

Titanyum Oksit (TiO_2)Filminin Kuars Ve Soda Camı Üzerine Kaplanması İle Elde Edilen İnce Filmlerin Optiksel, Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin Karşılaştırılması

Metin Bolcal*

Özet

TiO_2 filmi kuars ve soda camı üzerine 300 °C ısıtıl işlem kullanılarak sol-gel daldırma yöntemi ile kaplama yapıldı. Her iki cam üzerine 9 kat kaplama yapıp her bir katta 300 °C’de ısıtıl işlem uygulandı. Alınan ölçümler değerlendirildiğinde filmlerin optiksel, elektriksel ve yapısal özelliklerinin kaplama yapılan camın cinsine göre değişiklikler gösterdiği tespit edildi.

Abstract

In this study, TiO_2 Sol-Gel were coated 9 layers on quars and soda glass at 300° C by using dipping method. The variations of optical, electrical and structural properties were observed depending of the substrate materials.

Anahtar kelimeler: TiO_2 film; thin films, optical and structural properties of TiO_2 films.

1. Giriş :

Elektrokromik (EC) maddeler üzerindeki araştırmalar geniş uygulama alanları sebebi ile önemini arttırarak devam etmektedir. Mimarlık, elektronik devre elemanlarını katı iyon iletken katman olarak kullanılma, silikon güneş pillerinde yansıtıcı eleman olarak kullanılma, dalga kılavuzlarında kullanılma, yalıtkan tabaka ve korozyonu önleyici tabaka olarak kullanılma, akıllı camların[1] yapımında, laser aynalarının hazırlanışı uygulama alanlarının bazılarıdır.

Livage ve arkadaşları tarafından, içinde tantalum, vanadyum ve tungstenoksit bulunan geçişli metaloksit gellerin elektronik özelliklerini incelemişlerdir.[2] [3] [4] [5]

Biz burada solgel metodunda daldırma yöntemini kullandık.

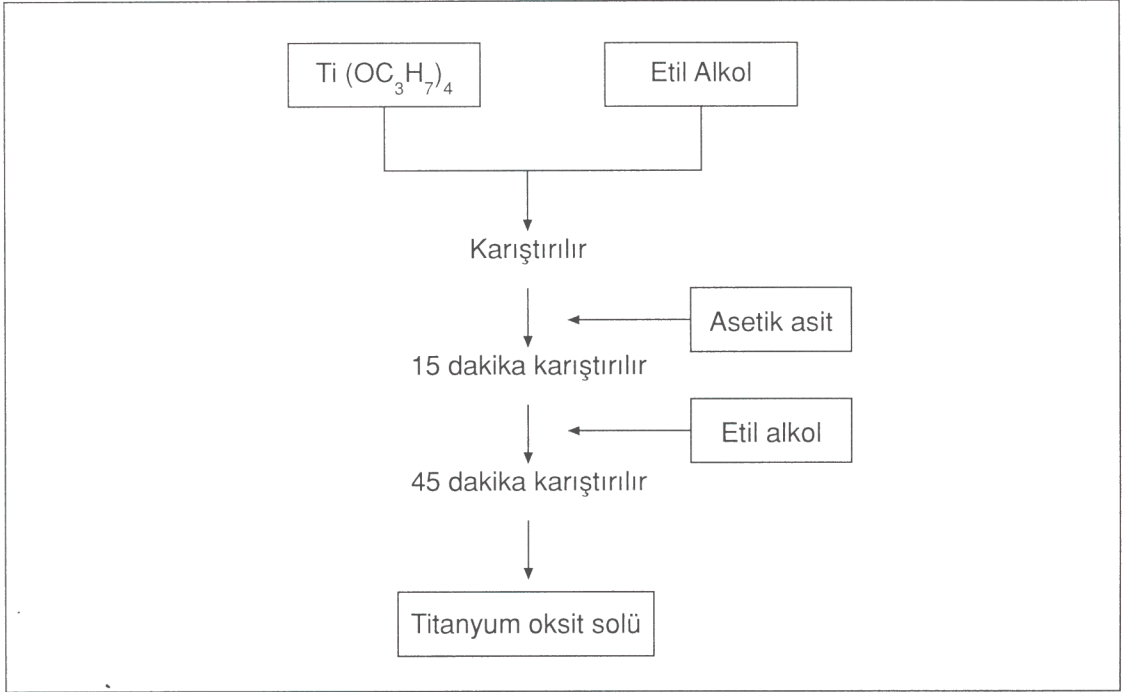
2. Deney :

2.1 – Titanyum Oksit Sol’ünün Hazırlanışı

Titanyum oksit sol’ünün hazırlanışında önce, anhydrous titanium isopropoxide (Alfa; 999,999 saflık) ile etanolün oda sıcaklığında reaksiyona girmesi ile hazırlanan 1.2 ml $Ti(OC_3H_7)_4$ ile 15 mililitre CH_3CH_2OH döndürülerek karıştırılır. Bu karışma esnasında

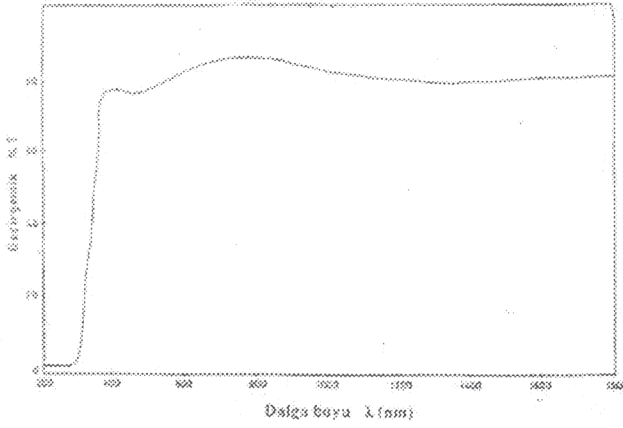
* Matematik-Bilgisayar Bölümü, İstanbul Kültür Üniversitesi, 34 191 Şirinevler / İstanbul

pipet ile 3 damla CH_3COOH karışıma damlatılır. 15 dakika karıştırılmaya devam edilir, 10 mililitre $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ilave edilir. 45 dakika karıştırıldıktan sonra solüsyon hazırdır. Şekil (1). Şeffaf renksiz ve berrak bir sıvı şeklinde görünümüne sahiptir.

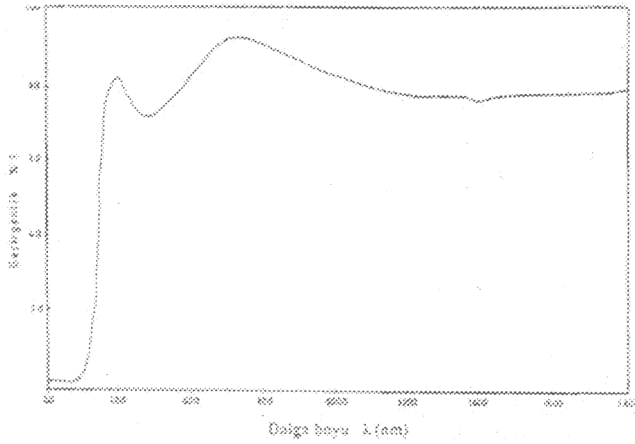


Şekil 1: Titanyum Oksit Sol'ünün hazırlanış şeması

2.2. Deneyin Yapılışı ve Deney Sonuçları

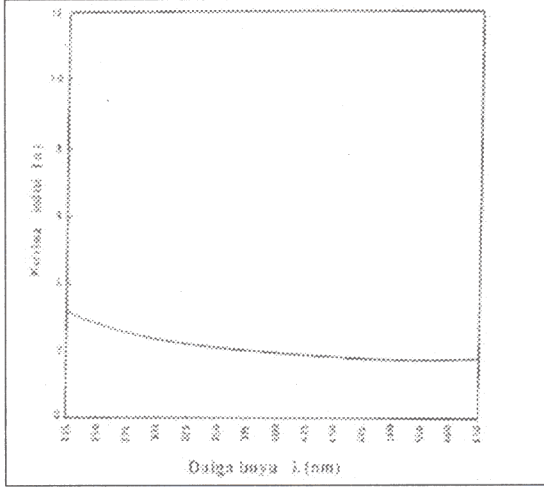


Şekil2: Soda camı üzerine kaplanmış TiO_2 filminin dalga boyu geçirgenlik grafiği

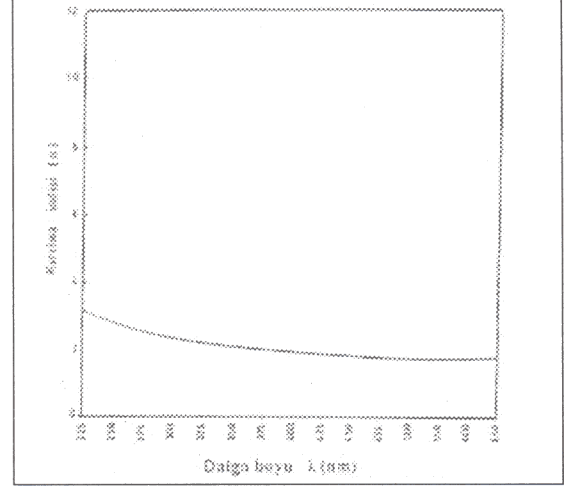


Şekil3: Kuars camı üzerine kaplanmış TiO_2 filminin dalga boyu geçirgenlik grafiği

TiO_2 filmi için kuars ve soda camı üzerine 300°C ısıtıl işlem kullanılarak, daldırma yöntemiyle kaplama yapıldı. Her iki cam üzerine 9 kat kaplama yapıldı. Her bir katta 300°C 'de ısıtıl işlem uygulandı. Spektrometrede geçirgenlik – dalga boyu grafikleri çıkarıldı. Şekil (2), Şekil (3). Swanepoel [6] yöntemi kullanılarak, kırılma indisi – dalga boyu grafikleri çıkarıldı. Şekil (4) ve Şekil (5). Bu eğriler UV bölgesine ekstrapole edildi. Her iki örnekte de kırılma indisi – dalga boyu eğrilerine bakılırsa kuars cama kaplanan filmin kırılma indisi değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Örneğin 500 nm 'de kuars için $n_f = 2.18$ iken soda camı için 1.74 değerini almaktadır.

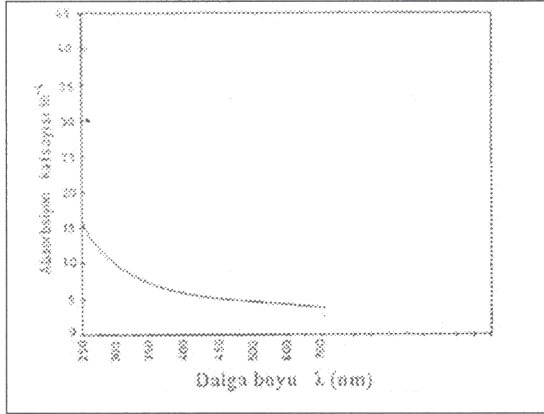


Şekil 4: Soda camı üzerine kaplanmış TiO_2 filminin kırılma indisinin dalga boyuna göre değişimi

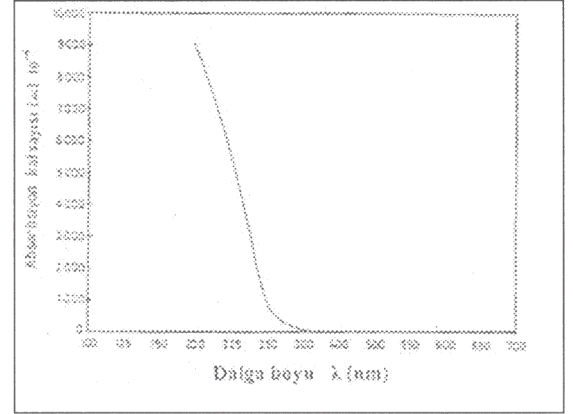


Şekil 5: Kuars camı üzerine kaplanmış TiO_2 filminin kırılma indisinin dalga boyuna göre değişimi

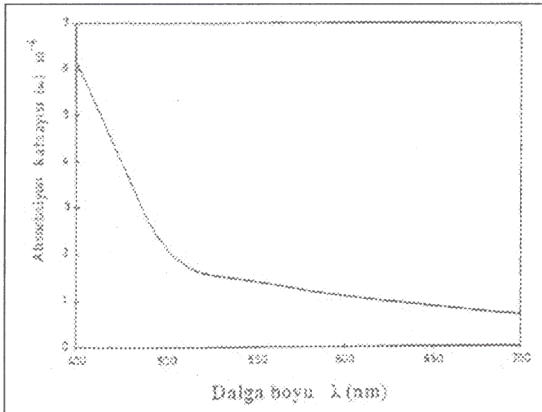
UV bölgesinde 200 nm'de kuars camı için $n_f = 3.49$ iken soda camı için $n_f = 3.6$ değerini almaktadır. Şekil (6), Şekil (7), Şekil (8) absorpsiyon katsayısının dalga boyuna göre değişimini vermektedir.



Şekil 6: Soda camı üzerine kaplanmış TiO_2 filminin kırılma indisinin dalga boyuna göre değişimi



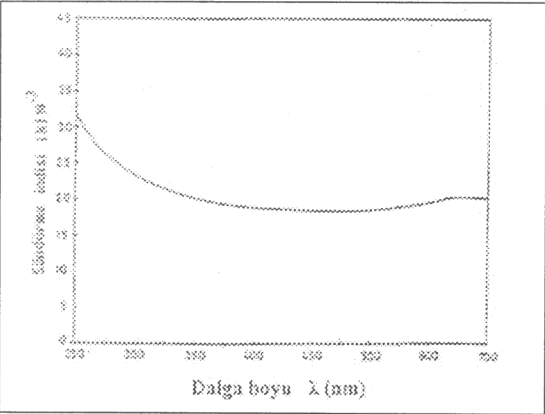
Şekil 7: Kuars camı üzerine kaplanmış TiO_2 filminin kırılma indisinin dalga boyuna göre değişimi



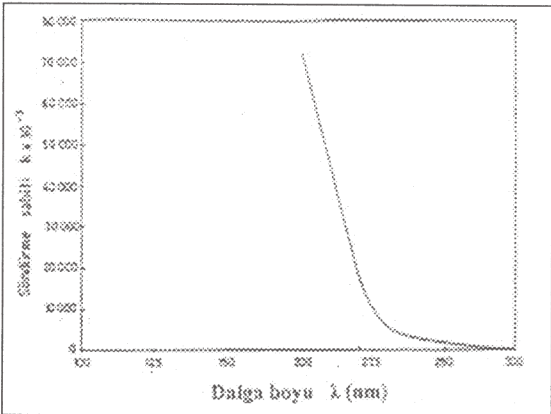
Şekil 8: Kuars camı üzerine kaplanmış TiO_2 filminin absorpsiyon katsayısının dalga boyuna göre grafiği

Titanyum Oksit (TiO_2) Filminin Kuars ve Soda Camı Üzerine Kaplanması ile Elde Edilen İnce Filmlerin Optiksel, Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin Karşılaştırılması

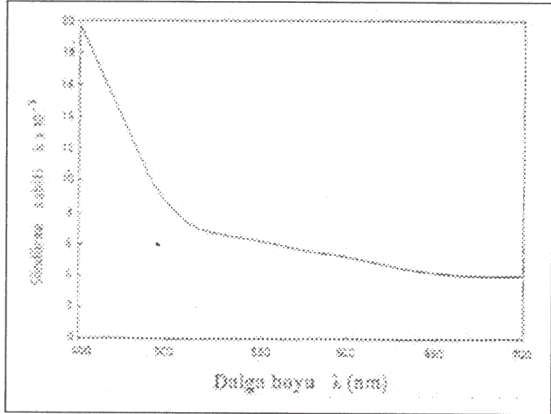
Şekil (9), Şekil (10), Şekil (11) grafikleri, söndürme katsayısının dalga boyuna göre değişimini vermektedir.



Şekil 9: Soda camı üzerine kaplanmış TiO_2 filminin söndürme katsayısının dalga boyuna göre grafiği

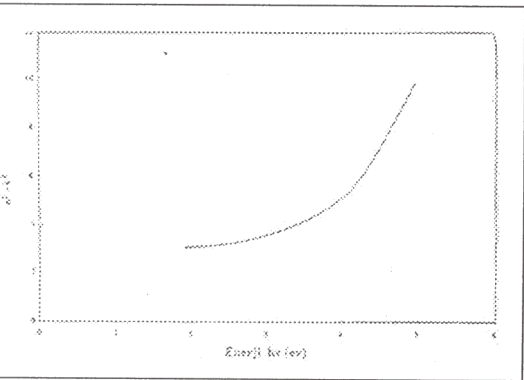


Şekil 10: Kuars camı üzerine kaplanmış TiO_2 filminin kırılma söndürme sabidinin dalga boyuna göre grafiği

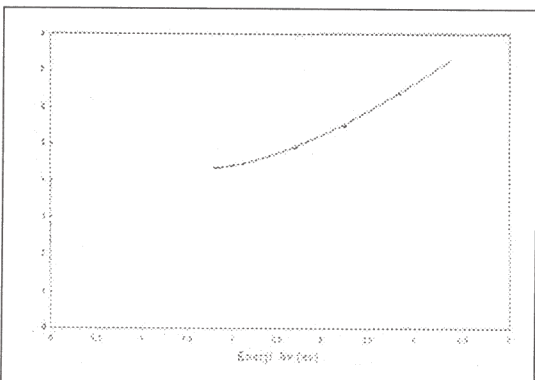


Şekil 11: Kuars camı üzerine kaplanmış TiO_2 filminin söndürme sabidinin dalga boyuna göre grafiği

Şekil (12) ve Şekil (13) grafikleri dielektrik katsayısının gelen ışığın enerjisine göre değişimini vermektedir. Soda camındaki kaplanan filmde UV bölgesinde dielektrik katsayısının kuars cama kaplanan filme göre daha büyük olduğu, görünür bölgede ise tam tersi olduğu görülmektedir.

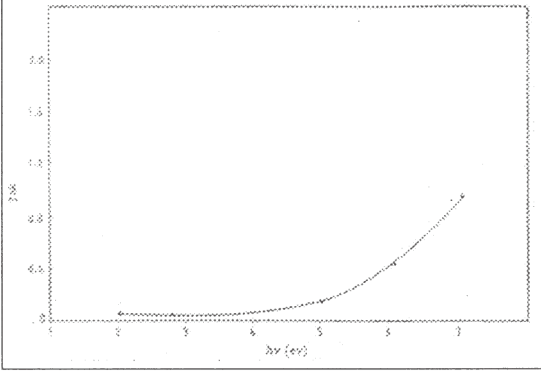


Şekil 12: Soda camı üzerine kaplanmış TiO_2 ince filminin ϵ_1 -enerji grafiği

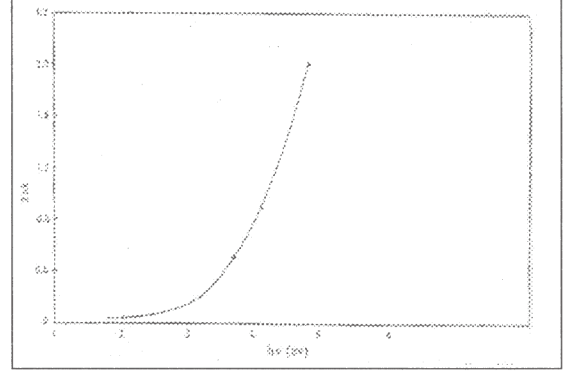


Şekil 14: Kuars camı üzerine kaplanmış TiO_2 ince filminin ϵ_1 -enerji grafiği

Soda camındaki kaplanan filmde UV bölgesinde dielektrik katsayısının kuars cama kaplanan filme göre daha büyük olduğu, görünür bölgede ise tam tersi olduğu görülmektedir. Şekil (14) ve Şekil (15) $\epsilon_1 = 2nk$ 'nın enerjiye göre değişimi görülmektedir.

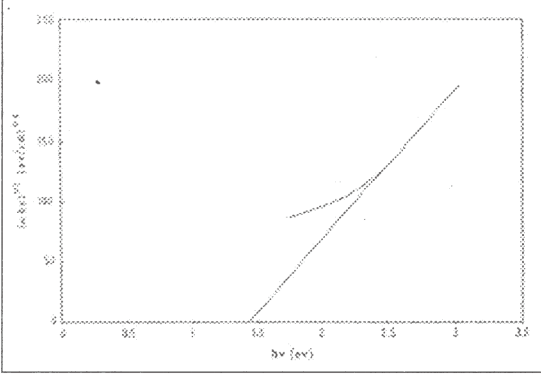


Şekil 14: Soda camı üzerine kaplanmış TiO_2 ince filminin ϵ_1 -enerji grafiği

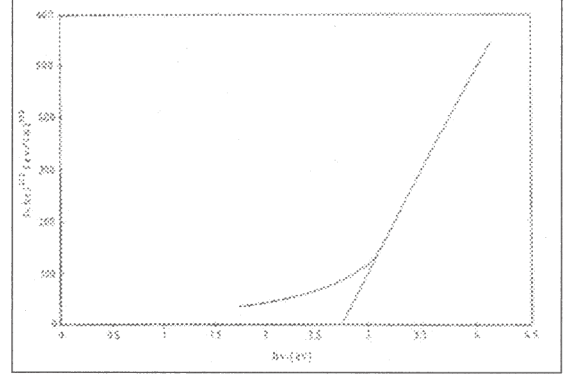


Şekil 15: Kuars camı üzerine kaplanmış TiO_2 ince filminin ϵ_1 -enerji grafiği

Şekil (16) ve Şekil (17)'de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ nin enerjiye göre değişimi verilmiştir. Burada hesaplanan E_g değerleri, kuars camı için 2.75 ± 0.01 eV, soda camı için 1.4 ± 0.03 eV'dur. Bu da 300°C 'de ısıtılma işlemi sonucunda TiO_2 filminin soda camına difüze olduğunu gösterir.

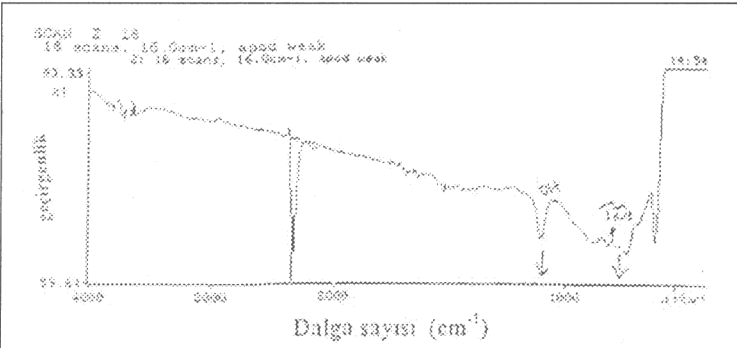


Şekil 16: Soda camı üzerine kaplanmış TiO_2 ince filminin $(\alpha h\nu)^{1/2}$ -enerji grafiği



Şekil 17: Kuars camı üzerine kaplanmış TiO_2 ince filminin $(\alpha h\nu)^{1/2}$ -enerji grafiği

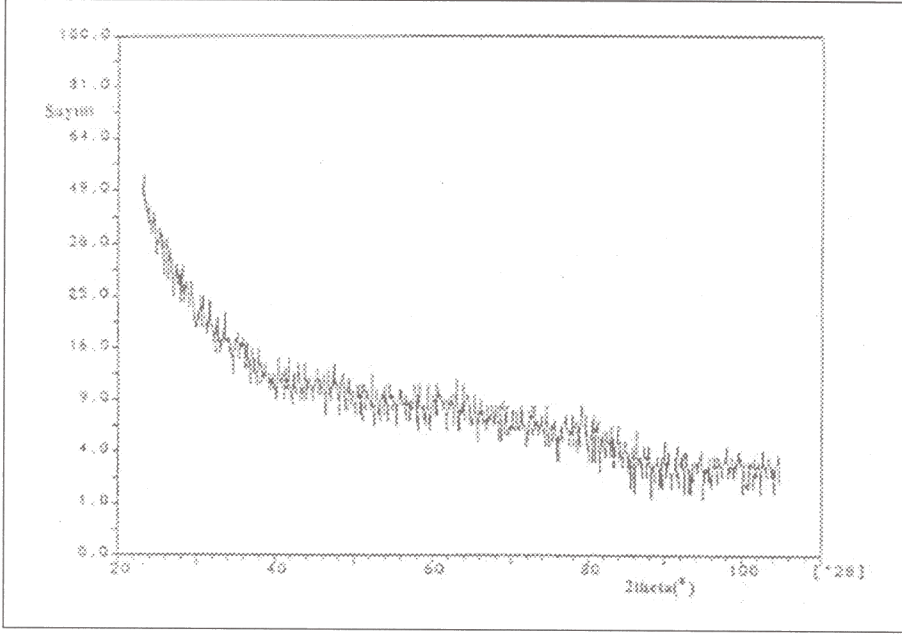
Şekil (18) TiO_2 filminin FTIR spektroskopi grafiği verilmiştir.



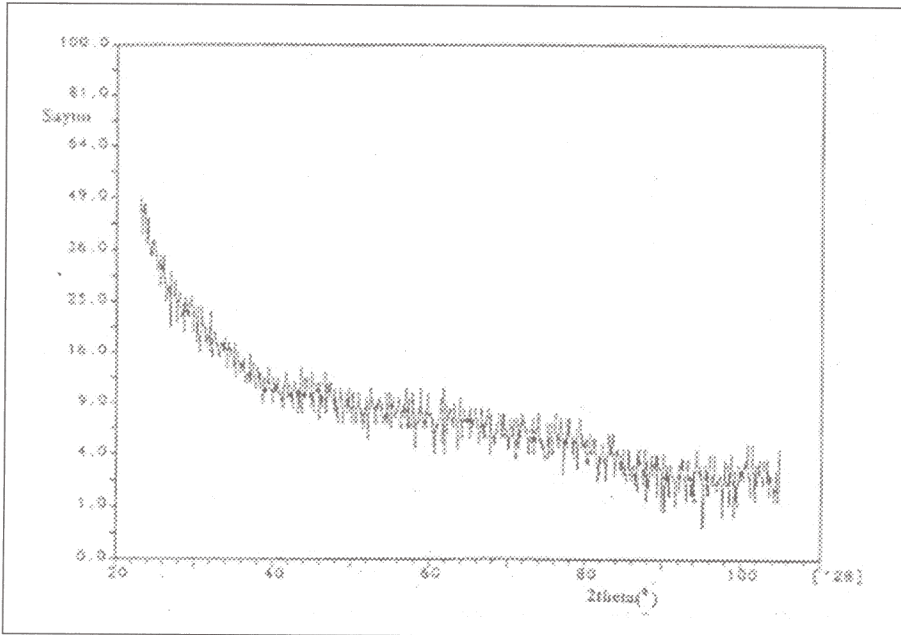
Şekil 18: TiO_2 filminin FTIR Spektroskopi grafiği

Titanyum Oksit (TiO₂) Filminin Kuars ve Soda Camı Üzerine Kaplanması ile Elde Edilen İnce Filmlerin Optiksel, Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin Karşılaştırılması

Şekil (19), TiO₂ ince filminin soda camına kaplandığında X-ray difraktometresi, Şekil (20) ise kuars camına aynı filmin kaplanmasında çıkan X-ray difraktometresi verilmiştir. Her iki durumda da yapının amorf olduğu görülmektedir.

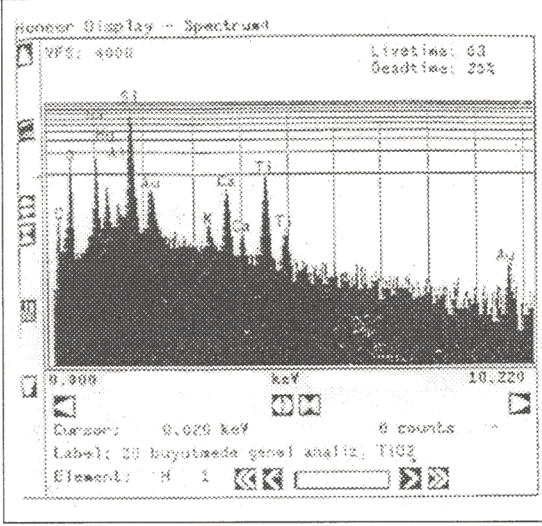


Şekil 19 : TiO₂ ince filminin X-ray difraktometrisi (Soda cama kaplanmış)

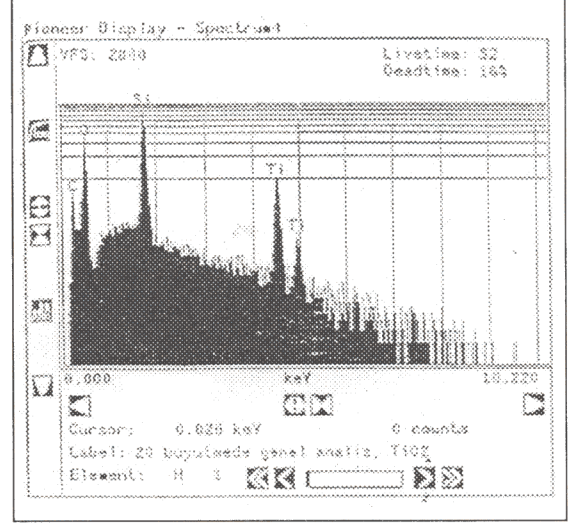


Şekil 20 : TiO₂ ince filminin X-ray difraktometrisi (kuars cama kaplanmış)

Şekil (21) taşıyıcı cam ile birlikte (soda) TiO_2 filminin kuantatif X-ray difraktometresi, Şekil (22) ise kuars cam üzerindeki X-ray difraktometresi verilmiştir.

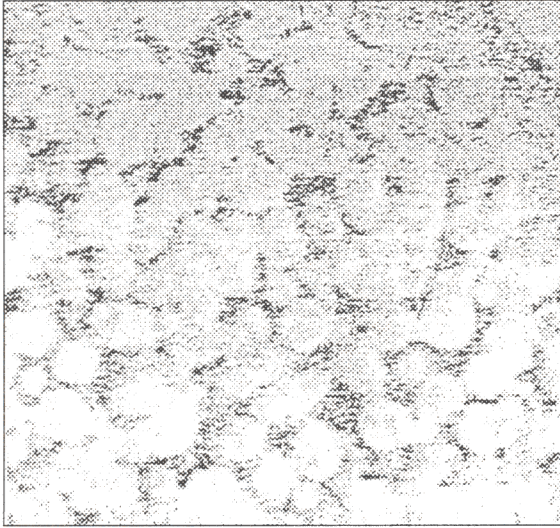


Şekil 21: TiO_2 ince filminin taşıyıcı cam ile birlikte (soda) kuantatif X-ray analizi

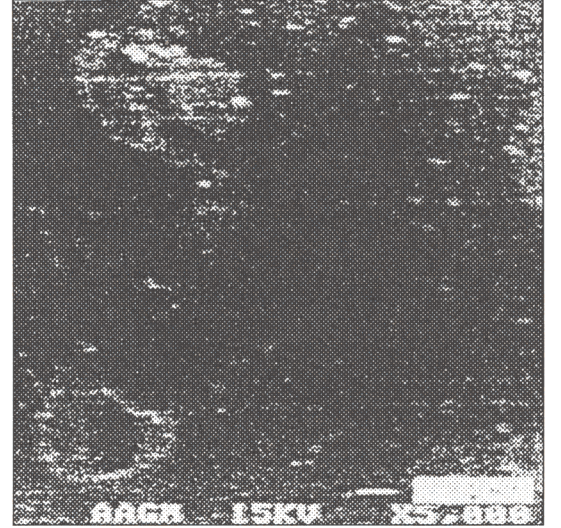


Şekil 22: TiO_2 taşıyıcı cam ile birlikte (kuars) kuantatif X-ray analizi

Soda camı üzerine kaplanan TiO_2 filminin, kuars camı üzerine kaplanan TiO_2 filminin taramalı elektron mikrograflarının incelenmesinde, soda camı üzerindeki taneciklerin daha büyük olduğu görülmektedir. Filmlerin kalınlıkları kuars camda 195 ± 0.01 nm, soda camda ise 185 ± 0.01 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 23: Soda cam üzerine kaplanan TiO_2 filminin taramalı elektron mikrografları (SEM)



Şekil 24: Kuars cam üzerine kaplanan TiO_2 filminin taramalı elektron mikrografları (SEM)

2.3. Tartışmalar ve Sonuçlar

TiO₂ filmi için iki örnek hazırlandı. Soda kireç camı üzerine ve kuars camı üzerine her kata 300 °C’de ısıtıl işlem uygulanarak 9 kat kaplama yapıldı. Genellikle bütün solüsyonlarda olduğu gibi TiO₂ solüsyonu ortamın nem oranı ile çok çabuk bozulmaktadır. Ortamın nem oranı % 40’ı geçmemelidir. Şekil (2) ve Şekil (3) de sırasıyla soda ve kuars cam üzerindeki T (λ) grafikleri verilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi kuars cam üzerindeki geçirgenlik soda camı üzerinde geçirgenliğe göre daha fazladır. Örnek olarak 400 nm’de dalga boyunda soda camdan T = % 78 civarında iken kuarsa % 82.5 civarındadır. Bu da camın özelliğinden ileri gelmektedir. Şekil (4) ve Şekil (5)’te ise sırası ile soda ve kuars cam üzerindeki n (λ) grafikleri verilmiştir. Kuars camda kırılma indisi değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Örneğin 500 nm’de kuars cam için n=2.18 iken soda da 1.74 değerini almaktadır. Bu değerler N.Özer’in[7] çalışması ile uyum halindedir. UV bölgesinde örneğin 250 nm’de ise kuars cam için n = 2.93 değerini alırken bu değer soda için 2.82 değerini almaktadır. Şekil (6) soda camı için Şekil (7), Şekil (8) kuars için mor ötesi ve görünür bölgede absorpsiyon katsayısı dalga boyu grafiklerini vermektedir.

Görünür bölgede söndürme sabitlerinin dalga boyuna değişimlerine baktığımızda N.Özer’in[7] çalışması ile uyum içinde olduğunu görüyoruz. Örneğin N.Özer’in çalışmasında 350 °C’de ısıtıl işlem uygulanarak yapılan çalışmada 600 nm’de $k = 12 \times 10^{-3}$ bulunmuş iken bu çalışmada 300 °C’de aynı dalga boyunda soda camı için $k = 19.10^{-3}$, kuars camda $k = 5.5 \times 10^{-3}$ bulunmuştur Şekil (9), Şekil (10) ve Şekil (11). Mor ötesi bölgede (k) hızla artmaktadır. Örneğin soda camda 250 nm’de 32×10^{-3} değerine çıkmaktadır. $\epsilon_2 = n^2 - k^2$ ve $\epsilon_1 = 2nk$ ’nin enerjiye göre değişimi soda cam ve kuars cama kaplanan değerler sırası ile Şekil (12), (13), (14) ve (15)’de verilmiştir. Mor ötesi bölgede örneğin 250 nm’de, soda camda $n_r = 9.8$ iken kuars camda 5.7’dir. Şekil (16) ve Şekil (17)’den enerji band aralığı hesaplandığında soda cam üzerindeki film için $E_g = 1.4$ eV, kuars cam üzerindeki için 2.74 eV bulunmuştur. Bu olay soda camı içindeki sodyum atomlarının film içine sızması olarak izah edilebilir. Şekil (18), Şekil (19) ve Şekil (20) kaplanan filmin ve taşıyıcı cam ile birlikte filmin FTIR ve kuantatif X-Ray analizini vermektedir. Bu da filmin TiO₂ olduğunu, camların ise soda, kireç ve kuars olduğunu göstermektedir. Şekil (23) ve Şekil (24)’de filmin amorf yapısını koruduğunu görüyoruz. N.Özer’in[7] çalışmasında da belirtildiği gibi amorf yapı 300 °C’nin üzerinde bozulmaktadır. Şekil (23) ve Şekil (24) bu çalışmadaki ince filmin çeşitli büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları verilmiştir. Yapının oldukça düzgün olduğu görülmektedir. 10.000 büyütmede soda camı üzerindeki kaplamanın daha gözenekli olduğu görülmektedir. Yüzeyin düzgün bir görünüme sahip olmasında en büyük etken ısıtıl işlemin 300 °C olmasıdır.

Titanyum Oksit (TiO₂) Filminin Kuars ve Soda Camı Üzerine Kaplanması ile Elde Edilen İnce Filmlerin Optiksel, Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin Karşılaştırılması

Kaynaklar :

- [1] Lambert, C.M., (1984), "Solar Energy Matter", Vol. 11, 1.
- [2] Livage, J., (1988), "Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials; Design and Activation", NATO ASI Series E no.141, 250-255.
- [3] Livage, J., (1986), "Better Ceramics Throught Chemistry II", Mat. Res. Soc. Pittsburg, 717.
- [4] Livage, J. and Lemerle, J., (1982), Ann. Rev. Mater. Sci, Vol. 12, 103-122.
- [5] Livage, J., (1984), "Better Ceramics Throught Chemistry II", Newyork, 125.
- [6] Swanepoel, R., (1983), "Determination of The Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon", J. Phys. E. Sci, Instrum, Vol. 16, 1214-1222.
- [7] Özer, N., (1992), "Reproducibility of The Coloration Process in TiO₂ Films", Thin Solid Films, Vol. 214, 17-24.