasındaki açı (w), 1° olarak sabitlenmiştir. Elde edilen kırınım desenleri incelenerek ince filmlerin kristal yapısı ve yapısal özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir. Bununla birlikte malzemedeki kristaliteyi hesaplamak için bir yaklaşım olan Scherrer denklemi (Scherrer 1918, Langford ve Wilson 1978) kullanılarak üretilen örneklerdeki kristalite hesaplanmıştır. Scherrer denklemi, Denklem 3.1’de gösterilmektedir.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Denklem 3.1})$$

Scherrer denkleminde tahmini L kristalite boyutunu, K tanecik şekline bağlı olarak değeri 0.89 ile 0.94 arasında değişen bir sabiti, λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, β XRD deseninde baskın pike ait maksimum şiddetin yarısındaki genişlik olarak ifade edilen ve radyan cinsinden olan FWHM (Full Width at Half Maximum) değerini, θ ise maksimum pikin pozisyonunun radyan cinsinden değeri olarak ifade edilmektedir. Genellikle K sabiti 0.94 olarak alınmakta olup tez çalışması için yapılan hesaplamalarda da 0.94 olarak alınmıştır.

Taramalı elektron mikroskopunda yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronlar malzeme yüzeyine odaklanır ve taratılır. Malzeme atomları ile elektron demeti arasında meydana gelen çeşitli etkileşimler uygun algılayıcılar ile toplanır ve dijital sinyaller çevrilerek ekrana verilir. Bu şekilde optik mikroskoplarının ayırma gücünün çok üstündeki çözünürlüklerde malzeme yüzeyi incelenebilmektedir. ZnO ve TiO₂ ince filmler HITACHI marka ve SU1510 modeli SEM cihazına konularak incelenmiştir.

ZnO ve TiO₂ ince filmlerin yüzey topolojileri hakkında bilgi edinebilmek için ince filmler Park System marka ve XE6 model AFM (Atomic Force Microscope) ile

incelenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu esnek bir manivela buna bağlı bir sivri uçtan (tip) meydana gelir. Sivri uç örnek yüzeyine yaklaştırılır. Bu esnada sivri uç ile örnek yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı belirli bir mesafede sabitlenir ve yüzeyde bir çizgi hattında sabitlenir. Sivri uç bir çıkıntı veya çukur ile karşılaşırse elektrostatik etkileşim sivri uç ile yüzey arasındaki mesafenin sabit kalmasını sağlayacak şekilde yukarı veya aşağı hareket eder. Gezici sivri ucun hareketleri bir lazer yardımıyla algılanarak görüntüye çevrilir. Bu şekilde belirlenen bir yüzey satır satır taranarak yüzey topografisi elde edilir. Bu mikroskobun hassasiyeti nm mertebesinde olabilmektedir. Molekülerin şiddetli bir monokromatik ışık ile uyarılması sonucunda saçılan ışık, moleküller hakkında ayrıntılı bilgiler sunmaktadır. Işık saçılması esnasında saçılan ışığın oldukça büyük bir kısmı gönderilen ışığın enerjisine sahip olur. Bu elastik saçılma olayı Rayleigh Saçılması olarak bilinir. Saçılan ışığın çok küçük bir kısmı ise ($1/10000$ veya $1/100000$ oranlarında) elastik olmayan saçılmalardan gelir. Bu elastik olmayan saçılmalar Raman Saçılması olarak bilinir. Raman spektroskopisinde saçılan ışınlar belirli bir açı altında incelenir ve Rayleigh Saçılmaları elimine edilir. Geriye kalan ve elastik olmayan saçılmalardan kaynaklanan ışınlar dedekte edilir. Bu ışınların enerjisi, ışık ile etkileşime giren moleküllerin titreşim enerjilerine bağlı olarak farklılıklar gösterebilir. Yani molekülün titreşim enerji düzeyleri tespit hakkında bilgi edinilebilir. Raman spektroskopisinde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. ZnO ve TiO₂ ince filmlerdeki atomlar arası bağlar hakkında ve moleküler titreşim düzeyleri hakkında bilgi edinebilmek için ince filmler Renishaw inVia Confocal Raman Spektrometresinde, 532 nm dalgaboylu 30 mW gücündeki lazer ile uyarılmıştır. Bu uyarım sonucunda ince filmlerden gelen Raman sinyalleri $120 - 900 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında incelenmiştir.

3.6.2. Optik Karakterizasyon

İnce filmlerin optik karakterizasyonları SHIMADZU marka ve UV – 1800 modelli UV (Ultra Violet) Spektrometresinde yapılmıştır. 250 – 1000 nm dalga boyu aralığında, ince filmlerin soğurma (absorption) ve geçirme (transmittance) spektrumları alınmıştır. UV spektrumları ince filmlerin optik davranışları hakkında değerli bilgiler sunmaktadır. Bu bilgilerden hareketle ZnO ve TiO₂ ince filmlerin yasak bant aralıkları hesaplanabilmektedir. Bir yarıiletkende gönderilen ışının enerjisinin soğurma katsayısına etkisi ölçülerek yasak bant aralığı hesabı yapılabilir. Gönderilen ışının sahip olduğu enerji malzemenin yasak bant aralığı enerjisinden büyükse ışın soğrulur küçük ise

soğrulmadan geçer. t kalınlığındaki bir filme gönderilen ışığın şiddeti I_0 ve dalga boyu λ olarak tanımlanırsa, geçen ışığın şiddeti gelen fotonun dalga boyuna ve filmin kalınlığına bağlı olarak değişir.

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\alpha t} \quad (\text{Denklem 3.1})$$

Bu denklemden α soğurma katsayısı olarak isimlendirilir ve α soğurma katsayısıdır. Denklem 3.2 ile elde edilir;

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{Denklem 3.2})$$

Buradan hareketle UV ölçümlerinden faydalanarak α soğurma katsayısı,

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{Denklem 3.3})$$

denklemini ile hesaplanır. Bu denklemden t film kalınlığı, T geçen ışığın geçirgenlik yüzdesidir. Soğurma bölgesinde yasak enerji bant aralığı Tauc denklemini denilen denklem ile hesaplanmaktadır (Tauc 1970).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^\gamma \quad (\text{Denklem 3.4})$$

Bu denklemden A , 10^{-7} ve 10^{-8} m^{-1} arasında değişen enerjiden bağımsız bir sabit, $h\nu$ foton enerjisi, E_g enerji bant aralığı ve γ bir sabittir. İzinli direkt geçişler için $\gamma=1/2$, yasak direkt geçişler için $\gamma=3/2$ ve indirekt geçişler için ise $\gamma=2$ 'dir. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiğinde oluşan eğrinin üst kısmından $h\nu$ eksenine çizilen doğrunun eksenini kestiği nokta E_g bant aralığı değeri olarak alınmaktadır (Aydın, 2016).

3.6.3. Elektriksel Karakterizasyon

Oluşturulan ZnO, TiO₂ ve TiO₂/ZnO ince filmlerin tabaka dirençleri Keithley 2450 sourcemeter cihazına bağlı Universal Probe FPP (dört nokta prob) sistemi ile karanlık ortamda alınmıştır.

Özdirenç ölçümleri için kullanılan yaygın ve kullanışlı bir teknik standart dört nokta yöntemidir. ρ özdirenç, voltaj ve akımın okunan değerleri arasındaki fonksiyonel ilişki, farklı geometriler için belirlenmiştir.

Bir akım kaynağı sonsuz genişlikteki bir tabaka için potansiyelde uzaklığa bağlı bir değişim verir:

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{I\rho_s}{2\pi} \ln r \quad (\text{Denklem 3.5})$$

Burada φ potansiyel, I akım, ρ_s tabaka direnci ve r akım kaynağının tabakaya olan uzaklığıdır.

Bir dipol (+kaynak ve – kaynak) için potansiyel aşağıdaki gibi olur.

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{I\rho_s}{2\pi} \ln \frac{r_1}{r_2} \quad (\text{Denklem 3.6})$$

Bu durumda tabaka üzerindeki FPP'un iki dış noktası dipol gibi görünür. Buradan hareketle; sonsuz genişlikte bir tabaka için potansiyel farklıdır.

$$\Delta\varphi = V = \frac{I\rho_s}{2\pi} \ln 2 \quad (\text{Denklem 3.7})$$

Buradan tabaka direnci:

$$\rho_s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} = \frac{V}{I} 4.5324 \quad (\text{Denklem 3.8})$$

olarak bulunur.

3.6.3.1. Dikdörtgen Malzemelerde FPP

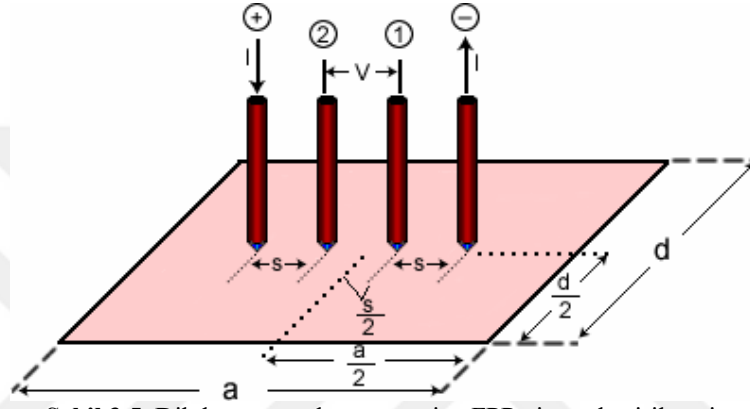
FPP ölçümlerinde dikdörtgen malzemenin boyutları a ve d olarak alınır (Şekil 3.7). Problar Şekil 3.5'te görüldüğü gibi simetrik yerleştirilir. İki merkez nokta, 1 ve 2, arasındaki voltajı elde etmek için, dipollerin sonsuz bir yerleşiminde olduğu (Şekil 3.8) kabul edilir. Bütün dipoller 1 ve 2 noktaları arasındaki voltaja katkı yapar (Yılmaz, 2008).

Ollendorf (1932) bir çizgi boyunca eşit aralıklarla yerleştirilen sonsuz sayıdaki akım kaynağı için potansiyel dağılımını aşağıdaki gibi ifade etmiştir;

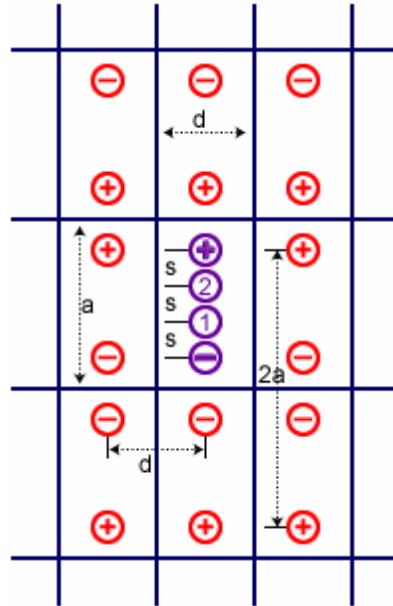
$$\varphi - \varphi_0 = -\frac{I\rho_x}{2\pi} \ln 2 \sqrt{\sin^2 \frac{\pi}{d} x + \sin^2 \frac{\pi}{d} y} \quad (\text{Denklem 3.8})$$

Kaynakların bütün çizgilerinde, 1 ve 2 noktalarının x koordinatları sıfır olacak şekilde koordinat sistemi seçilir. Bundan dolayı ifadeler basitleşir:

$$\varphi - \varphi_0 = -\frac{I\rho_x}{2\pi} \ln(e^{xy/d} - e^{-xy/d}) \quad (\text{Denklem 3.8})$$



Şekil 3.5. Dikdörtgen malzeme üzerine FPP nin yerleştirilmesi.



Şekil 3.6. FPP yönteminde dikdörtgen malzeme için görüntü sistemleri.

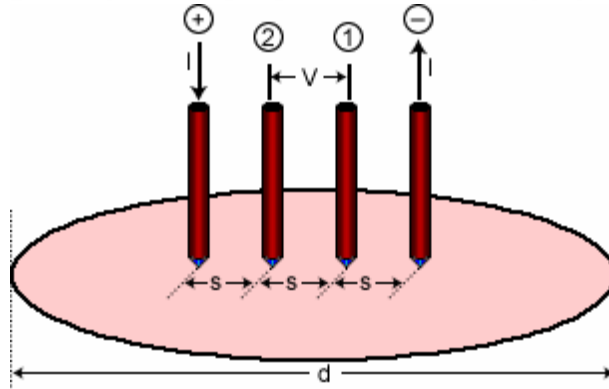
$$\Delta\varphi = -\frac{I\rho_s}{2\pi} \ln \left(\frac{e^{x(y_n+s)/d} - e^{-x(y_n+s)/d}}{e^{xy_n/d} - e^{-xy_n/d}} \right) \quad (\text{Denklem 3.9})$$

3.6.3.2. Dairesel malzemelerde FPP

Sınır şartlarını yerine getirmek için bir görüntü gereklidir. Bu görüntü, dairenin üzerindeki bir dipolden yansıma ile elde edilir. Malzemede FPP ile ölçülen voltaj aşağıdaki şekilde verilir:

$$V = \frac{I\rho_s}{\pi} \left[\ln 2 + \ln \left(\frac{\left(\frac{d}{s}\right)^2 + 3}{\left(\frac{d}{s}\right)^2 - 3} \right) \right] = I\rho_s \frac{1}{c\left(\frac{d}{s}\right)} \quad (\text{Denklem 3.10})$$

Burada d , dairenin çapıdır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Dairesel malzeme üzerine FPP nin yerleştirilmesi.

3.6.3.3.İnce Malzemelerde FPP

Bir filmde sonlu kalınlık w olmak üzere, voltaj yüzeye dik uygulanır (Şekil 3.10). Film sonsuz dilim gibi düşünülebilir ve uygun tabaka direnci elde edilir. Buradan malzeme öz direnci $\rho = \rho_s w$ olarak bulunur. Sonsuz genişlikli bir tabaka da FPP için

aşağıdaki ilişkiler mevcuttur:

$$\rho_s = \frac{V}{I} \ln 2 \quad (\text{Denklem 3.11})$$

Sonsuz genişlikteki filmin kalınlığı w olmak üzere, öz direnç aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\rho = \rho_s w = \frac{V}{I} w \frac{\pi}{\ln 2} F\left(\frac{w}{s}\right) \quad (\text{Denklem 3.12})$$

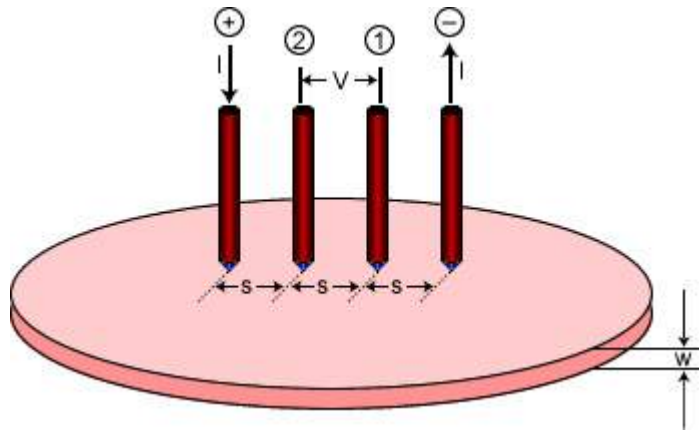
$F\left(\frac{w}{s}\right)$ düzeltme faktörüdür.

Bir sonlu malzeme için $F\left(\frac{w}{s}\right)$ birinci mertebe düzeltmesi gibi kullanılabilir.

Buradan bir film için öz direnç:

$$\rho = \rho_s w = \frac{V}{I} w C I \quad (\text{Denklem 3.13})$$

olarak bulunur (Demirci 2005).



Şekil 3.8. w kalınlıklı ince tabakaya FPP nin yerleştirilmesi.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

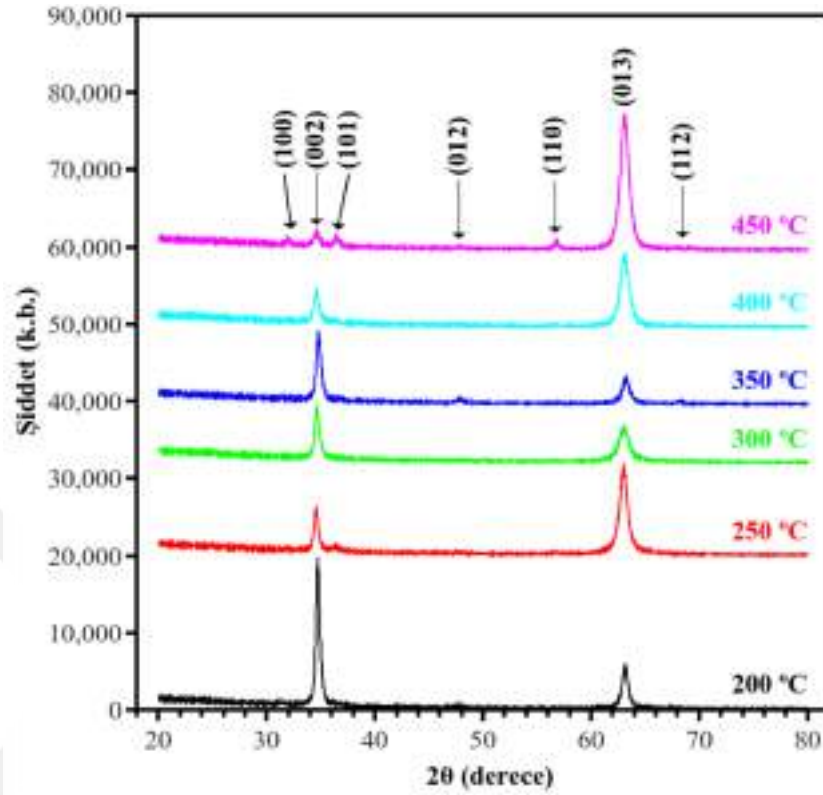
ZnO ve TiO₂ yakın yasak bant aralıklarına sahip yarıiletkenlerdir. Bu yarıiletkenlerin ince film formları saydam olması sebebiyle pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Ancak bazı malzemelerle ZnO daha uyumlu iken bazı malzemelerde TiO₂ daha iyi sonuç vermektedir. Tez çalışmasında TiO₂ / ZnO yapısının kendi içindeki uyumunun incelenilmesi hedeflenmiştir. Bunun için reaktif manyetik alan sıçratma yöntemiyle farklı sıcaklıklarda (200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C) büyütülen ZnO ve TiO₂ filmler yapısal, optik ve elektriksel özellikleri bakımından incelenmiştir. ZnO ince filmler reaktif sıçratma ile büyütülmüştür. Metalik Zn hedef malzemesinden kopan Zn atomları ortama giren oksijen ile tepkimeye girerek ZnO formunda SLG alttaş üzerine birikmiştir. TiO₂ ince filmler ise direkt olarak TiO₂ alttaştan sıçratılan TiO₂ moleküllerinin SLG alttaş üzerine birikmesiyle elde edilmiştir. Bu esnada ortama ekstra oksijen verilmemiştir. Daha sonra ZnO'nun farklı yönelime sahip iki örneği 200 °C ve 450 °C belirlenmiş ve bu örnekler üzerine TiO₂ ince filmi büyütülmüştür. Büyütülen ince filmlerin optik elektriksel özellikleri karşılaştırılmıştır.

4.1. ZnO İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

ZnO yüksek bant aralığına sahip (~3.3 eV) bir metal-oksit yarıiletkenidir (Abdullah ve ark. 2014). ZnO yüksek optik geçirgenliğinden dolayı optoelektronikte yoğun olarak kullanılmaktadır.

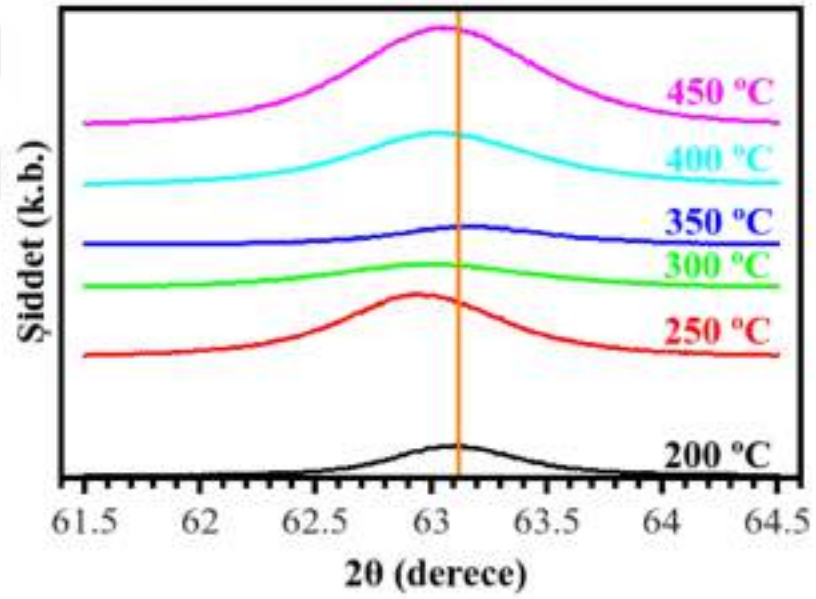
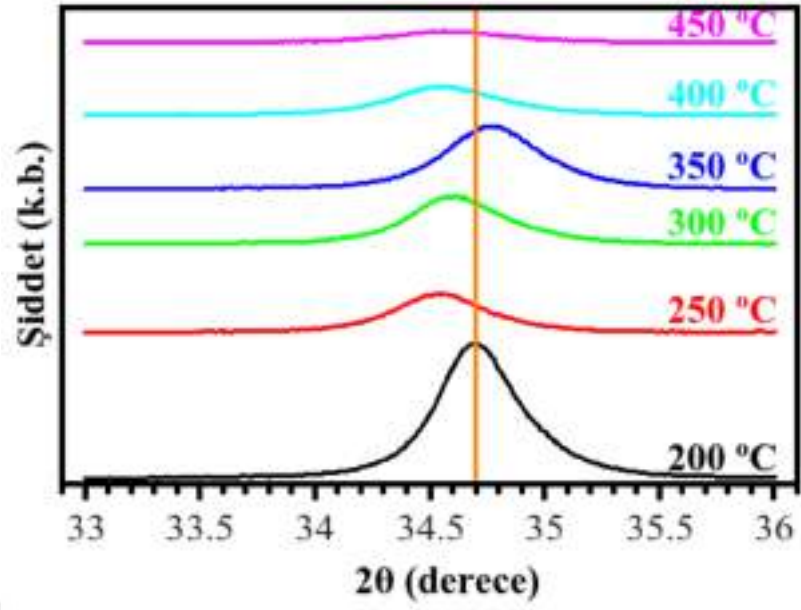
GNR ADP Pro 2000 marka ve modeli XRD cihazında takılı bulunan ince film dedektör ile analiz edilen filmler 20-80 ° aralığında 0.01° adımlarla $w = 1^\circ$ olacak şekilde X-ışınlarına maruz bırakılan filmler için XRD desenleri şekil 4.1'de gösterilmektedir. Şekil 4.1'de ZnO yapısına ilişkin XRD deseni ve piklere ilişkin düzlemler gösterilmektedir. XRD sonuçları farklı sıcaklıklarda büyütülen bütün filmler çok kristal vürtzit hegzagonal yapıya işaret etmektedir (Khan ve ark. 2010). Düşük sıcaklıklarda (002) yönelimi baskın iken 250, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda üretilen ince filmlerde (013) yöneliminin oluştuğu saptanmıştır. Sıcaklık artışına bağlı olarak yönelim değişmektedir. Ancak 200 – 300 °C arası sıcaklık da yine vürtzit yapısında farklı bir yönelime neden olmaktadır. Bununla birlikte 500 °C de tavlanan ZnO filmlerde (100) ve (101) piklerinin şiddetinde artış olduğu bilinmektedir (Nagayasamy ve ark. 2013). Literatür araştırmaları göstermiştir ki (002) yönelimi standart olarak vürtzit yapısının baskın pikidir. Ancak filmlerimizde (013) pikinin baskın olduğu durumlarda tespit edilmiştir. Bu, ZnO ince

filmin oluşumu sırasında alttaşın sıcaklığının yönelimi değiştirebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.1.Farklı sıcaklıklarda büyütülen ZnO ince filmlerin X-ışınları kırınımı desenleri.

Şekil 4.2 ve 4.3 sırasıyla (002) pikinin ve (013) piklerinin tepe noktalarında meydana gelen kaymaları göstermektedir. Her iki grafik de incelendiğinde 350 °C sıcaklıkta büyütülen filmin piklerinde hafif bir sağa kayma olduğu diğer piklerin ise sola kaydığı tespit edilmiştir. Bu kayma Çizelge 4.1’de gösterilen kristalite boyutundaki değişikliklerle ilişkili olarak yorumlanmıştır.



Sonuç olarak ZnO ince filmler 400 °C sıcaklığa kadar (002) yönelimine sahip iken 400 ve 450 °C sıcaklıklarda büyütüldüğü zaman (013) yönelimine sahip olmaktadır.

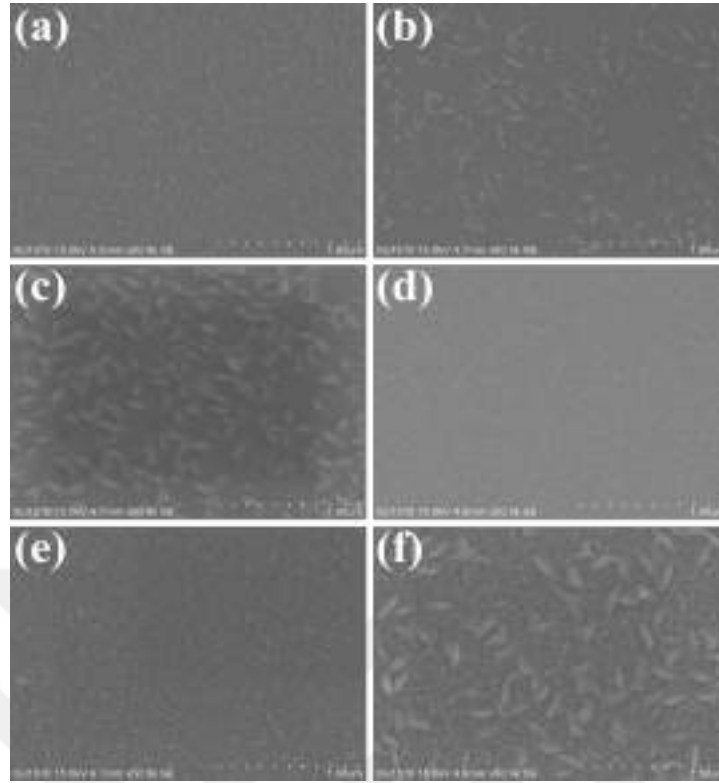
Çizelge 4.1.Farklı sıcaklıklarda üretilen ZnO ve TiO₂ ince filmlerin kristalite boyutları.

Malzeme Adı	FWHM (°)	2θ (°)	Kristalite Boyutu (nm)
ZnO@200 °C	0.50364	34.71034	17.18276
ZnO@250 °C	0.80877	62.95890	12.03962
ZnO@300 °C	0.52226	34.61686	16.65474
ZnO@350 °C	0.52423	34.77283	16.59921
ZnO@400 °C	1.03471	63.05494	9.41548
ZnO@450 °C	1.0297	63.06525	9.46181

Çizelge 4.1 incelendiğinde ZnO yapısında sıcaklı bağlı iki farklı yönelim bulunmaktadır. Bunlardan 250, 400 ve 450 °C üretilen ince filmlerde (013) piki baskınken diğer ince filmlerde (002) piki baskındır. Scherrer denkleminde ortalama kristalite boyutu hesaplanırken baskın pik göz önünde bulundurulmuştur. Bundan dolayı 250, 400 ve 450 °C’de ZnO ince filmlerde maksimum şiddetli piklerin 2θ değerleri ~63° civarındadır. Diğer ince filmlerde ise maksimum şiddetli piklerin 2θ değerleri ~34.5° civarında belirlenmiştir. Hesaplanan kristalite boyutları (002) yönelimine sahip 200, 300 ve 350 °C’de üretilen ince filmler için ~17 nm civarındadır. Bununla birlikte (013) yönelimine sahip ve 250 °C’de büyütlen film için kristalite boyutu ~12 nm civarında hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda (400 ve 450 °C) ise kristalite boyutunda ciddi bir azalma meydana gelmiş ve ~9.5 nm değerine kadar düşmüştür.

Sıcaklıkla kristalitenin artmış olması beklenirken bu düşüşün nedeni ince filmlerdeki yönelim değişimiyle alakalı olduğu düşünülmektedir. Literatür araştırmalarında vürtzit ZnO ince filmlerin yönelimi (100), (002) ve (101) olabilmekte iken hegzagonal yapının farklı konumlanması sonucu ortaya çıkan (013) yöneliminin neden tam olarak bilinmemektedir.

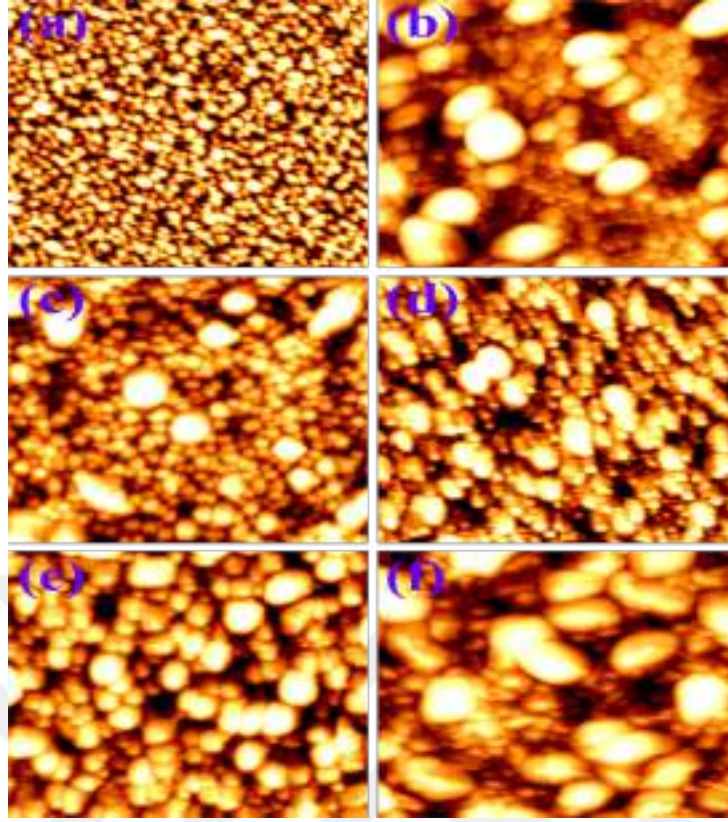
Farklı sıcaklıklarda büyütülen ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.4’te gösterilmektedir.



Şekil 4.4. (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C ve (f) 450 °C’de büyütülen ZnO ince filmlerinin SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri 250, 300 ve 450 °C’de büyüyen ZnO filmlerin yüzeylerinde farklı bir oluşum olduğunu göstermektedir. Küçük tanecikler arasında büyük şekillerin plakaların oluştuğu bunların yoğunluğunun sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir. Yüzey üzerinde meydana gelen bu plakaların yöneliminin XRD sonuçlarından hareketle (013) yöneliminin olduğu söylenebilir. 300 °C’de büyütülen ince filmin XRD sonucunda (002) piki ile (013) pikinin yakın şiddette olduğu, tam bir yönelimin olmadığı görülmektedir. Bundan dolayı bu filmin SEM görüntülerinde de hem küçük tanecikler hem de (013) yönelimli plakalar gözlenmektedir. 400 °C’de büyütülen ince filmde ise yüzeyde büyümeye meyilli küçük plakaların yoğunluğu dikkat çekmektedir. 450 °C’de üretilen büyütülen film haricindeki tüm filmlerde (002) yönelimi de söz konusudur. Ancak 450 °C’de büyütülen filmde irili ufaklı pek çok plaka olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar XRD sonuçları ile uyum içindedir.

Şekil 4.5’te gösterilen AFM görüntüleri büyütülen ZnO filmlerin yüzey topolojileri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 4.5.(a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C ve (f) 450 °C’de büyütülen ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.

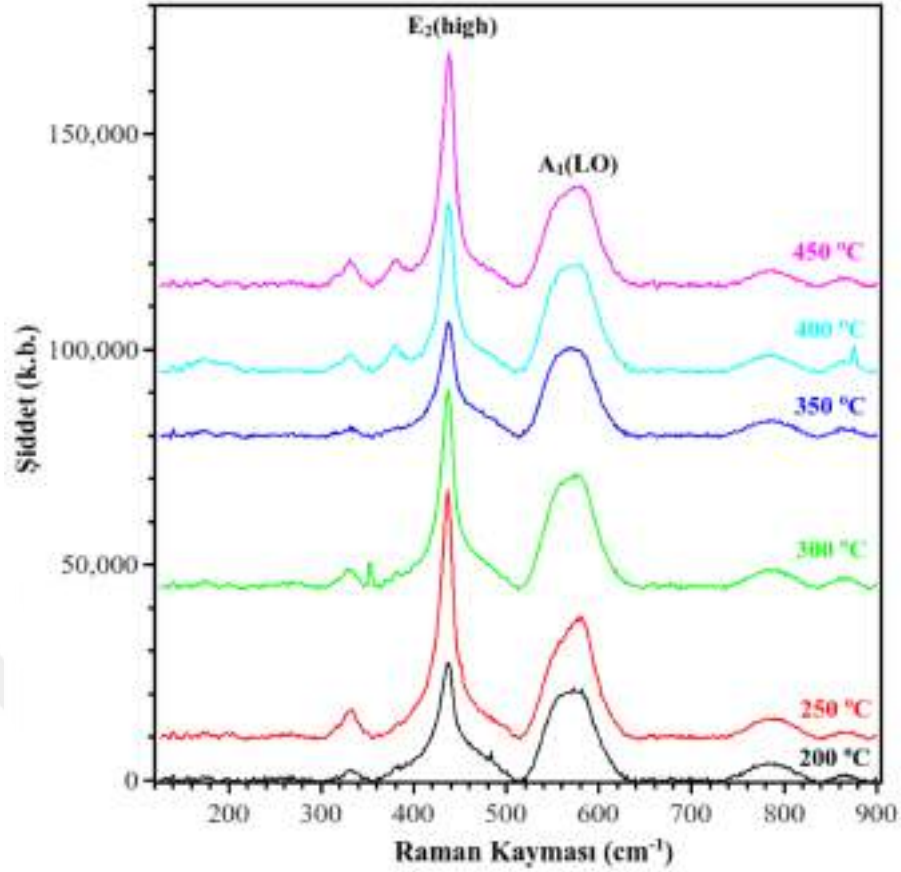
AFM görüntüleri SEM görüntüleri ile oldukça uyumlu bir görüntü vermektedir. 450 °C’de büyütülen filmin SEM görüntüsünde gözlenen büyük plakalar AFM görüntüsünde de gözlenmektedir. Benzer şekilde 250 °C’de büyüyen filmin SEM görüntüsünde sayısı az ancak büyük plakalar da AFM görüntüleri üzerinde gözlenmektedir. AFM görüntülerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri Çizelge 4.2’de gösterilmektedir. Yüzey pürüzlülüğü AFM görüntüsünde çizilen köşegen üzerindeki minimum ve maksimumların istatistiksel dağılımı ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.2.Farklı sıcaklıklarda üretilen ZnO filmlerin AFM görüntülerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri.

Malzeme Adı	Min. ve Maks. Arasındaki Fark (nm)	Ortalama Pürüzlülük (nm)
ZnO@200 °C	16.042	2.641
ZnO@250 °C	25.069	5.038
ZnO@300 °C	21.315	4.987
ZnO@350 °C	7.758	6.837
ZnO@400 °C	16.184	11.434
ZnO@450 °C	38.367	7.105

Çizelge 4.2, filmlerin yüzey pürüzlülüğünün oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Bu düşük pürüzlülüğün nedeni ZnO oluşturmak için kullanılan yöntemdir. Manyetik alan sıçratma sistemi ile meydana getirilen filmler pürüzlülüğü düşük filmlerdir. Bu filmlerin yüzey pürüzlülüğü fazla olan amorf cam üzerine büyütülmesi yüzey pürüzlülüğünü artıran bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak genel olarak sıcaklık artışı ile birlikte yüzey pürüzlülüğünde de bir artışın olduğu söylenebilir.

Farklı sıcaklıklarda büyütülen ZnO filmlere ilişkin Raman spektrumları Şekil 4.6'da gösterilmektedir. ZnO ince filmlerin Raman spektrumunda $\sim 434 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 573 \text{ cm}^{-1}$ civarında sırasıyla $E_2(\text{high})$ ve $A_1(\text{LO})$ pikleri gözlenmektedir (Cao ve Du 2007). $E_2(\text{high})$ Zn ile O arasındaki bağların titreşiminden kaynaklanırken $A_1(\text{LO})$ Zn kusurlarından ve oksijen eksikliğinden kaynaklanmaktadır (Ashkenov ve ark. 2003). $A_1(\text{LO})$ pikindeki artış yapısal kusurların arttığına işaret etmektedir.



Şekil 4.6. 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C’de büyütülen ZnO ince filmlerinin Raman spektrumları.

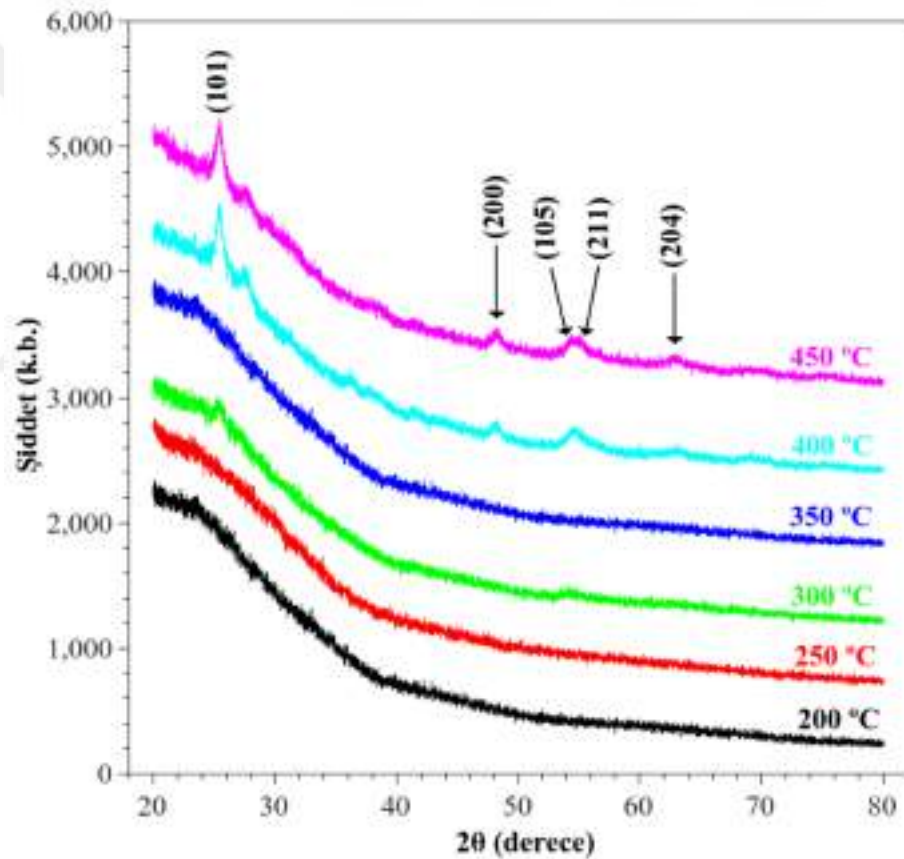
ZnO filmlerin Raman spektrumları göstermiştir ki 440 cm^{-1} civarında E_2 (high) piki bütün örneklerde gözlenmiştir. E_2 (high) pikindeki kayma ise çekme gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Cao ve Du 2007). Bununla beraber bütün ZnO örneklerinde A_1 (LO) piki de gözlenmiştir. Bu bütün örneklerin oksijen eksikliğine ve yapısal kusurlara sahip olduğunu göstermektedir.

4.2. TiO_2 İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

TiO_2 önemli bir geniş yasak bant aralıklı yarıiletkenidir. Anataz, Rutil ve Brookite olmak üzere üç farklı fazı mevcuttur (Tang ve ark. 1994). TiO_2 ’nin anataz fazı tetragonal kristal yapıya sahiptir ve bu yapının kafes parametreleri $a = 0.3785\text{ nm}$ ve $c = 0.9514\text{ nm}$ ’dir. Yansıtma indeksi 2.54 olup optik yasak bant aralığı 3.2 eV olarak belirlenmiştir. Rutil fazı ise yine tetragonal yapıya sahip olup $a = 0.4594\text{ nm}$ ve $c = 0.2958\text{ nm}$ kafes parametrelerine sahiptir. Rutil fazının yansıtma indeksi 2.7 olup optik yasak bant aralığı 3.0 eV olarak belirlenmiştir. Brookite fazı ise diğer fazlarından farklı olarak ortorombik yapıya sahip olup kafes parametreleri $a = 0.9184\text{ nm}$, $b = 0.5447\text{ nm}$ ve $c = 0.5145\text{ nm}$ ’dir (Wei ve ark. 2011). TiO_2 ince filmler sıklıkla ucuz maliyeti, ısısal ve kimyasal kararlılığı

görünür bölgede yüksek saydamlığından dolayı optik cihazlarda kullanılmaktadır (Taherniya ve ark. 2016).

Şekil 4.7’te farklı sıcaklıklarda üretilen TiO_2 filmlerin XRD desenleri görülmektedir. 400 °C’ye kadar bir kristal piki olmamasına karşın 400 ve 450 °C’de üretilen ince filmlerde kristal piklerinin ortaya çıkmaya başladığı görülmektedir. Literatürde var olan kristallenmeye başlama sıcaklığı >450 °C olarak rapor edilmesine karşın (Taherniya ve ark. 2016) 400 °C’de az da olsa bir kristallenme tespit edilmiştir. Ancak ayrılması gereken (105) ve (211) pikleri sanki tek bir pikmiş gibi gözlemlenmiştir. Bu kristallenmenin tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. TiO_2 ince filmin yönelimi (101) olup TiO_2 ’nin anataz fazına aittir.



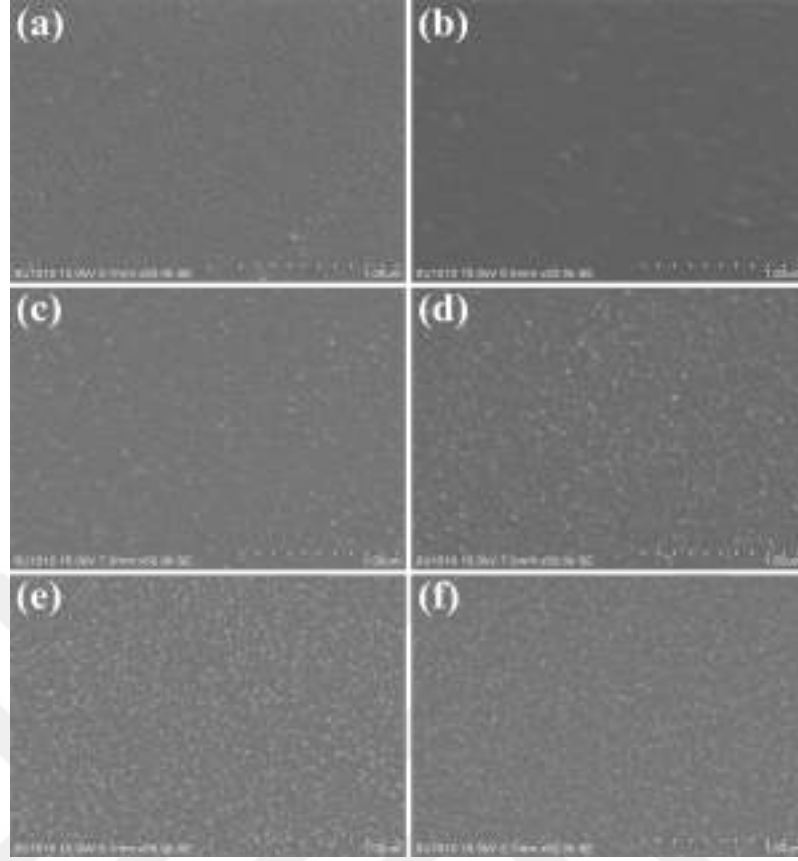
Şekil 4.7.Farklı sıcaklıklarda büyütülen TiO_2 ince filmlerin X-ışınları kırınımı desenleri.

Üretilen ince filmlerin XRD desenlerinden hareketle Denklem 3.1’de ifade edilen Scherrer denklemi kullanılarak kristalite boyutu analizi yapılmıştır. TiO_2 ince filmlerin kristalite boyutları Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Çizelge 4.3.Farklı sıcaklıklarda üretilen ZnO ve TiO₂ ince filmlerin kristalite boyutları.

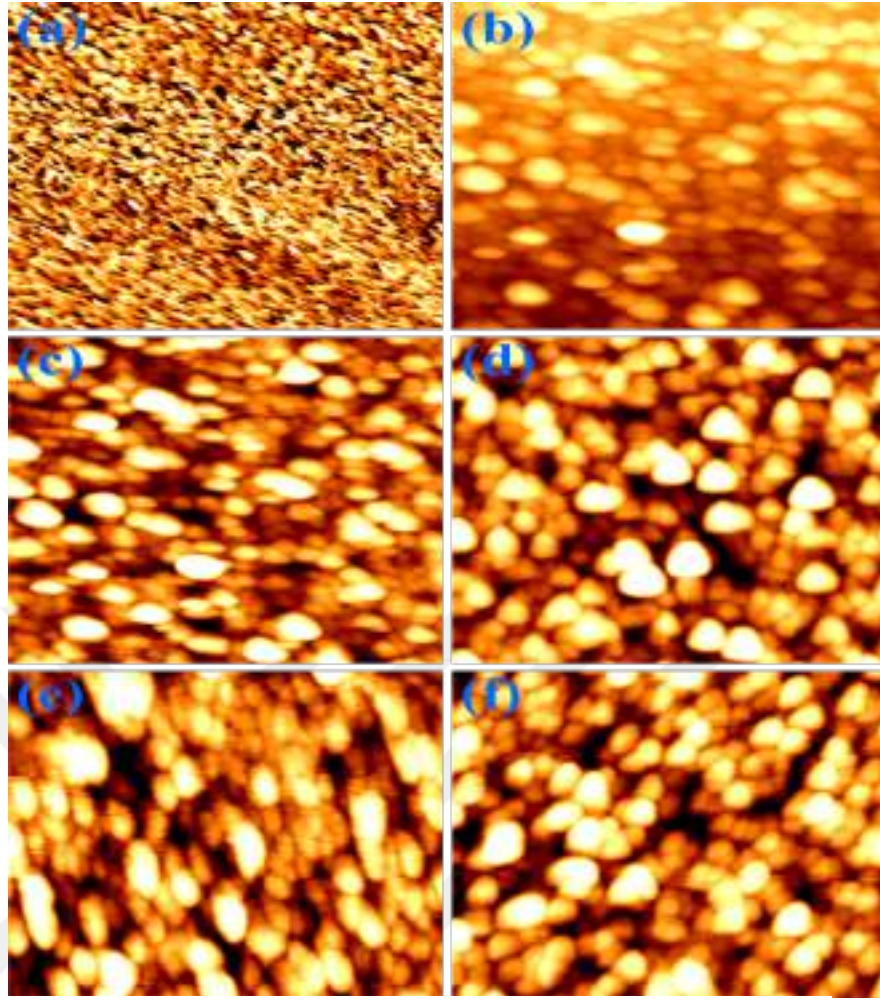
Malzeme Adı	FWHM (°)	2θ (°)	Kristalite Boyutu (nm)
TiO ₂ @200 °C	-	-	-
TiO ₂ @250 °C	-	-	-
TiO ₂ @300 °C	-	-	-
TiO ₂ @350 °C	-	-	-
TiO ₂ @400 °C	0.69999	25.44817	12.16202
TiO ₂ @450 °C	0.73896	25.44877	11.52066

TiO₂ filmlerde ise 400 °C'ye kadarki sıcaklıklarda üretilen ince filmlerde gözlenen net bir pik olmadığı için kristalite boyutları hesaplanamamıştır. Ancak 400 ve 450 °C'de üretilen örneklerde (101) pikinin ortaya çıkmasıyla kristalite boyutu hesabı yapılabilmektedir. Çizelge 4.1'de de görüleceği üzere yapılan hesap sonucu 400 °C'de büyütülen ince film için ~12 nm, 450 °C sıcaklıkta büyütülen ince film için ~11.5 nm kristalite boyutu hesaplanmıştır. Bu sonuçlar literatürdeki sonuçlara yakın çıkmıştır (Taherniya ve ark. 2016). Ancak (101) pikinin yeterince güçlü olmaması ve XRD desenlerinde gürültünün fazla olması, kristalite boyutu hesaplarında hata payının da büyük olmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla hesaplanan kristalite boyutları oldukça kaba değerler olup kesinlik arz etmemektedir.



Şekil 4.8. (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C ve (f) 450 °C’de büyütülen TiO₂ ince filmlerinin SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri 300 °C sıcaklıkta büyütülen ince filmin yüzeyinde küçük ancak birim yüzeydeki yoğunluğu az olan beyaz parçacıkların varlığını göstermektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte beyaz parçacıkların birim yüzeydeki yoğunluğu artmaktadır. Özellikle 400 °C ve 450 °C’de büyüyen filmlerin yüzeylerinde yoğunluk daha da artmıştır. Bu XRD desenlerinde gözlenen kristal yapının varlığına işaret etmektedir. Buradan hareketle SEM görüntülerinde yüzeyde gözlenen küçük beyaz parçacıkların TiO₂’nin anataz fazına ait kristaller olduğu söylenebilir.



Şekil 4.9. 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C ve (f) 450 °C’de büyütülen TiO₂ ince filmlerinin AFM görüntüleri.

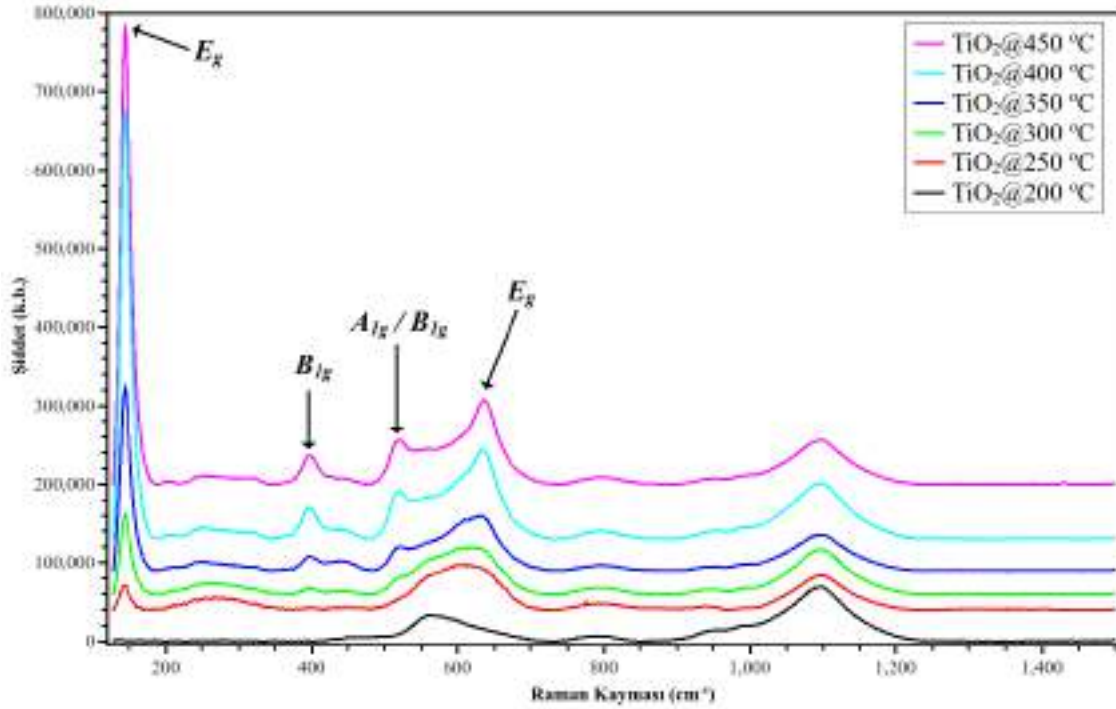
AFM görüntüleri SEM görüntülerini destekleyici nitelikte olup 200 °C’de büyütülen ince filmin yüzeyinde neredeyse hiçbir kümelenmenin olmadığı, 250 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kümelenmenin sıcaklığa bağlı olarak arttığı söylenebilir. AFM görüntülerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri Çizelge 4.4’de gösterilmektedir. Yüzey pürüzlülüğü AFM görüntüsünde çizilen köşegen üzerindeki minimum ve maksimumların istatistiksel dağılımı ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.4.Farklı sıcaklıklarda üretilen TiO₂ filmlerin AFM görüntülerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri.

Malzeme Adı	Min. ve Maks. Arasındaki Fark (nm)	Ortalama Pürüzlülük (nm)
TiO ₂ @200 °C	10.446	1.198
TiO ₂ @250 °C	16.853	2.131
TiO ₂ @300 °C	15.627	1.947
TiO ₂ @350 °C	11.448	2.070
TiO ₂ @400 °C	80.200	15.167
TiO ₂ @450 °C	80.960	14.640

Çizelge 4.4, 200, 250, 300, 350 °C sıcaklıklarda büyütülen filmlerin yüzey pürüzlülüğünün oldukça düşük olduğu görülmektedir. Ancak sıcaklık 400 °C'ye ulaştığı zaman yüzey pürüzlülüğünde ciddi bir artış olmaktadır. Kristallenen TiO₂ nano yapıları yüzey üzerinde derin girinti ve çıkıntılar oluşturmaktadır. Bu sonuçlar da TiO₂'nin 400 °C'de kristallenmeye başladığını kanıtlamaktadır.

Farklı sıcaklıklarda büyütülen TiO₂' filmlere ilişkin Raman spektrumları Şekil 4.10'da gösterilmektedir. TiO₂'nin anataz fazı 3 Raman aktif moda sahiptir. Bunlar A_{1g} + B_{1g} + E_g'dir. Rutil fazda ise B_{1g}, E_g, A_{1g} ve B_{2g} Raman aktif modları vardır. Anataz fazdaki bulk malzemeler için Raman kaymaları 144 cm⁻¹ (E_g)*, 197 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹(B_{1g})*, 513 cm⁻¹ (A_{1g}), 519 cm⁻¹ (B_{1g}) ve 639 cm⁻¹ (E_g)*'dir. Rutil faz için Raman kaymaları 143 cm⁻¹ (B_{1g})*, 447 cm⁻¹ (E_g)*, 612 (A_{1g})* ve 826 cm⁻¹ (B_{1g})'dir (Stagi ve ark. 2015).

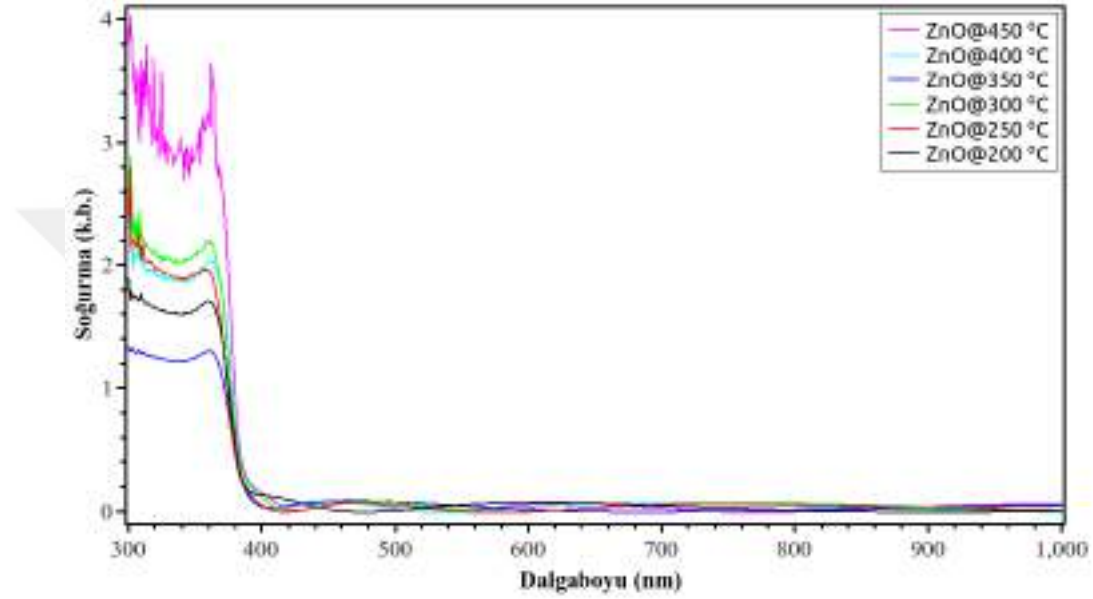


Şekil 4.10. 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C’de büyütülen TiO₂ ince filmlerinin Raman spektrumları.

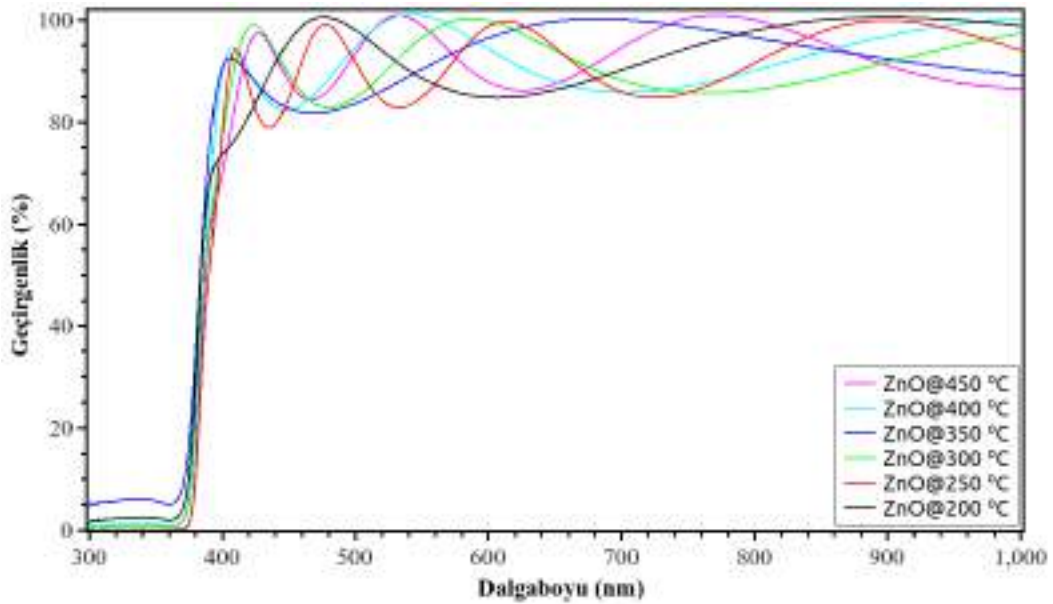
TiO₂ ince filmlerin Raman spektrumları incelendiğinde 200 °C’de büyütülen filmde $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmesi gereken E_g pikinin olmadığı görülmektedir. Bu örnekte diğer karakteristik pikler de gözlenmemiştir. Dolayısı ile bu örnek için TiO₂ yapısına sahiptir denilemez. Bu durum hem SEM hem de AFM görüntülerinde de gözlenmiştir. Bununla birlikte Sıcaklık artışıyla birlikte E_g pikinin şiddetinde de artış gözlenmeye başlamıştır. Ortaya çıkan pikler TiO₂’nin anataz fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Özellikle 400 °C ve 450 °C’de büyütülen ince filmlerde anataz faza ait B_{1g} , A_{1g} / B_{1g} ve E_g piklerinin belirgenleştiği anataz fazın meydana geldiği gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile ortaya çıkan pikler özellikle $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenlenen pikteki keskinlik kristalitenin artışı ile ilgili bilgi vermektedir.

4.3. ZnO İnce Filmlerin Optik Özellikleri

300 – 1000 nm aralığında üretilen ince filmlerin optik geçirgenlikleri ve soğurma spektrumları cam alt tabakanın etkileri elimine edilerek Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de gösterilmektedir. 370 nm civarında soğurmada hafif bir artışla beraber üretilen tüm filmlerde soğurma 400 nm’de oldukça düşmektedir. Görünür bölgede neredeyse soğurma olmamaktadır. Üretilen ince filmler görünür bölgede saydam özellik göstermektedir.



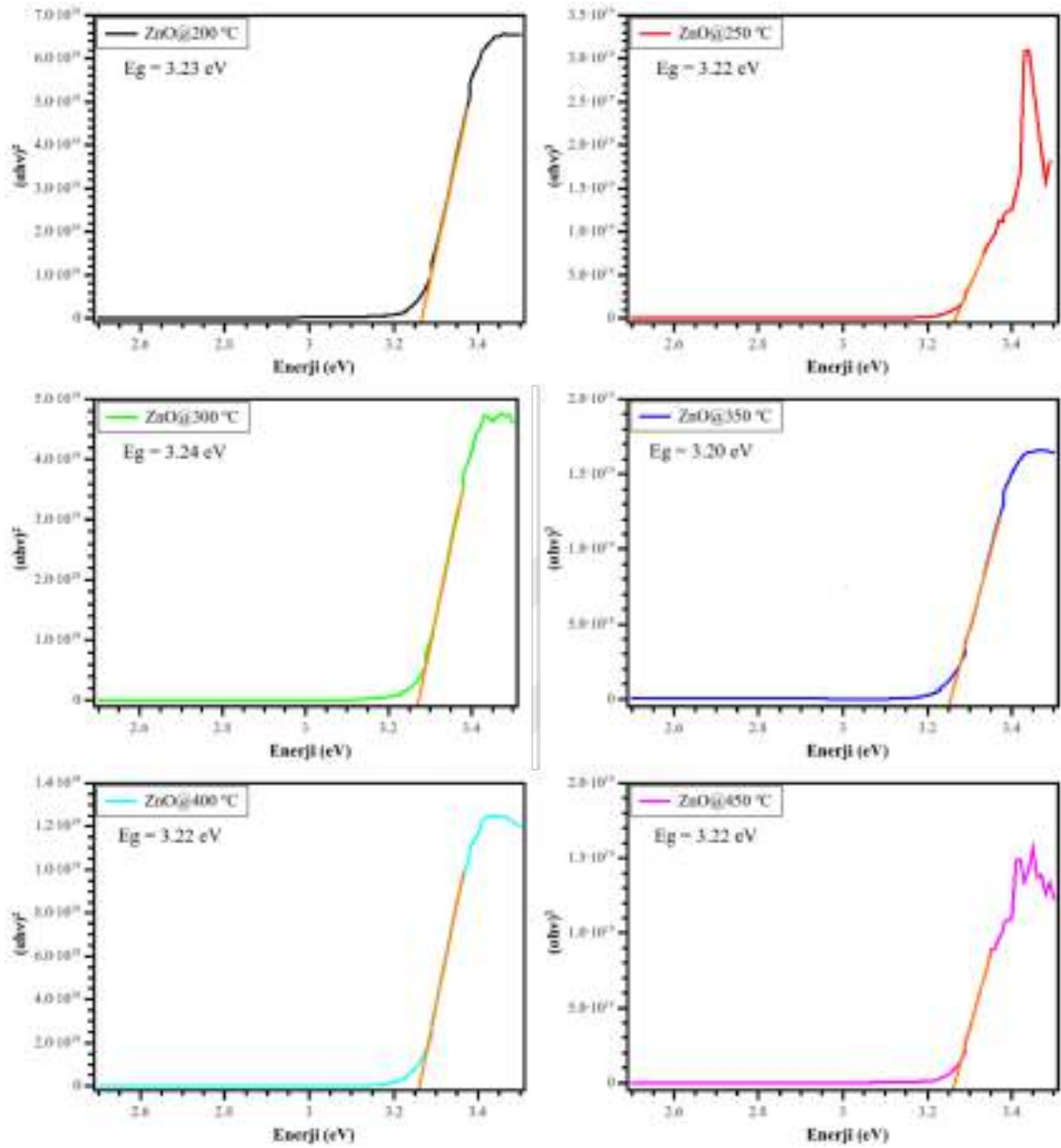
Şekil 4.11. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C’de büyütülen ZnO ince filmlerin optik soğurma grafiği.



Şekil 4.12. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C’de büyütülen ZnO ince filmlerin optik soğurma grafiği.

Geçirgenlik grafiği 200, 400, 450 °C’de üretilen ince filmlerin sırasıyla 470 nm, 540 nm ve 540 nm’de geçirgenliklerinin çok yüksek neredeyse %100’e yakın değerlerde olduğunu göstermektedir. Optik geçirgenliğin yüksek olması geniş bant aralıklı metal-oksit yarıiletkenler için istenen bir özelliktir. Genel olarak bütün filmler %80’nin üzerinde bir geçirgenliğe sahip olup görünür bölgede saydam özellik göstermektedir.

Soğurma ve geçirgelik verilerinden hareketle malzemenin optik yasak bant aralığını hesaplamak mümkündür. Bunun için $(\alpha h\nu)^2$ – Enerji grafiği çizilir. Burada α soğurma katsayısı, h Planck sabitini ve ν ışığın frekansını temsil etmektedir. Bu çizim Tauc Plot olarak bilinmektedir. Oluşan eğrinin döndüğü bölgede en düz kısma çizilen doğrunun Enerji eksenini kestiğı nokta optik yasak bant aralığı olarak ifade edilmektedir. Üretilen ZnO ince filmlere ilişkin Tauc-Plot’lar ve yasak bant aralıkları Şekil 4.13’de verilmektedir.

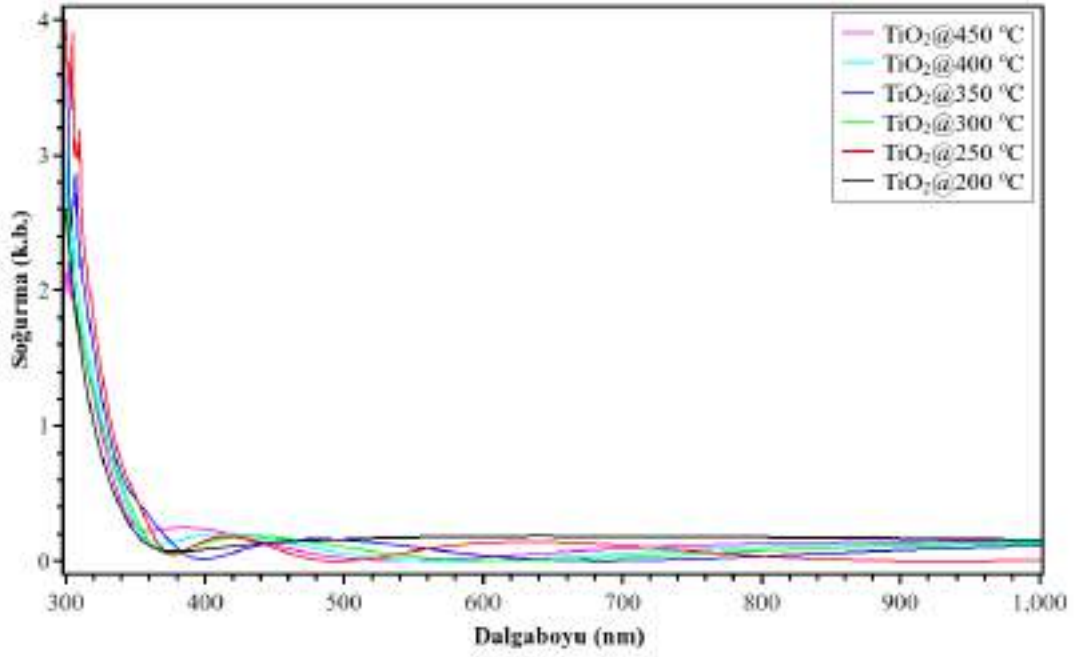


Şekil 4.13. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda üretilen ZnO ince filmlere ilişkin Tauc-Plot ve optik yasak bant aralıkları.

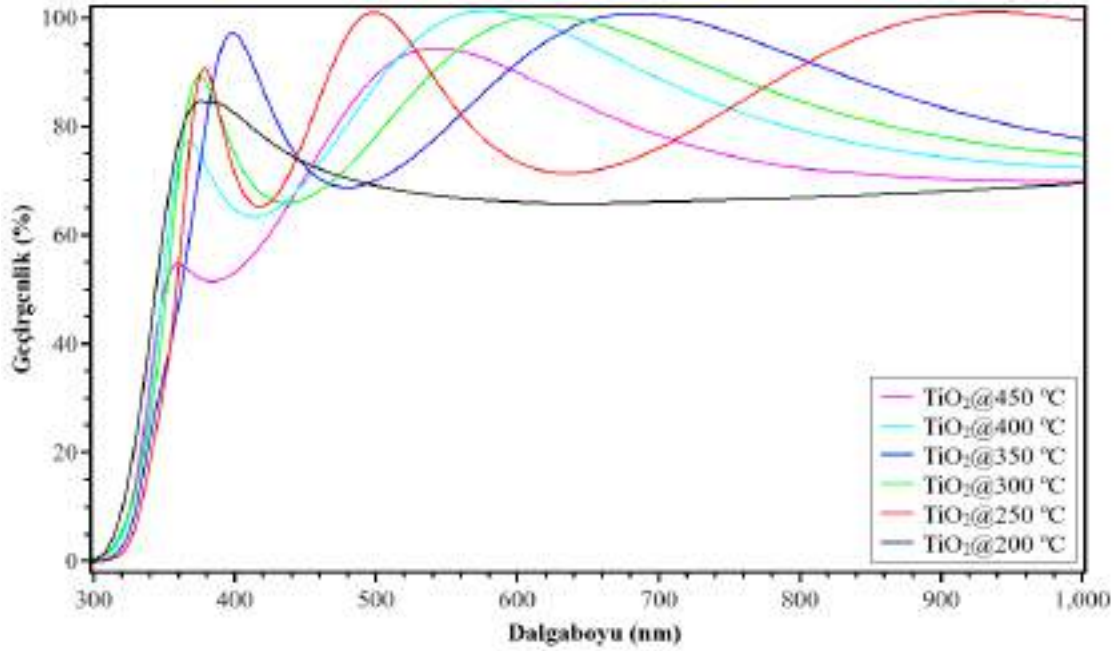
Hesaplanan optik yasak bant aralıkları ~ 3.2 eV civarında olup bu literatürdeki 3.2 eV değerine (Pawar ve ark., 2018) oldukça yakındır.

4.4. TiO₂ İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Farklı sıcaklıklarda büyütülen TiO₂ ince filmlerin optik soğurma ve geçirgenlik grafikleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de gösterilmektedir.

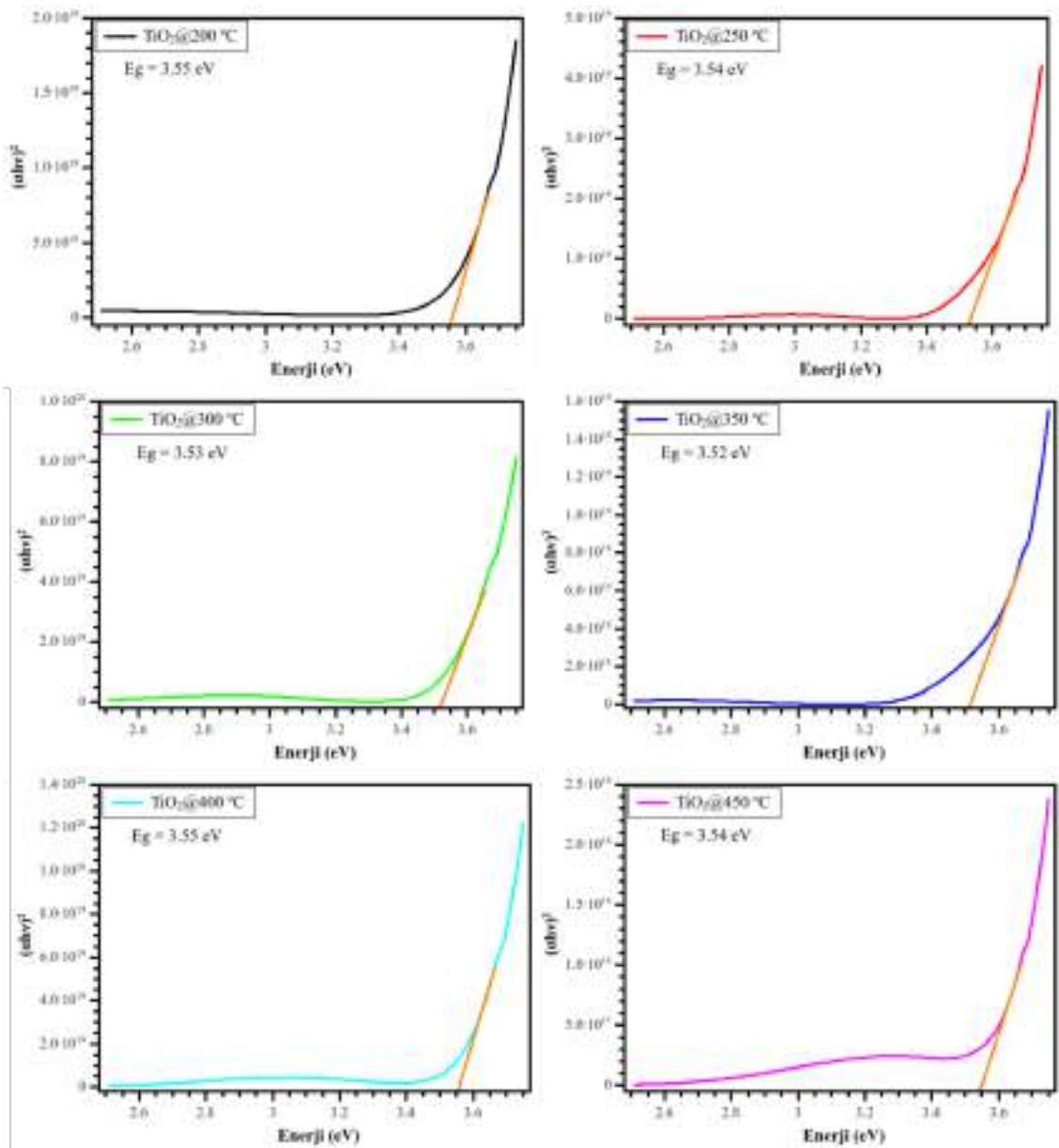


Şekil 4.14. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C’de büyütülen TiO₂ ince filmlerin optik soğurma grafiği.



Şekil 4.15. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C’de büyütülen TiO₂ ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği.

Üretilen filmlerde ~380 nm civarında neredeyse soğurma olmamakla birlikte 550 -750 nm aralığında 300, 350 ve 400 °C’de büyütülen filmler neredeyse saydam özellik göstermektedir. Üretilen tüm filmlerin geçirgenlikleri görünür bölgede %60’tan daha büyüktür. Soğurma ve geçirgenlik grafiklerinde hareketle hesaplanan optik yasak bant aralıkları Şekil 4.16’da gösterilmektedir.



Şekil 4.16. 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda üretilen TiO₂ ince filmlere ilişkin Tauc-Plot ve optik yasak bant aralıkları.

Yapılan hesaplamalar sonucunda büyütülen ince filmlerin optik yasak bant aralıkları ~ 3.55 eV bulunmuştur. Yapılan çalışmalar TiO_2 'nin optik yasak bant aralığının sıcaklıkla, tanecik boyutuyla değişebildiğini ve 3.25 eV'tan 3.5 eV değerlere kadar çıkabildiğini göstermektedir (Duta ve ark. 2008, Guang-Lei ve ark. 2005). Üretilen ince filmlerdeki nispeten yüksek yasak bant aralığının nedeni filmlerin tam olarak kristallenememesidir. Sıcaklık artışıyla birlikte TiO_2 kristal forma geçmekte ve tanecik boyutları artmaktadır. Kuantum sınırlılık etkisinden dolayı boyutu artan taneciklerde yasak bant aralığının değeri düşmektedir. Ancak ürettiğimiz ince filmlerde XRD, SEM, AFM ve Raman verileri değerlendirildiğinde tam bir kristallenme olmadığı ince filmlerden 400 ve 450 °C'de üretilenlerin anataz faz kıyısında oldukları söylenebilir. Çok küçük boyutlarda taneciklere sahip ince filmlerde kuantum sınırlılık etkisinden dolayı optik yasak bant aralığı artmıştır.

4.5. ZnO ve TiO₂ İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Farklı sıcaklıklar üretilen ince filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek için dört nokta probu ile tabaka dirençleri Denklem 3.12'den hareketle hesaplanmış ve Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda üretilen ZnO ince filmlerin tabaka özdirenci.

Test Akımı (mA)	Tabaka Özdirenci (Ωcm)					
	ZnO@200°C	ZnO@250°C	ZnO@300°C	ZnO@350°C	ZnO@400°C	ZnO@450°C
1	2.05E+08	1.88E+08	1.77E+08	1.96E+08	1.95E+08	2.15E+08
5	4.12E+07	3.74E+07	4.27E+07	4.34E+07	4.09E+07	4.21E+07
10	3.84E+07	4.58E+07	4.09E+07	4.06E+07	4.17E+07	4.28E+07
20	4.74E+06	4.50E+06	4.25E+06	4.73E+06	4.90E+06	4.45E+06
30	4.73E+06	4.66E+06	4.86E+06	4.70E+09	4.45E+06	4.89E+06
40	4.70E+06	4.74E+06	5.11E+06	4.64E+09	4.45E+06	5.11E+06
50	4.36E+06	4.64E+06	4.70E+06	4.57E+06	4.20E+06	4.92E+06
60	4.81E+06	4.55E+06	4.73E+06	4.48E+06	5.11E+06	4.60E+06
70	5.11E+06	4.46E+06	4.74E+06	4.30E+06	4.67E+06	5.11E+06
80	4.23E+06	4.28E+06	4.64E+06	4.72E+06	4.70E+06	4.60E+06
90	4.82E+06	4.78E+06	4.60E+06	4.71E+06	4.74E+06	4.77E+06
100	5.02E+06	4.71E+06	4.77E+06	4.31E+06	4.73E+06	4.62E+06
150	9.76E+04	9.53E+04	9.01E+04	1.00E+05	1.01E+05	9.09E+04
200	7.10E+04	5.65E+04	7.49E+04	7.26E+04	7.51E+04	6.11E+04
300	5.49E+04	5.63E+04	5.12E+04	5.59E+04	5.07E+04	5.60E+04
400	5.31E+04	4.88E+04	5.04E+04	4.59E+04	5.02E+04	4.45E+04
500	5.22E+04	5.27E+04	5.22E+04	5.03E+04	4.79E+04	5.20E+04

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda üretilen TiO₂ ince filmlerin tabaka özdirenci.

Test Akımı (mA)	Tabaka Özdirenci (Ωcm)					
	TiO ₂ @200°C	TiO ₂ @250°C	TiO ₂ @300°C	TiO ₂ @350°C	TiO ₂ @400°C	TiO ₂ @450°C
1	5.33E+08	5.38E+08	5.94E+08	5.86E+08	5.89E+08	5.79E+08
5	4.37E+07	4.58E+07	4.60E+07	4.54E+07	4.61E+07	4.41E+07
10	4.37E+07	4.53E+07	4.58E+07	4.57E+07	4.53E+07	4.44E+07
20	3.01E+06	4.13E+06	4.19E+06	4.14E+06	4.23E+06	4.06E+06
30	3.51E+06	4.0E+06	4.19E+06	4.14E+06	4.22E+06	4.05E+06
40	3.99E+06	4.15E+06	4.22E+06	4.15E+06	4.21E+06	4.05E+06
50	3.98E+09	4.17E+06	4.20E+06	4.15E+06	4.24E+06	4.05E+06
60	3.98E+06	4.14E+06	4.15E+06	4.22E+06	4.23E+06	4.05E+06
70	3.98E+06	4.23E+06	4.17E+06	4.16E+06	4.15E+06	4.07E+06
80	4.00E+06	4.19E+06	4.15E+06	4.15E+06	4.22E+06	4.05E+06
90	3.96E+06	4.17E+06	4.22E+06	4.20E+06	4.19E+06	4.05E+06
100	3.97E+06	4.18E+06	4.23E+06	4.20E+06	4.22E+06	4.06E+06
150	1.44E+05	1.49E+05	4.47E+05	1.48E+05	1.46E+05	1.44E+05
200	1.53E+05	1.55E+05	1.55E+05	1.58E+05	8.21E+04	1.51E+05
300	8.17E+04	7.65E+04	7.54E+04	7.88E+04	7.61E+04	8.26E+04
400	5.56E+04	5.37E+04	5.32E+04	5.31E+04	5.27E+04	5.24E+04
500	4.59E+04	4.77E+04	4.75E+04	4.76E+04	4.74E+04	4.68E+04

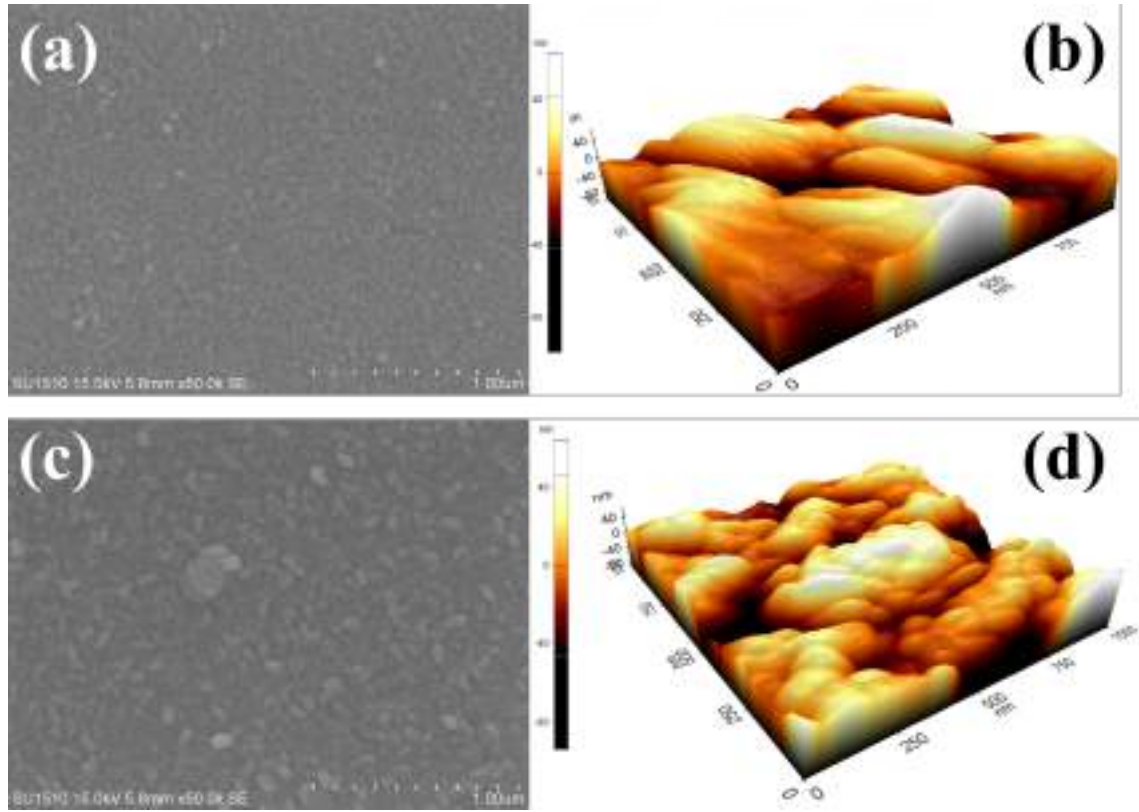
Tabaka dirençlerinin gösterildiği çizelgeler incelendiğinde ZnO ince filmlerin aynı sıcaklıkta ve aynı test akımında TiO₂ filmlere göre daha düşük tabaka direncine sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuç ZnO ince filmlerinin yasak bant aralığının TiO₂ filmlere göre daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

4.6. TiO₂/ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Optik Özellikleri

200 °C’de büyütülen ZnO ince film (002) yönelimine sahip iken 450 °C’de büyütülen ZnO ince film (013) yönelimine sahiptir. Bu farklı yöneline sahip filmler üzerine 200 ve 450 °C’de TiO₂ büyütülmüştür. Meydana gelen iki tabakalı yapı SEM, AFM, Raman spektroskopisi ve optik özellikleri bakımından değerlendirilmiştir.

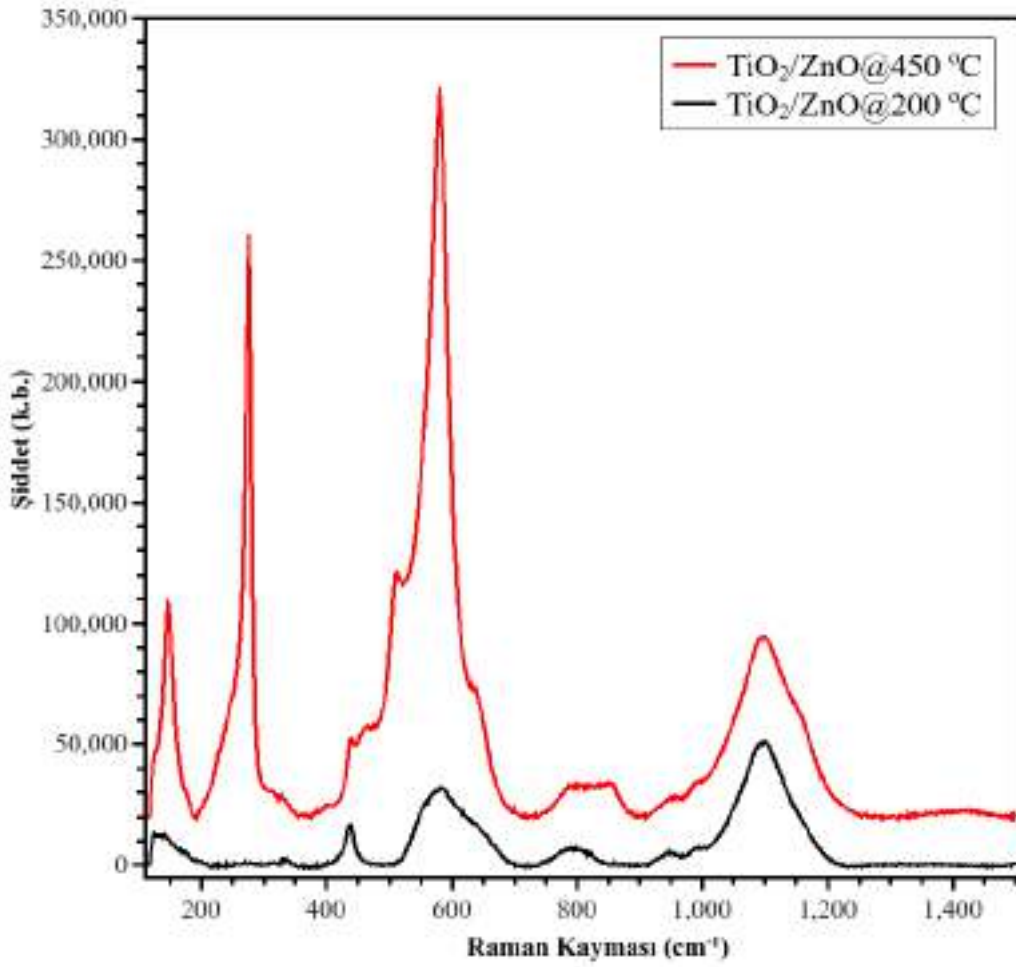
Meydana gelen katmanlı yapının üst kısmında yer alan TiO₂ tabakasına ilişkin SEM ve AFM görüntüleri Şekil 4.17’de gösterilmektedir. Şekil 17’de 450 °C’de büyütülen film üzerinde yüksek sıcaklıkta üretilen TiO₂ ince filmlerde olduğu gibi

kristallenme göze çarpmaktadır. Ancak kristal boyutları daha büyüktür. Aynı sıcaklıkta üretilen TiO_2 filme göre kristal boyutlarında büyümenin nedeni ZnO ince film tabakasıdır. ZnO ince filmin varlığı TiO_2 'in taneciklerinde büyüme dolayısı ile kristalitede artış meydana getirmektedir. ZnO üzerinde büyüyen TiO_2 'nin XRD analizi, ZnO XRD piklerinin şiddetinin büyük olmasından dolayı TiO_2 'nin piklerinin baskılanmasından dolayı yapılamamıştır. Ancak hem AFM hem de SEM sonuçları tanecik boyutundaki artışı göstermektedir. Bu kristal boyutundaki artışın nedeni ZnO ince film tabakasından mı kaynaklanmakta yoksa ZnO ince filmin (013) yönelimine sahip olmasından mı kaynaklanmakta olduğu belirlenememiştir.



Şekil 4.17. 200 °C’de büyütülen TiO_2/ZnO yapısına ilişkin (a) SEM ve (b) AFM görüntüleri ile 400 °C’de büyütülen TiO_2/ZnO yapısına ilişkin (c) SEM ve (d) AFM görüntüleri.

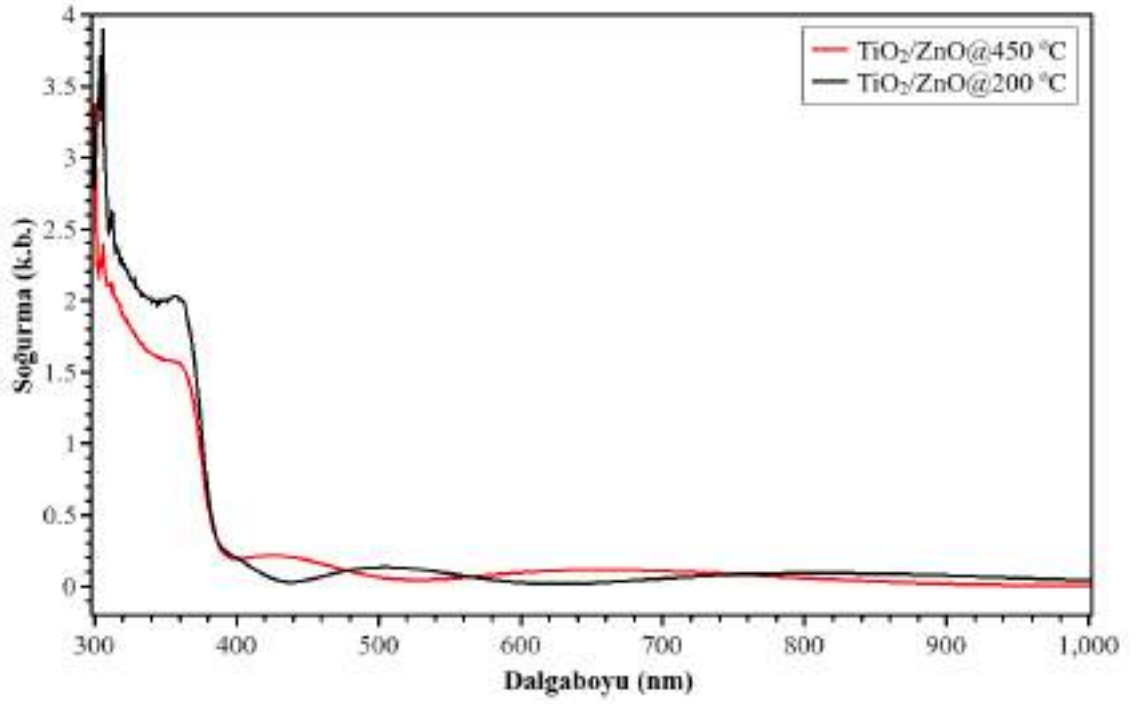
Farklı sıcaklıklarda büyütülen iki katmanlı yapının Raman spektroskopisi Şekil 4.18’de gösterilmektedir.



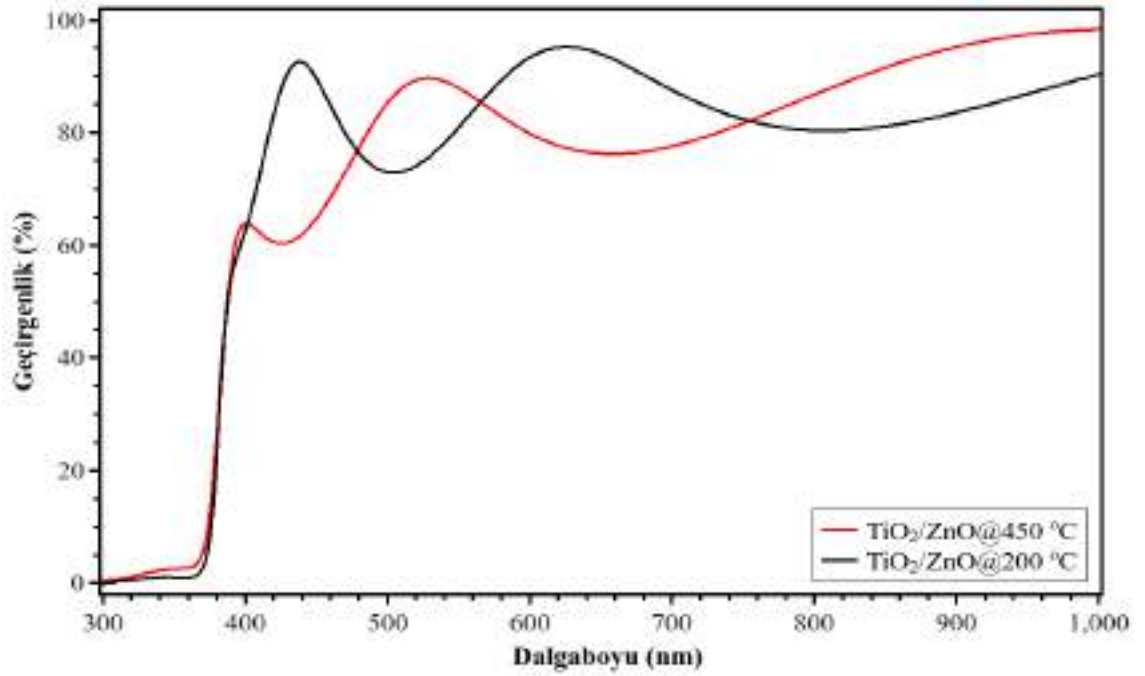
Şekil 4.18. 200 ve 450 °C’de büyütülen TiO₂/ZnO ince filmlerinin Raman spektrumları.

200 °C’de büyüyen iki katmanlı yapıda anataz fazda gözlenmesi gereken $\sim 639 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin kayarak $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ seviyelerine geldiği gözlenmiştir. Bununla birlikte pik şiddetlerinin yakın mertebelerde olması TiO₂’nin rutil faza geçiş yaptığını göstermektedir (Monai ve ark. 2017). 450 °C’de büyütülen iki katmanlı yapıda ise rutil faza ilişkin pikler çok daha belirgin hale gelmiş ve şiddetleri artmıştır. Sonuç olarak ZnO üzerinde TiO₂ yapısının oluşturulması TiO₂’nin faz değiştirmesine, anataz fazdan rutil faza geçmesine neden olmaktadır. Bu oldukça önemli bir sonuçtur çünkü normal şartlar altında anataz fazdaki TiO₂, 600-700 °C aralığında rutil faza dönüşmektedir (Byrne ve ark. 2016).

Üretilen TiO₂/ZnO ince filmin optik özelliklerine soğurma ve geçirgenlik grafikleri Şekil 4.19 ve 4.20’de gösterilmektedir.



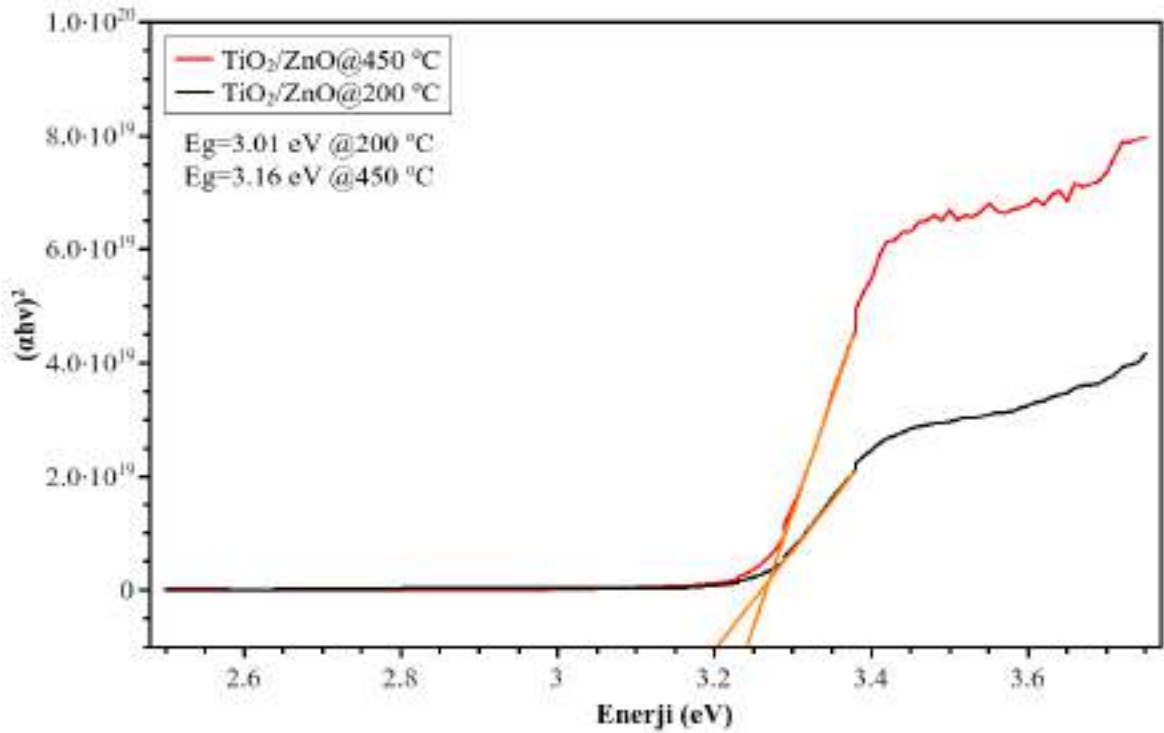
Şekil 4.19. 200 °C’de ve 450 °C’de büyütülen TiO₂/ZnO yapısına ilişkin optik soğurma grafiği.



Şekil 4.20. 200 °C’de ve 450 °C’de büyütülen TiO₂/ZnO yapısına ilişkin optik geçirgenlik grafiği.

TiO₂/ZnO ince filmler ~400 nm kıyısında soğurma özelliğini büyük ölçüde kaybetmekte ve görünür bölgede saydan özellik göstermektedir. 450 °C’de büyütülen tabakalı ince filmin geçirgenliği ise 200 °C’de büyütülen tabakalı ince filme göre daha düşüktür. Büyütülen her iki ince filmin de optik geçirgenliği görünür bölgede %80 civarlarında seyretmektedir.

Soğurma ve geçirgenlik verilerinden hareketle çizilen Tauc-plot ile tabakalı ince filmlerin optik yasak bant aralığı hesaplanmıştır. Tauc-plot ve optik yasak bant aralıkları şekil 4.21’de görülmektedir.



Şekil 4.21. 200 °C’de ve 450 °C’de büyütülen TiO₂/ZnO yapısına ilişkin optik geçirgenlik grafiği grafiği.

Tauc-plot’den hareketle hesaplanan yasak bant aralıkları 200 °C’de büyütülen tabakalı yapı için 3.01 eV ve 450 °C’de büyütülen tabakalı yapı için 3.16 eV bulunmuştur. Yasak bant aralığının 3.55 ile 3.2 eV arasında olması beklenirken meydana gelen bu ani düşüşün nedeni TiO₂’in faz değiştirmesi olarak açıklanabilir. TiO₂’in rutil fazı anataz fazına göre daha düşük yasak bant aralığına sahip olup ~ 3.05 eV değerindedir (Valencia ve ark. 2009). Bu sonuç Raman spektroskopisinden elde edilen sonucu desteklemektedir.

Son olarak üretilen tabakalı ince filmlerin yüzeyinden alınana tabaka direnci incelenmiştir. TiO₂ yüzeyinden dört nokta probu ile ölçümlerle tabaka direnci hesaplanmış ve Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Elektriksel ölçüm sonuçları ZnO üzerindeki TiO₂ yapısında önemli bir tabaka direnci değişikliğine neden olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.6. 200 ve 450 °C’de büyütülen TiO₂/ZnO ince filmlerin tabaka direnci.

Test Akımı (mA)	Tabaka Direnci ($\Omega/\square$)	
	TiO ₂ /ZnO@200 °C	TiO ₂ /ZnO@450 °C
1	5.85E+08	5.30E+08
5	4.62E+07	4.44E+07
10	4.60E+07	4.33E+06
20	4.21E+06	4.40E+06
30	4.44E+06	4.40E+06
40	4.14E+06	4.39E+06
50	4.19E+06	4.34E+06
60	4.22E+06	4.30E+06
70	4.23E+06	4.25E+06
80	4.15E+06	4.28E+06
90	4.15E+06	4.42E+06
100	4.24E+06	4.43E+06
150	1.49E+05	1.11E+05
200	1.58E+05	7.14E+04
300	7.43E+04	4.34E+04
400	5.28E+04	4.45E+04
500	4.77E+04	4.61E+04

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında reaktif manyetik alan sıçratma sistemi ile ZnO ince filmler 200, 250, 300, 350, 400, 450 °C alttaş sıcaklıklarında SLG üzerine büyütülmüştür. Aynı sıcaklıklarda TiO₂ hedef malzemesi kullanılarak manyetik alan sıçratma sistemi ile TiO₂ ince filmler büyütülmüştür. ZnO ince filmler hegzagonal vürtzit yapısında olmasına rağmen sıcaklığa bağlı iki yönelim göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda (002) yönelimine sahip iken yüksek sıcaklıklarda (013) yönelimine sahip olmuştur ki literatür çalışmalarında (013) yönelimine sahip ZnO'ya rastlanılmamıştır. TiO₂ yapısı ise 200 °C'de hiçbir kristal özellik göstermezken artan sıcaklıkla kristallenmeye başlamaktadır. 400 ve 450 °C'de büyüyen filmlerde kristallenme gözle görülür hale gelmiştir. Ancak yapılan çalışmalar TiO₂'nin 450 °C ve üzeri sıcaklıklarda kristallendiğini göstermektedir. TiO₂'nin Raman spektrumları TiO₂'nin anataz fazına işaret etmektedir. Büyütülen ZnO ve TiO₂'lerin optik özellikleri incelendiğinde görünür bölgede yüksek oranda geçirgenliğe sahip olup hesaplanan optik yasak bant aralıkları literatür ile uyum içinde çıkmıştır (ZnO için ~ 3.2 eV ve TiO₂ için ~3.55 eV). İnce filmlerin tabaka dirençleri karşılaştırıldığında ise ZnO ince filmin TiO₂'ye oranla daha düşük tabaka direncine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu özelliklerden hareketle farklı yönelime sahip ZnO üzerinde TiO₂ filmin büyütülerek TiO₂/ZnO/SLG yapısının elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla 200 °C'de 450 °C'de ZnO SLG üzerine büyütüldükten sonra sıcaklık değiştirilmeden TiO₂ büyütülmüştür. Yüzey morfolojileri ve yapısal özellikleri, optik ve elektrik özellikleri iki tabakalı ince filmler için incelenmiştir.

Oluşturulan tabakalı filmlere ilişkin raman sonuçları TiO₂'nin faz değiştirmemesi beklenirken rutil faza geçiş yaptığını göstermektedir. Normal şartlar altında 600-700 °C arasında rutil fazın gözlenmesi gerekirken faz değiştirme sıcaklığına göre daha düşük sıcaklıklarda rutil faza geçişin ZnO ince filmin etkisiyle meydana geldiği sonucuna varılmıştır. ZnO'nun (002) yönelimine sahip düşük sıcaklık filmlerinde TiO₂'nin rutil fazı gözlenmiştir bununla beraber (013) yönelimine sahip yüksek sıcaklık örneklerinde yüksek kristaliteye sahip rutil TiO₂ gözlenmiştir. Buradan ZnO'nun TiO₂'nin rutil faza geçişini kolaylaştırdığını rutil fazdaki kristalizasyonun sıcaklıkla arttığını söylemek mümkündür. Tabakalı ince filmlerin hesaplanan yasak bant aralıkları da TiO₂'nin rutil fazına uygun çıkmamıştır. Bununla birlikte azalan yasak bant aralığına rağmen ZnO üzerinde bulunan TiO₂'nin tabaka direncinde manidar bir değişiklik olmamıştır.

Bu tez çalışması oldukça önemli sonuçlar çıkarmıştır. Bunlardan en önemlisi ZnO yapısının TiO_2 yapısının anataz fazdan rutil faza dönüşümünü tetiklemesi ve bunun sıcaklıkla şiddetli bir şekilde artması olmuştur.



6. KAYNAKLAR

- Abdallah, B., Jazmati, A. K., & Refaai, R. (2017). Oxygen effect on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Materials Research*, 20(3), 607-612.
- Abdullah, H., & Ariyanto, N. (2014). Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films for Dye-Sensitized Solar Cell. *Journal of Applied Sciences*, 14(9), 965-968.
- Ashkenov, N., Mbenkum, B. N., Bundesmann, C., Riede, V., Lorenz, M., Spemann, D., ... & Wagner, G. (2003). Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 93(1), 126-133.
- Assuncao, V., Fortunato, E., Marques, A., Aguas, H., Ferreira, I., Costa, M. E. V., & Martins, R. (2003). Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO: Ga thin-film produced by rf sputtering at room temperature. *Thin Solid Films*, 427(1-2), 401-405.
- Aydın, R., Şahin, B., & Bayansal, F. (2016). Effect of co-doping (Zn-Li) on structural, morphological, and optical properties of CuO films produced by SILAR method. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(3), 481-487.
- Bai, L. J., Gang, K. O. U., Gong, Z. Y., & Zhao, Z. M. (2013). Effect of Zn and Ti mole ratio on microstructure and photocatalytic properties of magnetron sputtered TiO₂-ZnO heterogeneous composite film. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(12), 3643-3649.
- Bardakçı, S. (2007). Sol-Jel yöntemi ile hazırlanan TiO₂ ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya).
- Byrne, C., Fagan, R., Hinder, S., McCormack, D. E., & Pillai, S. C. (2016). New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts. *RSC Advances*, 6(97), 95232-95238.
- Cao, W., & Du, W. (2007). Strong exciton emission from ZnO microcrystal formed by continuous 532 nm laser irradiation. *Journal of Luminescence*, 124(2), 260-264.
- Carcia, P. F., McLean, R. S., Reilly, M. H., & Nunes Jr, G. (2003). Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 82(7), 1117-1119.
- Chang, J. F., Wang, H. L., & Hon, M. H. (2000). Studying of transparent conductive ZnO: Al thin films by RF reactive magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 211(1-4), 93-97.

- Choopun, S., Hongsith, N., Tanunchai, S., Chairuangsi, T., Krua-In, C., Singkarat, S., ... & Mangkorntong, N. (2005). Single-crystalline ZnO nanobelts by RF sputtering. *Journal of Crystal growth*, 282(3-4), 365-369.
- Demirci, A., 2005, “Tanecikli magnetik CoCu ince filmlerinde yüzey pürüzlerinin tabaka kalınlığı ve magnetik direnç ile ilişkisinin FPP, GIXRD ve XRR karakterizasyon teknikleri ile araştırılması” Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Dermer, O. C., McKelta, J. J., & Weismantel, G. E. (1999). *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. ed: Marcel Dekker, New York.
- Duarte, D. A., Sagás, J. C., da Silva Sobrinho, A. S., & Massi, M. (2013). Modeling the reactive sputter deposition of N-doped TiO₂ for application in dye-sensitized solar cells: effect of the O₂ flow rate on the substitutional N concentration. *Applied Surface Science*, 269, 55-59.
- Duta, A., Visa, M., Manolache, S. A., & Nanu, M. (2008, May). Anatase (TiO₂) thin layers for solar energy conversion. In 2008 11th International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (pp. 461-466). IEEE.
- El-Desoky, M. M., & Kashif, I. (2002). Electrical conductivity in mixed calcium and barium iron phosphate glasses. *physica status solidi (a)*, 194(1), 89-105.
- Fujishima, F. (1999). TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications. *A Revolution in cleaning technology*, 14-21.
- Gao, W., & Li, Z. (2004). ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceramics International*, 30(7), 1155-1159.
- Garzella, C., Comini, E., Tempesti, E., Frigeri, C., & Sberveglieri, G. (2000). TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 68(1-3), 189-196.
- Grayeli Korpi, A. R., Balashabadi, P., Habibi, M., Hamidi, A., & Malek, M. (2018). Effect of Gas Ratio on Tribological and Corrosion Properties of Ion Beam Sputter Deposited TiN Coatings. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 11(3), 129-135.
- Guang-Lei, T., Hong-Bo, H. E., & Jian-Da, S. (2005). Effect of microstructure of TiO₂ thin films on optical band gap energy. *Chinese physics letters*, 22(7), 1787.
- Heo, C. H., Lee, S. B., & Boo, J. H. (2005). Deposition of TiO₂ thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics. *Thin Solid Films*, 475(1-2), 183-188.
- Jeong, S. H., Kim, J. K., Kim, B. S., Shim, S. H., & Lee, B. T. (2004). Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating. *Vacuum*, 76(4), 507-515.

- Kapustianyk, V., Eliyashevskyy, Y., Turko, B., Czapla, Z., Dacko, S., & Barwiński, B. (2012). Influence of technological factors on conductivity and dielectric dispersion in ZnO nanocrystalline thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 531, 64-69.
- Karunagaran, B., Chung, S. J., Suh, E. K., & Mangalaraj, D. (2005). Dielectric and transport properties of magnetron sputtered titanium dioxide thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 369(1-4), 129-134.
- Khan A. (2006), Synthesis, Characterization and Luminescencen Properties of Zinc Oxide Nanostructures, *ResearchGate*.
- Khan, Z. R., Zulfequar, M., & Khan, M. S. (2010). Optical and structural properties of thermally evaporated cadmium sulphide thin films on silicon (1 0 0) wafers. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 145-149.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- Miao, L., Jin, P., Kaneko, K., Terai, A., Nabatova-Gabain, N., & Tanemura, S. (2003). Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 212, 255-263.
- Mohamed. A.Ali, 2015, Comparative Study on Structural and some Physical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition (PLD), *Research Gate*.
- Monai, M., Montini, T., & Fornasiero, P. (2017). Brookite: nothing new under the sun. *Catalysts*, 7(10), 304.
- Nagayasamy, N., Gandhimathination, S., & Veerasamy, V. (2013). The effect of ZnO thin film and its structural and optical properties prepared by sol-gel spin coating method. *Open Journal of Metal*, 3(02), 8.
- Nair, P. B., Justinictor, V. B., Daniel, G. P., Joy, K., Ramakrishnan, V., & Thomas, P. V. (2011). Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 257(24), 10869-10875.
- Nezar, S., Saoula, N., Sali, S., Faiz, M., Mekki, M., Laoufi, N. A., & Tabet, N. (2017). Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates. *Applied Surface Science*, 395, 172-179.
- Ogawa, H., Higuchi, T., Nakamura, A., Tokita, S., Miyazaki, D., Hattori, T., & Tsukamoto, T. (2008). Growth of TiO₂ thin film by reactive RF magnetron sputtering using oxygen radical. *Journal of Alloys and Compounds*, 449(1-2), 375-378.
- Ondo-Ndong, R., Omanda, H., Gnanga, H., & Moussambi, H. (2018). Effect of Sputter Pressure on Zinc Oxide Thin Films deposited by RF Magnetron Sputtering. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 24(3), 1284-1298.

- Pawar, V., Jha, P. K., Panda, S. K., Jha, P. A., & Singh, P. (2018). Band-gap engineering in ZnO thin films: a combined experimental and theoretical study. *Physical Review Applied*, 9(5), 054001.
- Rahmane, S., Aida, M. S., Djouadi, M. A., & Barreau, N. (2015). Effects of thickness variation on properties of ZnO: Al thin films grown by RF magnetron sputtering deposition. *Superlattices and Microstructures*, 79, 148-155.
- Reeber, R. R. (1970). Lattice parameters of ZnO from 4.2 to 296 K. *Journal of applied physics*, 41(13), 5063-5066.
- Salman, S. H., Shihab, A. A., & Elttayef, A. H. K. (2019). Studying The Effect of The Type of Substrate on The Structural, Morphology and Optical Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Energy Procedia*, 157, 199-207.
- Stagi, L., Carbonaro, C. M., Corpino, R., Chiriu, D., & Ricci, P. C. (2015). Light induced TiO₂ phase transformation: correlation with luminescent surface defects. *physica status solidi (b)*, 252(1), 124-129.
- Suma, M. N., Prasad, M. V. N., Gaddam, V., Rajanna, K., & Nayak, M. M. (2019). Development of a Novel Acoustic Sensor using Sputtered ZnO Thin Film. *Journal of Pure Applied and Industrial Physics*, 9(1), 1-7.
- Şahin, Ş. H. (2016) *Katkılı Metal Oksit İnce Filmlerin Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Ankara.
- Şam, E. D. (2007). *Saf ve katkılı TiO₂ filmlerin optik, yapısal ve fotoaktivite özellikleri* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Takikawa, H., Matsui, T., Sakakibara, T., Bendavid, A., & Martin, P. J. (1999). Properties of titanium oxide film prepared by reactive cathodic vacuum arc deposition. *Thin Solid Films*, 348(1-2), 145-151.
- Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmid, P. E., & Levy, F. (1994). Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of applied physics*, 75(4), 2042-2047.
- Taherniya, A., & Raoufi, D. (2016). The annealing temperature dependence of anatase TiO₂ thin films prepared by the electron-beam evaporation method. *Semiconductor Science and Technology*, 31(12), 125012.
- Thangavel, R., Rajagopalan, M., & Kumar, J. (2006). Theoretical investigations on ZnCdO₂ and ZnMgO₂ alloys: A first principle study. *Solid state communications*, 137(9), 507-511.
- Tüzemen, E. Ş. (2007). *ZnO Filmlerinin Eldesi ve Aygıt Üretimi İçin Parametrelerinin Optimizasyonu* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana).

- Wang, H., Li, Y., Ba, X., Huang, L., & Yu, Y. (2015). TiO₂ thin films with rutile phase prepared by DC magnetron co-sputtering at room temperature: Effect of Cu incorporation. *Applied Surface Science*, 345, 49-56.
- Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of physics: condensed matter*, 16(25), R829.
- Wei, C. H., & Chang, C. M. (2011). Polycrystalline TiO₂ thin films with different thicknesses deposited on unheated substrates using RF magnetron sputtering. *Materials transactions*, 1102071294-1102071294.
- Valencia, S., Marín, J. M., & Restrepo, G. (2009). Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. *The Open Materials Science Journal*, 4(1).
- Yang, W., Liu, Z., Peng, D. L., Zhang, F., Huang, H., Xie, Y., & Wu, Z. (2009). Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method. *Applied Surface Science*, 255(11), 5669-5673.
- Yang, W., Wu, Z., Liu, Z., Pang, A., Tu, Y. L., & Feng, Z. C. (2010). Room temperature deposition of Al-doped ZnO films on quartz substrates by radio-frequency magnetron sputtering and effects of thermal annealing. *Thin Solid Films*, 519(1), 31-36.
- Ye, Q., Liu, P. Y., Tang, Z. F., & Zhai, L. (2007). Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*, 81(5), 627-631.
- Yılmaz, M. (2008). Y_{0.6}Gd_{0.4}Ba_{2-x}Nb_xCu₃O_{7-d} ve Y_{0.6}Gd_{0.4}Ba₂Cu_{3-x}Nb_xO_{7-d} süper iletkenlerinin yapısal ve süper iletkenlik özelliklerinin incelenmesi (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Zochem Zinc Oxide Chemicals (Canada) web sitesi <http://www.zochem.com> Amrut S. Lanje, Satish J. Sharma, Raghmani S. Ningthoujam, J.S. Ahn, Ramchandra B. Pode, Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method, *Advanced Powder Technology* 24 (2013) 331.

4. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Çarşamba, 1992
Telefon : +90 541 874 8190
Faks e-mail : tugbaebruuzal.55@gmail.com

EĞİTİM

Derece Adı, İlçe, İl, Bitirme Yılı

Lise : Çarşamba Anadolu Lisesi, Samsun, 2010
Lisans : Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği, Konya, 2016
Lisans : Anadolu Üniversitesi, İşletme, 2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl, Kurum ,Bitirme Yılı ,Görevi

2015-2017 MEPSAN A.Ş. Ürün Mühendisi
2018-Halen MARKER Patent, Patent ve İnovasyon Müdürü
2019-Halen INNOLYZE, İş ve Ürün Geliştirme Müdürü

UZMANLIK ALANI : Patent, Nanobilim ve Nanomühendislik
YABANCI DİLLER : İngilizce, Almanca, İtalyanca