

143000

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜZ CAM YÜZEYLERİNE SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE
Co_{3-x-y}Cr_xFe_yO₄ GÜNEŞ KONTROL KAPLAMALARININ KAPLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Mal. Müh. Erdem ARPAT
(706011007)

-143000-

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM
DOKÜMANTASYON BAKANLIĞI**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Haziran 2003

Tez Danışmanları : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR

Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU

Yrd. Doç. Dr. Nurhan CANSEVER (YTÜ)

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Düz cam üretimi çok oturmuş bir prosestir. Üretim parametreleri ve cam kompozisyonları değiştirmek bazı uygulamalarda beş güne kadar sürebilen, zaman, malzeme ve enerji kayıplarına neden olabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı cam ürünlerinin özelliklerini geliştirmek ve iyileştirmek amaçları için kaplama yöntemleri tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında, sprey piroliz yöntemi ile düz cam yüzeylerine güneş kontrol özelliği bulunan, aşınma ve kimyasal dirençleri yüksek olan $\text{Co}_{3-x-y}\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{O}_4$ sınıfı kaplamalar yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında; desteklerini, yardımlarını ve değerli bilgilerini esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN' a, değerli eleştirilerinden dolayı sayın hocam Prof. Dr. A. Fuat ÇAKIR' a, teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Şişecam Cam Araştırma Merkezinin imkanlarını açan Araştırma ve Teknoloji Genel Müdür Yardımcısı Dr. Yıldırım TEOMAN' a, Projeler Müdürü Yük. Müh. Nedim ERİNÇ'e, Analitik Destek Hizmetleri Müdürü Dr. Eşref AYDIN' a ve Analitik Destek Hizmetleri Müdür Yardımcısı Orhan ÇORUMLUOĞLU' na teşekkür ederim. Değerli fikir ve tecrübeleri ile beni yönlendiren Dr. Yusuf SARAÇ'a ve ağabeyim Yük. Müh. R. Can KAPLAN'a teşekkür ederim. Ayrıca tüm Şişecam Cam Araştırma Merkezi çalışanlarına yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Beraber büyüdüğüm ve mesleğim ile ilgili tecrübeleri beraber edindiğim, değerli arkadaşlarım Ş. Murat TELLİ, Tuncay TURUTOĞLU ve Bahadır KEPENEK' e maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Deneysel bir çalışmanın inceliklerini öğreten, değerli tecrübe ve bilgileri ile beni yönlendiren, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olduğunu bildiğim, ablam, dostum Yük. Müh. Ebru Devrim ŞAM' a teşekkür ederim.

Ayrıca; çok sevgili arkadaşlarım Mustafa AKAR' a ve Onur GÖZ' e, maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olduklarını bildiğim aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2003

Met. Malz. Müh. Erdem ARPAT

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	3
2.1. Sprey Piroлиз Yöntemi	4
2.1.1. Sprey Piroлиз Yöntemi' nde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri ve Taşıyıcı Gazlar	7
2.1.2. Spreylenen Çözeltinin Sıcaklık Etkisi ile Bozunma Adımları	8
2.1.3. Sprey Piroлиз Yöntemi' nde Parametrelerin Etkisi	9
2.1.4. Sprey Piroлиз Yöntemi' nde Kullanılan Atomizasyon Teknikleri	11
2.1.4.1. Ultrasonic Nebulöz Tekniği (Ultrasonic Nebulization)	12
2.1.4.2. Geliştirilmiş Sprey Pirohidroliz Tekniği (Improved Spray Pyrohydrolysis)	12
2.1.4.3. Korona Sprey Piroлиз Tekniği (Corona Spray Pyrolysis)	12
2.1.4.4. Elektrostatik Sprey Piroлиз Tekniği (Electrostatic Spray Pyrolysis)	13
2.1.4.5. Mikroişlemci Kontrollü Sprey Piroлиз Tekniği (Microprocessor Based Spray Pyrolysis)	13
2.1.5. Sprey Piroлиз Yöntemi ile Üretilen Kaplamalar ve Kullanım Alanları	14
2.2. Optik Kavramlar	17
2.2.1. Radyasyon	17
2.2.2. Gün Işığı	17
2.2.3. Gün Işığı Geçirgenliği	17
2.2.4. Gün Işığı Yansıtma	17
2.2.5. Güneş Enerjisi	17
2.2.6. Güneş Enerjisi Toplam Geçirgenliği	17
2.2.7. Kırılma	18
2.2.8. Haze	18

2.3. Güneş Kontrol Kaplamaları	18
2.3.1. Güneş Isı Kazanımı Katsayısı (Solar Heat Gain Coefficient – SHGC)	21
2.3.2. Gölgeleme Katsayısı (Shading Coefficient - SC)	21
2.4. Spinel Oksit Yapıları	21
2.4.1. $M_xCo_{3-x}O_4$ Spinel Yapıları (M : metal)	24
2.5. Yarı İletkenlere Işık Düştüğündeki Absorbsiyon Mekanizmaları	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
3.1. Numunelerin Hazırlanması	26
3.2. Başlangıç Malzemeleri	26
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması	27
3.4. Kaplama İşlemi	28
3.5. İnce Film X-Işınları Diffraktometresi ile Faz Analizi ve Kalınlık Ölçümleri	28
3.6. EDS ile Kompozisyon Analizi	28
3.7. Optik Özelliklerin Ölçülmesi	29
3.8. Asite Dayanım Deneyi	29
3.9. HCl ve HF Pratik Dayanım Deneyleri	29
3.10. Aşınmaya Dayanım Deneyi	30
4. DENEY SONUÇLARI	31
4.1. Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonları	31
4.1.1. İnce Film X-Işınları Diffraktometresi ile Faz Analizleri ve Kalınlık Ölçümleri	31
4.1.2. Yöntemi ile Kaplama Kompozisyonlarının Belirlenmesi	32
4.2. Kaplamaların Optik Özellikleri	33
4.3. Kaplamaların Dayanımları	35
4.3.1. Kaplamaların HCl Pratik Testine Dayanımları	35
4.3.2. Kaplamaların HF Pratik Testine Dayanımları	37
4.3.3. Kaplamaların Aşınmaya Dayanımları	37
4.3.4. Kaplamaların Asit Testine Dayanımları	38
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	41
5.1. Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonları	41
5.1.1. Faz Analizleri	41
5.1.2. Kaplamaların Kalınlıkları	44
5.1.3. Kaplama Kompozisyonu Çalışmaları	47
5.2. Optik Özellikler	49
5.3. Kaplamaların Kimyasal ve Mekanik Testlere Karşı Davranışları	52
5.3.1. Kaplamaların Asite Dayanım Tesitine Karşı Davranışları	52

5.3.2. Kaplamaların HCl Pratik Testine Karşı Davranışları	53
5.3.3. Kaplamaların HF Pratik Testine Karşı Davranışları	54
5.3.4. Kaplamaların Aşınma Dayanımları	56
6. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	57
6.1. Genel Sonuçlar	57
6.1. Öneriler	58
KAYNAKLAR	59
EKLER	64
ÖZGEÇMİŞ	73



KISALTMALAR

KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
T	: Optik geçirgenlik
A	: Optik absoppsiyon
H	: Haze
SHGC	: Güneş ısı kazanım katsayısı
SC	: Gölgeleme katsayısı
Tvis	: Görünür bölge geçirgenliği
Rvis	: Görünür bölge yansıtması
Tsol	: Gün ışığı geçirgenliği
Rsol	: Gün ışığı yansıtması
Abs	: Gün ışığı absorpsiyonu

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 : KBB ve spreyl piroliz yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	4
Tablo 2.2 : Cam üstüne spreyl piroliz yöntemi ile metal ve oksit kaplamalar için tipik kaplama koşulları.	7
Tablo 2.3 : Spreyl piroliz yöntemi ile üretilen fonksiyonlu cam ürünler, başlangıç malzemeleri ve kullanım alanları.	15
Tablo 3.1 : Hazırlanan çözeltilerin bileşimleri.....	27
Tablo 4.1 : Kaplamaların kalınlıkları.	33
Tablo 4.2 : Hazırlanan çözeltilerdeki ve kaplamadaki % atomik metal içerikleri.	33
Tablo 4.3 : Kaplamaları optik performans değerleri.....	35
Tablo 4.4 : Kaplamaların, HCl deneyine tabi tutulmadan önce ve 5 saat ve 10 saat HCl deneyine tabi tutulduktan sonraki geçirgenlik ve haze değerleri..	36
Tablo 4.5 : Kaplamaların HF deneyi öncesi, 5, 10, 30 ve 60 dakika HCl deneyine tabi tutulmalarından sonraki geçirgenlik ve haze değerleri.....	38
Tablo 4.6 : Kaplamaların aşınma testi öncesindeki ve 300 tur aşınma testinden sonraki haze değerleri.	39
Tablo 4.7 : Kaplamaların asite dayanım deneyi öncesi, 1, 2 ve 3 çevrim asite dayanım deneyine tabi tutulmalarından sonraki geçirgenlik, ve haze değerleri.	40
Tablo 5.1 : Yapıdaki absorpsiyon bantları, bu çalışmadaki ve Athey ve arkadaşlarının çalışmasındaki absorpsiyon bantlarına karşılık gelen dalga boyları.[44, 50].....	52
Tablo B.1 : Spreyl piroliz yöntemi ile üretebilen malzemeler, başlangıç malzemeleri, çözücüler ve gerekli taban malzeme sıcaklıkları	69

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : KBB kaplama ekipmanının şematik gösterimi	6
Şekil 2.2 : Sıcaklığın artışı ile çözeltinin taban mazlemeye gidişi esnasındaki bozunma adımlarının şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.3 : Charlesworth ve Marshall modeline göre sıvı damlacığın sıcak tabana ilerlerken meydana gelebilecek olaylar..	10
Şekil 2.4 : Elektromanyetik dalgalarla taşınan enerjinin genel dağılımı	16
Şekil 2.5 : Parry-Moon eğrisi.....	17
Şekil 2.6 : Bir yüzeyde yansıtma, soğurma ve geçirgenliğin şematik gösterimi ...	17
Şekil 2.7 : İdeal bir güneş kontrol camından beklenen geçirgenlik ve yansıtma davranışları.	20
Şekil 2.8 : Seramik yapılar içerisindeki (a) tetrahedral ve (b) oktahedral yerleşimler. Kırmızı renk ile oksijen katyonları eflatun renk ile metal katyonlarını temsil edilmektedir.....	22
Şekil 2.9 : Yüzey merkezli kübik spinel kafes yapısı. Kırmızı renk ile oksijen katyonları eflatun renk ile metal katyonlarını temsil edilmektedir.....	23
Şekil 4.1 : 1 numaralı numunenin x-ışını difraksiyon paterni..	31
Şekil 4.2 : 1, 2, ve 3 numaralı numunelerin x-ışınları yansıtması paternleri ve kaplama kalınlıkları..	32
Şekil 4.3 : 1, 4, 9, 11 numaralı kaplamaların optik davranışları.	34
Şekil 4.4 : 8 numaralı numunenin 10 saat HCl testine maruz kalmasından sonraki görünümü.....	36
Şekil 4.5 : 1 numaralı numunenin 60 saat HCl testine maruz kalmasından sonraki görünümü.....	37
Şekil 4.6 : 4 numaralı numunenin 300 tur aşınma testi sonrasındaki görünümü... ..	39
Şekil 4.7 : 9 numaralı numunenin 2 çevrim asite dayanım testine maruz kalmasından sonraki görünümü.....	40
Şekil 5.1 : 1, 4, 9 ve 11 numaralı numunelere ait x-ışınları paternlerinin ve Cr ve Fe iyonlarının, Co ₃ O ₄ yapısına girmeleri ile x-ışınları paternlerindeki değişimler.	42
Şekil 5.2 : Cr ve Fe iyonlarının Co ₃ O ₄ yapısına girmesi ile kristal kafes parametrelerinin değişimi.	43
Şekil 5.3 : Cr ve Fe iyonlarının Co ₃ O ₄ yapısına girmesi ile ortalama tane boyutlarındaki değişimi.	45
Şekil 5.4 : Kaplamaların kalınlıkları, artan krom (a) ve demir (b) içeriğine bağlı olarak yansıma piklerindeki sönümler ve gürültünün artması.....	46

Şekil 5.5	:	Kaplama çözeltisindeki metal oranları ile kaplama tabakasındaki metal oranlarının değişimi.	48
Şekil 5.6	:	1, 4, 9 ve 11 numaralı numunelerin %-geçirgenlik - λ eğrileri.	49
Şekil 5.7	:	1, 4, 9 ve 11 numaralı numunelerin %-absorpsiyon - λ eğrileri.	50
Şekil 5.8	:	Athey ve arkadaşlarının çalışmasındaki söndürme katsayısına karşılık dalga boyu değişimi.[50] (grafikteki eğriler, 8 ve 12 saniye süre ile soda-kireç ve quartz cam üzerine kaplanan numunelere aittir.)	51
Şekil 5.9	:	Krom miktarına bağlı olarak 3 çevrim asit testinden sonra ışık geçirgenliğinin değişimi.	53
Şekil 5.10	:	Krom miktarına bağlı olarak 10 saat HCl testinden sonra ışık geçirgenliğinin değişimi.	54
Şekil 5.11	:	6 numaralı numunenin HF testi esnasındaki ışık geçirgenliği değerlerindeki değişimler.	55
Şekil 5.12	:	Co_3O_4 , $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ve üçlü oksit yapılarındaki kaplamaların 300 tur uygulanan aşınma testinden sonra haze değerlerindeki değişimler.	56
Şekil A.1	:	2 numaralı numuneye ait x-ışınları difraksiyon paterni (Numune kompozisyonu Tablo 3.1' de verilmiştir).	64
Şekil A.2	:	3 numaralı numuneye ait x-ışınları difraksiyon paterni (Numune kompozisyonu Tablo 3.1' de verilmiştir).	65
Şekil A.3	:	Artan krom ilavesi ile x-ışınları difraksiyon paternindeki değişimler. (4, 5, 6 numaralı numuneler).	65
Şekil A.4	:	Artan demir ilavesi ile x-ışınları difraksiyon paternindeki değişimler. (8, 9, 10 numaralı numuneler).	66
Şekil A.5	:	Atomik-%63-65 kobalt olan numunelerin x-ışınları difraksiyon paternindeki değişimler. (1, 4, 9, 11 numaralı numuneler).	66
Şekil A.6	:	1, 2 ve 3 numaralı numunelere ait %-geçirgenlik - λ eğrileri (Numune kompozisyonları Tablo 3.1' de verilmiştir).	67
Şekil A.7	:	Artan krom ilaveleri ile %-geçirgenlik - λ eğrilerindeki değişimler (Numune kompozisyonları Tablo 3.1' de verilmiştir).	67
Şekil A.8	:	Artan demir ilaveleri ile %-geçirgenlik - λ eğrilerindeki değişimler (Numune kompozisyonları Tablo 3.1' de verilmiştir).	68
Şekil A.9	:	Atomik-%63-65 kobalt olan numunelerin %-geçirgenlik - λ eğrilerindeki değişimler (Numune kompozisyonları Tablo 3.1' de verilmiştir).	68

**DÜZ CAM YÜZEYLERİNE SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE
Co_{3-x-y}Cr_xFe_yO₄ GÜNEŞ KONTROL KAPLAMALARININ
KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

ÖZET

Günümüzde, otomobillerde ve binalarda kullanım alanı bulan cam; yağmur, rüzgar, ses ve benzeri dış ortam koşullarından korumak için vazgeçilmez bir üründür. Öteyandan, güneşten gelen ışınların yarattığı ısı sebebiyle daha fonksiyonlu ürünler tercih edilmektedir.

Modern mimari uygulamalarda, gökdelenlerin dış cepheleri ve özel konutlarda, geniş alanlı camlar kullanılmaktadır. Modern otomobil endüstrisindeki eğilimler de, aynı şekilde, daha aerodinamik ve daha fazla alanda cam ürünlerin kullanıldığı otomobillere doğrudur. Pencereden geçen ısı bina veya otomobil içinde soğurulur. Ardından soğurulan ısı, sera etkisinden dolayı, bina veya otomobil içinin rahatsız edici seviyelere kadar ısınmasına yol açar. Bu olumsuz etki güneş kontrol nitelikli cam ürünleri ile istenilen seviyelerde önlenebilmektedir.

Düz cam yüzeylerine ince film olarak biriktirilen Co₃O₄ malzemesinin güneş kontrol özellikleri göstermesi son elli yılın ilgi çekici konularından biri olmuştur. Bugüne kadar yapılan araştırmalarda; geçiş metalleri başlıca olmak üzere yapılan ilaveler ile Co₃O₄ malzemesinin ortam koşullarındaki kimyasal ve mekanik dayanımlarının artırılmasına çalışılmıştır. Bu iyileştirme çalışmaları ile beraber cam üzerinde oluşturulan ince filmin, yapısal karakterizasyonu ve optik davranışları açıklığa kavuşturulmaya çalışılmıştır. Bu malzeme ile ilgili çalışanlar, çeşitli teknikler ile yaptıkları analizler sonucunda filmin yapısı hakkında kesin yargılara varamamışlardır.

Bu tez çalışmasında; düz cam yüzeylerine spreylendiği piroliz yöntemi ile güneş kontrol özelliği olan kobalt oksit kaplamalar yapılmıştır. Kimyasal ve mekanik özelliklerini geliştirici olarak değişen oranlarda krom ve demir ilaveleri yapılmıştır. Oluşturulan film tabakasının karakterizasyonuna yönelik olarak, ince film x-ışınları difraksiyonu ve yansıması, spektrofotometre, EDS yöntemlerinden yararlanılmıştır. İlavelerin kimyasal ve mekanik dayanımları hangi yönde etkilediklerinin ortaya çıkarılması için gerekli testler yapılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda; elde edilen kristal kafes yüzey merkezli kübik spinel yapı olduğu gözlemlenmiştir. Krom ve demir ilaveleri ayrı ve beraber uygulandığında, kristal kafesi değiştirmedikleri fakat iyonik yarı çaplarının kobalt iyonuna göre daha büyük olmasından dolayı kristal kafesin genişlediği ve atomik-% 56 demir ilavesinde kafes parametresinin maximum %3,4 lük bir artış ile 8,35 Å' a kadar yükseldiği görülmüştür.

Yapının kristallenme davranışları incelendiğinde ise artan ilavelerin kristaliniteyi olumsuz yönde etkiledikleri saptanmıştır. Bu azalmaya örnek olarak; Co_3O_4 ' de 46 nm ortalama tane boyutu bulunmuşken, atomik-%73 krom içeren kobalt oksit yapısında ortalama tane boyutunun 15 nm' ye kadar inmiş olması örnek olarak gösterilebilir.

Ortama tane boyutlarının küçülmesi ile beraber filmlerin x-ışınları yansımalarının daha belirgin ve gürültüsüz olmaya başladığı gözlemlenmiştir. Dolayısı ile yüzey pürüzlülük değerleri tane boyutunun küçülmesi ile azalma eğilimi göstermiştir.

İlave edilen krom oranlarının artışı ile %-geçirgenlik değerlerinin arttığı ve Co_3O_4 yapısına has olan absorpsiyon bantlarının sönümlendiği gözlemlenmiştir.

İlave edilen demir oranlarının artışı ile filmin aşınmaya dayanımı artmıştır ve HF pratik testi sonuçlarına göre taban malzemeye daha iyi tutunduğu gözlemlenmiştir.

İlave edilen krom oranları ile filmin asite dayanımı ve HCl' e dayanımının arttığı gözlemlenmiştir.

Optimize edilmiş üçlü kaplama kompozisyonunda yukarıda sayılan iyileştirmeler, beraber gözlemlenmiştir ve Co_3O_4 ' ün güneş kontrol özellikleri korunmuştur.



CHARACTERIZATION OF SPRAY PYROLYSED $\text{Co}_{3-x-y}\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{O}_4$ SOLAR CONTROL COATINGS ON FLOAT GLASS

SUMMARY

Glass is an indispensable material in our life which is mainly used to protect us from severe environments, such as wind, rain, noise. It is commonly used for windows in both buildings and automobiles. However, glass does not protect effectively inside of a buildings from solar heat gains.

In modern architecture large glass planes, such as glass facades in commercial buildings and large glazing in residential homes for lighting and openness are used. In automobiles, the design trend for modern automobiles has been that of an aerodynamic streamline with a larger and more inclined area of glass. The heat which penetrates through windows is absorbed by the interior of buildings and automobiles. The interior is heated to an unacceptable extent.

Co_3O_4 , because of its solar control properties, is widely applied on glass substrates. It has been researched and manufactured for over fifty years. Transition metals such as chromium, iron, nickel, tin have been introduced into this spinel-structured film to improve the chemical and mechanical resistance of the coating. Structural and optical characterizations of these coatings have been under investigations since then. However, the relation between the structure and properties of these coatings are not fully understood yet.

In this study; cobalt oxide coatings which have solar control properties were spray pyrolysed onto float glass samples. Chromium and iron were used as additives to improve the chemical and mechanical durability. For the characterization of the deposited films; GI-XRD, XRR, UV/VIS/NIR spectrophotometer and EDS techniques were utilized. The effects of the additives on the chemical and mechanical durability were investigated using standardized test procedures.

Face centered cubic spinel structured cobalt oxide behaved like a solid solution when chromium and iron was introduced. Chromium and iron ions substituted cobalt ions. The lattice was enlarged due to the higher ionic radius of chromium and iron. In case 56 atomic-% iron introduction the maximum lattice parameter was 8,35 Å with a 3,4% of increase of cobalt oxide spinel.

As the ratio of the additives increased, the grain sizes of the films decreased. The mean crystallite size of Co_3O_4 was 46 nm. However, it decreased to 15 nm by the addition of 73 atomic-% chromium.

By the decrease of crystallite size decreased, it was observed that the x- ray reflection intensities became sharper. However, in the XRR reflectance curves a dampening is

observed by the increase of grain size. This can be attributed to the increase of surface roughness.

As the ratio of the chromium concentration in the film increased, intensity of characteristic absorption bands of the Co_3O_4 film was damped.

As the ratio of the iron concentration increased, the mechanical and HF durability increased which can be attributed to the improved adhesion of the coating to the glass substrate.

As the ratio of the chromium concentration increased, the durability in a SO_2 saturated atmosphere and HCl increased.

With the optimized introduction of chromium and iron into Co_3O_4 structure a coating can be obtained without any deterioration of solar control properties.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Birçok malzeme; bilimsel özellikleri ve bu özelliklere bağlı teknik uygulama alanları bulmaları nedenleri ile yaklaşık bir asırdır ince film olarak üretilmektedirler. İnce film halindeki malzemelerin; mikroelektronik alanındaki kuantum kuyuları boyutlarından, birkaç metrekairelik dış cephe camları boyutlarına kadar, çok geniş aralıkta uygulama alanları vardır. Birçok metot, bu tip uygulamaların en ucuz yoldan üretilmeleri için denenmiştir. İnce filmlerin üretilmesinde kimyasal yöntemler bugüne kadar; ucuzluğu, kolaylığı ve moleküler seviyede dizayn edilen malzemelerin üretilmesi nedenleri ile geniş ölçütlerde çalışılmıştır.[1]

Geniş alanlara sahip düz cam yüzeyleri söz konusu olduğunda, kimyasal biriktirme proseslerini cam üretim hattına uyarlamak ekonomik avantajlar getirmektedir. Özellikle düz cam üretim hızlarında kaplamalı ürünlerin üretilmesi en önemli avantaj olarak gösterilebilir. Ayrıca, hat üzeri kaplamala uygulamaları için ek temizlik işlemlerine gerek kalmamaktadır, zaman ve malzeme kayıplarının önüne geçilmektedir.[2]

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin bir türevi olan spreyl piroliz yöntemi de yukarıda sayılan avantajları taşımaktadır. Yaklaşık yarım yüzyıldır uygulama bulan bu teknik, ince filmlerin biriktirilmesinde en önemli yöntemlerden birisi konumundadır. Özet olarak spreyl piroliz yönteminde; başlangıç malzemeleri katı, uygun bir çözücü içerisinde çözünmüş sıvı ya da buhar fazlarında, sıcak taban malzemesi üzerine spreylenebilir ya da disperse edilir. Yöntem ilk bakışta çok basit görünmesine rağmen bir çok parametre içermektedir ve istenilen ürünü elde edebilmek için bu parametrelerin optimizasyonu gerekmektedir. Bu parametreler içerisinde özellikle başlangıç malzemesinin tanecik boyutu ya da çözelti damlacıklarının tane boyutları büyük önem taşımaktadır.[1-5]

Güneş kontrol özelliği olan kaplamalı cam ürünleri, otomobillerde ve bina cephelerinde kullanıldığında, gereksiz ısı artışlarını engelleyerek konforu arttırmaktadırlar. Bu özelliklerinin yanında, iklimizasyon masraflarını da minimuma indirdiklerinden dolayı

ekonomik olarak da tercih edilmektedirler. Özellikle kobalt oksit bazlı ince filmler bu tür uygulamalarda yarım asrı aşan bir süredir kullanılmaktadırlar. Kobalt oksit bazlı ince filmlerin genel olarak görünür ve yakın kızılötesi ışınları yansıtma ve absorpsiyon özellikleri bulunmaktadır.[4]

Sprey piroliz yöntemi ile güneş kontrol amaçlı kaplamalar arasında Co-Fe-Cr oksit spineli uzun yıllardan beri üretilmektedir ve bu kaplamalara, kimyasal ve mekanik özellikleri geliştirmek amacı ile krom ve demir ilavesi yapıldığı bilinmektedir. Ancak üretilen kaplamaların bileşenlerinin yapı ve özellikler üzerindeki etkileri ile ilgili literatür bilgileri dağınıktır. Bu tez çalışmasında; düz cam yüzeylerine sprej piroliz yöntemi ile üçlü spinel yapısının her bir bileşeni tek tek, değişik oranlarda ikili ve üçlü olarak kaplanarak yapısal ve optik özelliklerinin, kimyasal ve mekanik dayanımlarının incelenmesi hedeflenmiştir. Sonuçların yapı ve özelliklerle ilişkilendirilmesi de çalışmanın önemli bir boyutunu oluşturmaktadır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Birçok sayıda malzeme; bilimsel özellikleri ve bu özelliklere bağlı teknik uygulama alanları bulmaları nedeni ile yaklaşık yarım yüzyıldır ince filmler olarak üretilmektedirler. İnce film halindeki malzemelerin; mikroelektronik alanındaki kuantum kuyuları boyutlarından, birkaç metrekairelik dış cephe camları boyutlarına kadar, çok geniş aralıkta uygulama alanları vardır. Birçok metot bu tip uygulamaların en ucuz yoldan üretilmeleri için denenmiştir. Bu teknikler; metalik filmlerin oksitlenmesi, reaktif ve reaktif olmayan fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme ve bunun yanında kimyasal çözeltilerden film büyümesi gibi kimyasal yöntemler olarak sayılabilir. Bugüne kadar ince filmlerin üretilmesinde; ucuzluğu, kolaylığı ve moleküler seviyede dizayn edilen malzemelerin üretilmesi nedenleri ile kimyasal yöntemler geniş ölçütlerde çalışılmıştır.[1]

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) ve türevi olan spreyliriz yöntemleri, günümüzde düz cam üretim hattında kullanılan biriktirme prosesleridir. Düz cam üretim hattı üzerinde, düz camın özelliklerini iyileştirici ve geliştirici kaplama tabakası biriktirilmesi yöntemleri düşük maliyetli, yüksek performanslı ve uzun ömürlü ürünlerin üretilmesinde kendini kanıtlamıştır. Hat üstü KKB ve spreyliriz yöntemlerinin yüksek üretim kapasiteleri sayesinde, düz cam üretimi hızlarında, 300 ton/gün mertebelerinde kaplamalı cam üretilmektedir. Diğer kaplama yöntemlerinden farklı olarak en önemli özellikleri; çok geniş bir aralıktaki malzemelerin biriktirilebilmesi ve üretilen kaplamanın cama taban malzemesine çok iyi yapışması olarak sayılabilir. Bu sebeplerden dolayı ticari olarak katma değerli kabul edilen birçok malzemeyi büyük hacimlere biriktirebilecek yeni KKB ve spreyliriz yöntemlerinin arayışları günümüzde çok popüler olmaya başlamıştır. KKB ve spreyliriz, ekonomik olarak üretilmiş ve katma değeri yüksek olan cam ürünlerinin üretiminde vazgeçilmeyen bir yöntemdir. Tablo 2.1.' de KKB ve spreyliriz yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları gösterilmektedir. [2]

Tablo 2.1. KBB ve sprej piroliz yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Avantajlar	Dezavantajlar
Çeşitli kimyasalların biriktirilebilmesi	Karmaşık ve az anlaşılmış kimya
Geniş alana biriktirebilme	Katı başlangıç malzemelerinin zor buharlaştırılması
Yüksek biriktirme hızları	Empürite olasılığı
Yüksek üretkenlik	Bazı alt malzemelerin, kullanılan kimyasallara göre dayanıksız olması
İyi kaplama-taban yapışması	Bazı alt malzemelerin, yüksek sıcaklıklara dayanıksız olması
Düşük maliyet	
Geniş aralıkta fiziksel faz ve mikroyapılar	
2 ve 3 boyutlu kaplama	
Seçici biriktirme	
Düşük porozite (bariyer tabakalar)	
Yüksek yoğunluk	
Sert kaplamalar	

Yukarıdaki bilgilere rağmen, kaplamalı cam ürünlerin %20' si KBB ve sprej piroliz yöntemleri ile kaplanmaktadır. Bunun nedenleri; hem sıçratma ile biriktirme tekniklerinin daha önce gelişim sürecine girmiş olması hem de hat üstü KBB ve sprej piroliz yöntemlerinin birçok parametrenin optimizasyonunu gerektiren prosesler olmalarından kaynaklanmaktadır. Yılda ortalama 10 milyon m² düzcam KBB ve sprej piroliz yöntemleri ile kaplanmaktadır.[3]

2.1. Sprej Piroliz Yöntemi

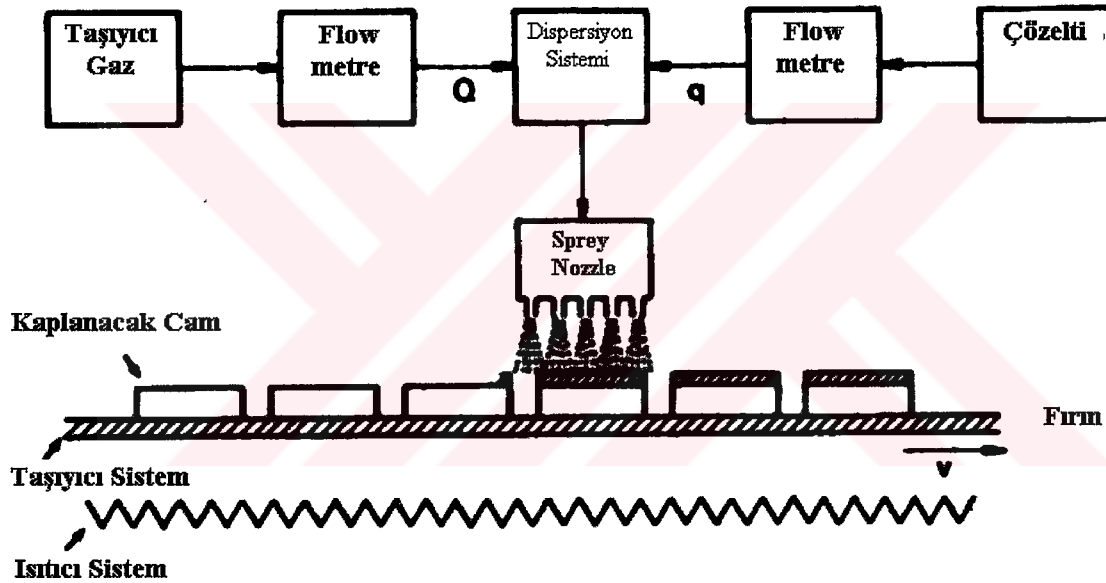
Kimyasal sprej piroliz tekniği, geçen yarım yüzyıl boyunca boyunca; malzemelerin, ince filmler olarak biriktirilmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisi olmuştur.[1, 4] Kaliteli bir ince film elde etmek için öncelikli olarak üzerinde durulması gereken;

taban malzeme sıcaklığı, spreyn hızı ve çözelti konsantrasyonu gibi koşulların optimize edilmesidir. Özellikle son yıllarda atomizasyon tekniklerine büyük önem verilmeye başlanmıştır ve pnömatik atomizasyon yönteminin yanında yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler; ultrasonik nebülöz (ultrasonic nebulization), geliştirilmiş spreyl pirohidroliz (improved spray pyrohydrolysis), corona spreyl piroliz (corona spray pyrolysis), elektrostatik spreyl piroliz (electrostatic spray pyrolysis), mikroişlemci kontrollü spreyl piroliz (microprocessor based spray pyrolysis) olarak sayılabilir. Spreyl piroliz yöntemi için atomizasyon kademesi; çözelti damlacıklarının boyutu ve dağılımını kontrol edebildiği için en önemli basamak olarak görülmektedir. Birikme verimlerindeki artış ve üretilen filmlerin kalitesi atomizasyon tekniklerinin gelişmesi ile doğru orantılıdır.[1]

Gerekli aygıtların basit olması ve yöntemin büyük alanlardaki yüksek üretkenliği bu yöntemin; asil metallerin, metal oksitlerin, spinel oksitlerin ve süper iletken bileşiklerin ince filmler olarak biriktirilmesinde en çekici yöntem olmasının nedenlerini oluşturmaktadır. Yöntemin basit olmasının yanında birkaç önemli avantajı vardır. Spreylenecek çözeltiye yapılacak ilaveler ile, üretilecek olan malzemeye, hemen hemen her elementi katkılandırma imkanı sunmaktadır. Vakum yöntemlerinin aksine; yüksek safiyette hedef malzeme ve taban malzeme ihtiyacı olmayan spreyl piroliz yöntemi herhangi bir kademesinde de vakuma ihtiyaç duymadığı için, endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Spreyl parametreleri ayarlanarak birikme verimleri ve istenilen kalınlıkta filmlerin üretilmesi mümkün olabilmektedir. Yöntemin 100-500°C sıcaklık aralığında da çalışabilmesi, göreceli olarak daha az kararlı olan yapıların sentezlenmesini mümkün hale getirmektedir. Radyo frekansı manyetik sıçratma gibi yüksek enerjili yöntemlerde görülebilen, sıcaklık artışlarından zarar görebilecek hassas taban malzemelerin lokal ısınmaları gibi problemler olmamaktadır. Taban malzeme seçiminde, yüzey profili ve boyut açısından geometrik bir sınırlama gerekmemektedir. Spreyleme esnasında çözelti bileşiminde müdahale edilerek çok katmanlı ya da film kalınlığı boyunca kompozisyon gradyanlı filmler elde edilebilir. [1]

Spreyl piroliz yönteminde; başlangıç malzemelerini içeren bir çözelti, uygulamaya uygun basınçlı bir gaz yardımı ile disperse edilir. Böylece çözelti taban malzemeye çok ince damlacıklar halinde ulaşır. Çok iyi disperse olmuş sıvı ya da buhar fazındaki başlangıç

malzemenin nemli atmosfere reaksiyona girmesine ve pirolize uğramasına izin verilir. Çözelti içeriğindeki sıcaklık etkisi ile reaksiyona girerek taban üzerinde kimyasal bir bileşik oluşturur. Kimyasal reaktanlar, biriktirme sıcaklığında istenilen bileşikten başka bir malzeme oluşturmamalarına dikkat edilerek seçilir. Sprey piroliz ekipmanı; sprej nozzle' ı, başlangıç malzemelerini içeren çözelti, taban malzeme ısıtıcısı, sıcaklık kontrolü, hava kompresörü ve gaz karıştırıcıdan oluşur. Genel olarak, sprej nozzle' ı dikey ve/veya açılı olarak yerleştirilir ve sabit veya doğrusal hareketli bir mekanizma ile desteklenir. Nozzle' ın hareketli olması oluşacak olan filmin homojen olmasını sağlamaktadır.[1] Şekil 2.1' de sprej kaplama yöntemi için kurulması gereken sistem ekipmanların şematik bir gösterimi görülmektedir.[5]



Şekil 2.2. Sprej kaplama ekipmanının şematik gösterimi

Sprej piroliz yöntemi, tam anlamıyla kimyasal buhar biriktirme yöntemi olarak kabul edilmez. Sprej pirolizin KBB'den önemli bir farkı; KBB'de reaktanlar gaz fazında olmalarına rağmen, sprej piroliz yönteminde reaktanlar sıvı damlacıklardan atom kümelerine kadar değişebilir. Reaktanlar kaplanacak yüzeye sprejlenir, diğer bir deyişle üflenir.

Bu tip reaksiyonlar pratik olarak büyük bir ilgi çekmişlerdir. Buna bağlı olarak; düzcam yüzeyleri gibi geniş alanlar üzerine havaya karşı korumaya ihtiyaç kalmadan, katma

değeri yüksek birçok malzemeyi kaplayabilecek yeni spreylir piroliz yöntemlerinin arayışları günümüzde çok popülerdir.[5]

2.1.1. Spray Piroliz Yöntemi' nde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri ve Taşıyıcı Gazlar

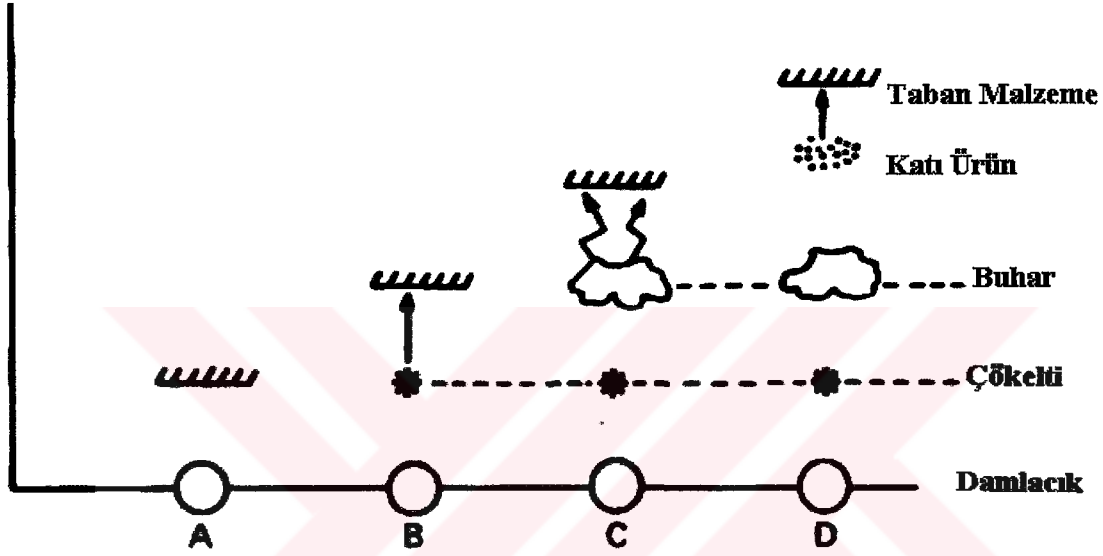
Tipik olarak metal klorürler ve metal asetilasetonatların; su, bütilasetat, bütanol veya tolüen gibi çözücülerde çözünmesi ve bu çözeltinin taşıyıcı bir gaz yardımı ile taşıyıcı yüzeye disperse edilmesi yöntemin özeti niteliğindedir. Reaksiyon tipine göre taşıyıcı gaz genellikle hava, nitrojen veya argondur. Başlangıç malzemelerini genellikle metalorganikler, klorürler ve nitrürler oluşturmaktadır. Tablo 2.2' de tipik başlangıç malzemeleri ve sonuç ürünler verilmiştir.[5] Bu konudaki daha içerikli bir liste Ek B' de verilmiştir.

Tablo 2.2. Cam üstüne spreylir piroliz yöntemi ile metal ve oksit kaplamalar için tipik kaplama koşulları.

Film	Başlangıç Malzemesi	E.N./K.N. (°C)	Çözücü	Taşıyıcı Gaz	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Metaller					
Pt	(AA) ₂ Pt	-	bütanol	N ₂ + H ₂	340-380
Pd	(AA) ₂ Pd	-	bütanol	N ₂ + H ₂	300-350
Ru	(AA) ₃ Ru	-	bütanol	N ₂ + H ₂	380-400
Oksitler					
Fe ₂ O ₃	(AA) ₃ Fe	181/200	Bütanol	Hava	300-500
Cr ₂ O ₃	(AA) ₃ Cr	-	-	Hava	520-560
Al ₂ O ₃	(AA) ₃ Al	-	Bütanol	Hava	480
	Al-izopropoksit	248/-	Bütanol	Hava	420-650
In ₂ O ₃	(AA) ₃ In	260/280	Asetilasetonat	Hava	480
Y ₂ O ₃	(AA) ₃ Y	190/-	Bütanol	Hava	600
V ₂ O ₃	(AA) ₃ V	-	-	Hava	300-360
VO ₂	(AA) ₃ OV	180/200	Bütanol	Hava	360
SnO ₂	SnCl ₄	-	Metanol	N ₂ + Hava	300-500
TiO ₂	Butil-ortotitanat	-	Asetilasetonat bütanol	N ₂ + Hava	400
ZrO ₂	Butil-ortozirkonat	-	Bütanol asetilasetonat	Hava	450

2.1.2. Spreylenen Çözeltinin Sıcaklık Etkisi ile Bozunma Adımları

Viguié ve Spitz'e göre; hem kimyasal hem de fiziksel faktörler, spreyl piroliz yönteminin KBB olarak tanımlanmasını sağlamaktadır. Ortam ve/veya taban malzeme sıcaklığının artmasıyla; başlangıç malzemesinin bozunmasından, kaplama malzemesinin taban malzemeye birikmesine kadar geçen zamanda meydana gelebilecek farklı mekanizmaların şematik gösterimi Şekil 2.2'de görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda (A);



Şekil 2.2. Sıcaklığın artışı ile çözeltinin taban malzemeye gidişi esnasındaki bozunma adımlarının şematik gösterimi.

damlacıklar yüzeye ulaşırlar, çözücü buharlaşır ve kuru bir depozit bırakır. Bu depozit de reaksiyona girerek filmi oluşturur.

Taban malzeme sıcaklığının artışı ile (B); damlacıklar içerisindeki çözücü yüzeye ulaşmadan buharlaşır. Çökelti de reaksiyona gireceği yüzeye çarpar. Sıcaklığın daha da artışı ile (C) damlacıklar yüzeye doğru ilerlerken; çözücü buharlaşır ve katı çökelti süblime olur ya da ergir ve ardından buharlaşır. Meydana gelen çökelti buharı, heterojen reaksiyonlar vererek taban malzemeye kısmen yayınır. Çok yüksek taban malzeme sıcaklıklarında (D) ise; bileşik taban malzemeye gelmeden buharlaşır. D durumunda buhar fazında homojen kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Bu istenmeyen bir durumdur, kimyasal reaksiyonların taban malzeme üzerinde gerçekleşmesi istenmektedir.

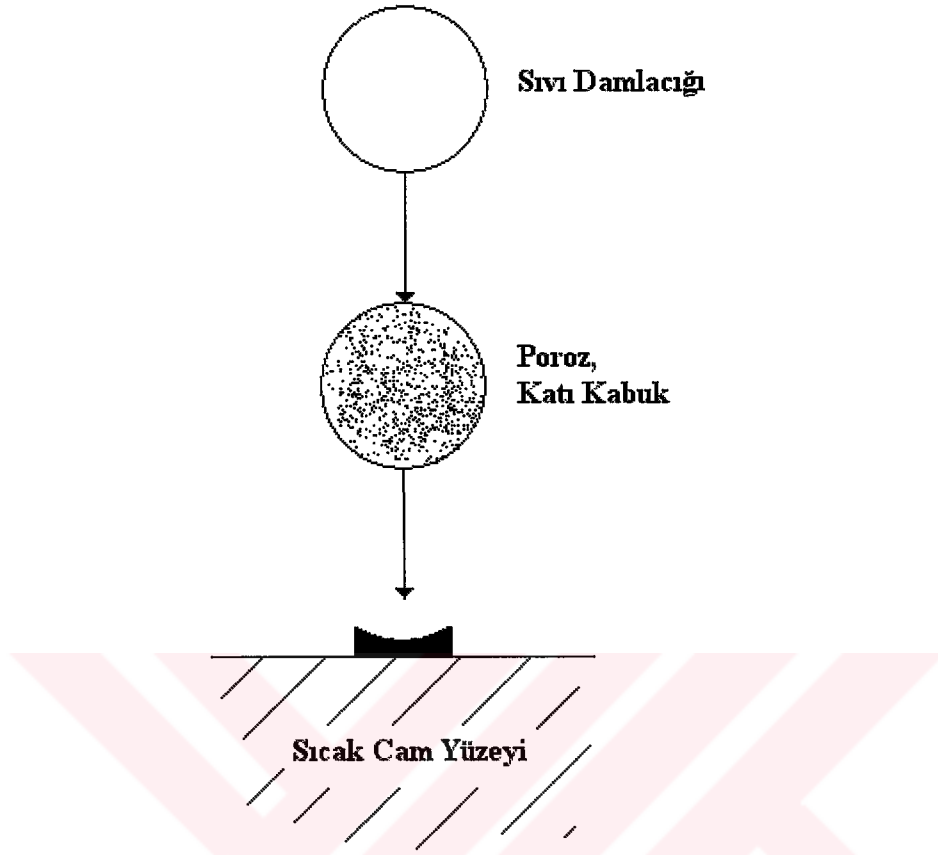
Bu proseslerden sadece C prosesi gerçek anlamda bir kimyasal buhar biriktirme olarak nitelendirilir. C prosesinde çözücüden yoksun buharlar yzeyeye aktarılır ve yüzeyde heterojen reaksiyonlar meydana gelir. Buna rağmen; pratik uygulamalarda mekanizmanın nasıl geliğtiğinin detayları bugüne kadar ortaya konulamamığtır.[5]

Bu konu ile ilgili olarak Charlesworth ve Marshall, sprey kurutma (spray drying) iğlemi ile malzeme sentezlerken, damlacığın sıcak taban malzeme üzerine giderken hangi kademelerden geçerek sonuç katı ürünü oluğturacağını arağtırmığlardır. znen ile değil, çözücünün davranığı üzerinde yoğunlağmığlardır. Çözeltiyi içeren sıvı bir damlacığın kuruma esnasında davranığını modelleyen değiğik konfigürasyonlar ortaya koymığlardır. Bağlangıta sıvı damlacığı, sıcak taban malzemeden ısı enerjisi olarak, serbest sıvı yüzeyinden buharlağmaya bağlar. Bu adımda damlacık boyut olarak küçülür. Daha sonra, katı ve içi boğ olan kabuğumsu bir yapı oluğur. Bu esnada sıvı buharlağması devam etmektedir ve katı parçacık poroz bir yapıdadır. Charlesworth ve Marshall' ın, göreceli olarak büyük damlalar ile yaptıkları, birçok denemesinde elde ettikleri katı; poroz, ince ve küresel haldedir. Greenberg ise, sprey piroliz ile üretilen kaplamaların morfolojilerini arağtırırken bu modele dayanarak bir analogi geliğtirmiğtir. Greenberg' e göre sprey piroliz iğleminde de benzer buharlağma kademeleri gerekleğerek film büyümesinin, poroz katı kabuktan bağlayacağı sonucuna varmığtır. Çözücü buharlağması; damlacığın sıcak taban malzemeye çok az bir mesafe kala, tabana en yakın bir bölgede gerekleğeceğini ileri srmğtir. Şekil 2.3' de Charlesworth ve Marshall modelinin şematik bir gösterimi görülmektedir.[6]

2.1.3. Sprey Piroliz Yöntemi' nde Parametrelerin Etkisi

Sprey piroliz yöntemi birçok önemli özellik tağımalıdır. Bu zellikler üç alt bağlık altında toplanabilir: Bağlangı malzemesinin özellikleri, buharlağma davranığları ve proses parametreleri.

İdeal bir sprey piroliz prosesi için bağlangı malzemesi oda sıcaklığında sıvı ya da gaz, üretimi ve sağlağtırılması ucuz, saklama esnasında özelliklerini koruyan ve hava ile reaksiyona girmeyen özellikler tağımalıdır. Bunun yanında parlamayan, toksik olmayan, ve koroziif olmayan malzemeler kullanılmalıdır. Buharlağma davranığları kritik özelliktir. İdeal bir bağlangı malzemesi, termal olarak kararlı olduğu sıcaklıklarda



Şekil 2.3. Charlesworth ve Marshall modeline göre sıvı damlacığın sıcak tabana ilerlerken meydana gelebilecek olaylar.

(pratik olarak 200 °C) 30 Torr' luk bir buhar basıncına sahip değildir. Buharlaşması hızlı ve sürekli olmalıdır. Gaz fazında, homojen bir kaplama kompozisyonu elde etmek için, reaktanların gazları taban malzemeye ulaşmadan kendi aralarında reaksiyona girmemelidir. Biriktirme sıcaklıkları, cama zarar vermeyecek kadar düşük olmalı ve bu sıcaklıktaki reaksiyonlar, istenilen özelliklerde saf bir film oluşturabilmelidir. Hız ve verim de kritik özelliklerdir; sınırlı zaman içerisinde başlangıç malzemesinin büyük bir oranı filme dönüşebilmelidir. Son olarak, proses yan ürünlerinin de kararlı, toksik olmayan, korozyif olmayan ve parlamayan cinsten olmalarına dikkat edilmelidir.

Bütün bu özelliklerin aynı anda sağlanması çok zordur. Fakat belirli sayıda malzeme; kalay, silisyum, titanyum, kobalt, krom ve demir içeren bileşikler hat düzcam üretim hattı üzerinde cam yüzeylerine spreylendirilerek biriktirilebilmektedir.

Ön reaksiyonların önlenmesi açısından, düşük sıcaklıklarda reaksiyonların yavaş ve 600°C (kalay banyosu çıkışıındaki cam sıcaklığı) civarındaki sıcaklıklarda reaksiyonların hızlı olması beklenir. Bu beklentiyi, genel olarak 30 ile 50 kcal/mol arasındaki aktivasyon enerjilerine sahip başlangıç malzemeleri sağlayabilmektedir. Yüksek aktivasyon enerjileri, sıcaklık farklılıklarına bağlı olarak, kalınlık farklarına yol açabilmektedir. Buna ek olarak, reaksiyonlar kontrol edilebilir özellikte olmalıdır. Diğer bir deyişle, sonuç ürüne gidilirken çok fazla dallanmış-zincir reaksiyonları olmamalıdır. Dallanmış zincir reaksiyonları kontrol edilebilir ve yüksek reaksiyon hızları verebilirler, öte yandan çok zincirli reaksiyonlarda ise alevlenme hatta patlamalar bile görülebilir. Yüksek hızlı sprey piroliz reaksiyonları, gerektiğinde gaz fazında partiküllerin yavaş ve homojen çekirdeklenmesi ile desteklenmelidirler. Böylelikle film oluşumu parçacık oluşumunun önüne geçmiş olur. Örnek olarak; silikanın çekirdeklenme hızı yavaştır ve bu silikanın biriktirilme hızını engellemektedir. Kalay oksit gaz fazında çekirdeklenmez ve göreceli olarak yüksek hızlarda biriktirilmesine imkan verir.[2]

Kimyasal reaksiyonların hızlarının anlaşılması, yeni hat üstü sprey piroliz yöntemlerinin geliştirilmesinde çok önemli bir bulgu olacaktır. Buna ek olarak, birçok potansiyel başlangıç malzemesi, oda sıcaklığında katı haldedir, yani düşük buhar basıncı değerlerine sahiptirler.

Yeni geliştirilen sprey piroliz yöntemlerinin, düz cam üretim hatlarına uygulanmasında bazı engeller bulunmaktadır. Bu engellerin en önemlisi, ince cam üretimindeki hızlarda, kaplama için 1-2 saniye gibi bir zaman kısıtlamasının olmasıdır. Dolayısı ile, bu alandaki en sıkı yarış; bu kadar dar bir zaman aralığında, kimyasal reaksiyonların yeterince hızlı olması ve homojen kaplamaların oluşturabilinmesi konusundadır.[3]

Modern bir sprey piroliz sistemi; taşıyıcı gaz (Q), çözelti konsantrasyonu (C), çözelti akışı (q), damlacık çapı (r), taban malzeme ve nozzle arası mesafe (d), gaz ortamın sıcaklığı (T_e), taban malzemenin sıcaklığı (T_s) ve fırındaki hızları (v) ile belirtilir.[5]

2.1.4. Sprey Piroliz Yöntemi' nde Kullanılan Atomizasyon Teknikleri

Sprey piroliz yönteminde çözeltinin ince damlacıklara ayrılması genellikle pinomatik olarak yapılır. Bunun yanında ultrasonik olarak da dispersiyon mümkündür ve bu metot

ile daha ince damlacık boyutu elde edilir. Damlacık boyutu küçüldükçe daha homojen bir kaplama elde edilir.[5] Yeni geliştirilen atomizasyon teknikleri aşağıda anlatılmıştır.

2.1.4.1. Ultrasonic Nebulöz Tekniği (Ultrasonic Nebulization)

Mikron ve mikron-altı boyutlarında homojen damlacıklar elde edebilmek için ultrasonik atomizasyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, başlangıç malzemelerini içeren çözeltiyi disperse etmek için ultrasonik nebulizatör kullanılır. Genel olarak ultrasonik güç 100 W değerinde ve çalışma frekansı 2.5 MHz değerlerindedir. Bu teknik ile disperse edilmiş çözelti, neredeyse buhar fazındadır. Çözelti, basınçlı taşıyıcı gaz yardımı ile taban malzemeye ulaştırılır. Büyük alanların kaplanması söz konusu olduğunda ise oluşan buhar, yüzey üzerinde sürekli olarak gezdirilir. Çözeltinin küçük damlacıklar haline gelmesi ultrasonik dalgalar ile olmaktadır ve tane boyut dağılımları çok dar bir aralıkta olabilmektedir. Çözücü taban malzemeye giden yolda buharlaşır. Ardından reaktanlar taban malzemeye yayılır ve bu sırada heterojen reaksiyonlar gerçekleşerek film oluşur. Bu yöntem ayrıca “pirosol yöntemi” olarak da anılır. Bu yöntemin pinomatik sprej yöntemine göre bir avantajı; gaz akış hızının damlacık akış hızından bağımsız olmasıdır.[1]

2.1.4.2. Geliştirilmiş Sprej Pirohidroliz Tekniği (Improved Spray Pyrohydrolysis)

Kaliteli bir film oluşturabilmek için, damlacık çapının küçük olması ve boyut dağılımının dar bir aralıkta olması çok önemli iki parametredir. Bu gereksinimi karşılayabilmek için taban malzemeye gelen damlacıkları seçebilecek sprej biriktirme odası geliştirilmiştir. Odanın geometrisi ve yerçekimine bağlı olarak -damlacık çapının küpü ile orantılıdır-, büyük damlacıkların taşıyıcı gaz ile taşınmasına dolayısı ile tabana yaklaşmasına izin verilmez. Daha kaliteli filmlerin biriktirilebilmesi için farklı tasarımlar yapılmıştır. Bu piroliz sisteminin avantajları, damlacık seçiciliği ve sprej gazından doğan vortisitenin engellenmesi olarak söylenebilir.[1]

2.1.4.3. Korona Sprej Piroliz Tekniği (Corona Spray Pyrolysis)

Konvansiyonel bir pinomatik sprej pirolizde birikme verimleri, yani sisteme verilen atomların filme dönüşme oranları düşük olmaktadır. Son yıllarda, korona deşarjı uygulanarak damlacıkların taban malzemeye ulaşmaları ve buna bağlı olarak birikme

verimleri artırılmıştır. Verimin %80 olduğu uygulamalar bulunmaktadır. Bu yöntem ile damlacıkların tabana giderken katettikleri yol değiştirilerek ve taban üzerine direk temaslarının önlenmesi sağlanarak film büyümesi iyileştirilmiştir. Elektriksel olarak yüklenen damlacıklar elektrik alan çizgilerini takip etmek zorunda kaldıklarından, piroliz işlemi daha kontrollü olarak yapılabilmektedir. Ayrıca tekniğin bir diğer avantajı, bütün damlacıkların tabana ulaşip baca gazına karışmamaları söz konusu olduğundan daha etkin bir çözelti kullanımıdır.

Bu yöntemde nozzle' dan çıkan damlacıklar sivri uçlu köşe (bıçak ağzı gibi) ile elektrostatik olarak yüklenirler. Bu sivri uçlu köşeye yüksek voltajlar uygulandığında korona deşarjı meydana gelmektedir. Sonuçta meydana gelen iyonik akım, bütün damlacıkları yükleyebilir. Uygulanan voltaj değerleri genellikle 20 ile 60 kV arasındadır. Voltaj uygulanan köşe; bazı uygulamalarda bir metal plaka yardımı ile, fazla şarj edilmiş damlacıkların sistemden uzaklaştırılması için de kullanılabilir.[1]

2.1.4.4. Elektrostatik Sprey Piroliz Tekniği (Electrostatic Spray Pyrolysis)

Bu yöntem özel olarak ince boru biçiminde taban malzemeler üzerine spinel filmlerin biriktirilmesi için kullanılmaktadır. Taban malzemesi olarak paslanmaz çelik kullanılır ve bir ısıtıcı yardımı ile istenilen sıcaklığa çıkarılır. Nozzle' a 12 kV mertebelerinde yüksek pozitif voltaj uygulanır. Nozzle' dan damlacıklar yüklü olarak çıkarlar ve elektrostatik kuvvetten dolayı sıcak taban malzemeye doğru yönelirler. Bu yöntemde nozzle ile altlık arası çok az tutulur (yaklaşık 6 μm). Biriktirme süresi ayarlanarak, sıkı ya da poroz film morfolojileri elde edilebilir.[1]

2.1.4.5. Mikroişlemci Kontrollü Sprey Piroliz Tekniği (Microprocessor Based Spray Pyrolysis)

Basit ve düşük maliyetli bir mikroişlemci yardım ile nozzle' a doğrusal ve harmonik hareket verilip ve bu hareketler kontrol edilebilir. Bu düzenleme özellikle geniş alanlara ince filmlerin homojen kaplanması için önemli ve gereklidir.[1]

2.1.5. Sprey Piroliz Yöntemi ile Üretilen Kaplamalar ve Kullanım Alanları

Sprey piroliz yöntemi; basit metal oksitler, karışık oksitler, metal spinel oksitler, I-VI, II-VI, III-VI, IV-VI, V-VI, VII-VI grubu ikili kalkojenitler, I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI, V-II-VI grubu üçlü kalkojenitler, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Se}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4/\text{Se}_4$, CuGa , SnS_4/Se_4 , $\text{Cu}_2\text{InSnS}_4/\text{Se}_4$, $\text{CuIn}_5\text{S}_4/\text{Se}_4$ gibi çok kararlı bakır bileşiklerinin üretilmesinde çok kullanışlı bir yöntemdir.

Sprey piroliz yöntemi ile üretilmiş metal oksitler ve metal spinel oksitlerin birçok potansiyel uygulama alanının ihtiyacına cevap verebilecek özellikleri bulunmaktadır. II-VI ve V-VI grubu yarıiletken kalkojenitler; lazer diyot sıcaklıklarının hassas ölçümünde, optik kayıt sistemlerinde, elektrokimyasal aletlerde, birim şekil değişimi ölçüm cihazlarında ve termoelektrik cihazlarında kullanılmaktadır. Bu ince filmlerin potansiyel uygulama alanları arasında fotoelektrokimyasal hücreler, güneş kontrol özelliği olan ve dekoratif amaçlı kaplamalar, optoelektronik aletler, termoelektrik soğutucular v.b. olduğu için teknolojik önemleri vardır.

Düzcamlar üzerine, KBB ve sprej piroliz yöntemleri ile çeşitli malzemelerden yapılan kaplamalar ile çeşitli fonksiyonlu cam ürünler elde edilmektedir. Bu ürünler; düşük emisyonlu camlar (Low-E), güneş kontrol camları, anti-reflektif (yansıtmasız), fotoaktif (kendi kendini temizleyen) kaplamalar ve güneş pillerinde kullanılan şeffaf iletken oksitler (Transparent Conductive Oxide - TCO) olarak sayılabilir.[7]

Oksit kaplamalı camlar grubuna, yukarıda adı geçen mimari uygulamalar dışında, aynalar, anti-statik kaplamalar, aşınmaya dirençli kaplamalar ve sodyum difüzyon bariyer tabakaları örnek verilebilir. Tablo 2.3' de sprej piroliz yöntemi ile üretilen fonksiyonlu cam ürünler verilmiştir.

Birçok tek veya çok bileşenli oksit filmi bu yöntemle biriktirilebilir. Metodun pratik açıdan büyük bir çekiciliği vardır. Bunu tercihin sebebi; yöntemin alansal olarak kalınlık dağılımında üstün başarıları olmamasına rağmen, büyük alanların kaplanması hızlı ve sürekli bir süreçtir.[5]

Tablo 2.3. Sprey piroliz yöntemi ile üretilen fonksiyonlu cam ürünler, başlangıç malzemeleri ve kullanım alanları.

Cam taban üzerindeki uygulaması	Kaplama malzemeleri	Genel başlangıç malzemeleri
Bariyer tabakaları	SiO ₂	Silan, TEOS
Düşük emisiviteli (Low-E)	F doplu Kalay oksit	SnCl ₄ , organometalik kalay bileşikleri (ör. DMT, BTTC) HF ve TFFA dopan olarak
Renk Kontrol Tabakaları	SiCO, SnO ₂ ve SiO ₂	Yukarıdaki malzemeler
Isıtılabilen, Anti-statik, İletken kaplamalar	F doplu Kalay oksit	Yukarıdaki malzemeler
Güneş Kontrol-Yansıtıcı	Si, Cr, Co, Fe, Mn oksitleri, TiN	Silan, metal asetil asetonatları, TiCl ₄ , NH ₃
Güneş Kontrol- Düşük Yansıtıcı	SnO ₂ :F, SnO ₂ :Sb, SnO ₂ :In	Yukarıdaki gibi + Antimon klorür
Foto-katalitik	TiO ₂	TiCl ₄ , Titanyum alkoksitleri
Anti-Reflektif	SiO ₂ , TiO ₂ , SnO ₂	Yukarıdaki malzemeler

2.2. Optik Kavramlar

2.2.1. Radyasyon

Güneş enerjisi ve ısı geçirgenlikleri gibi optik ve termik verilerin anlaşılabilmesinde, radyasyon yolu ile enerji aktarımı anahtar bir kavramdır. -273°C (0 K) üzerindeki sıcaklıklarda bütün cisimler elektromanyetik dalgalar halinde enerji yayarlar. Buna radyasyon denir. Radyasyon, 10⁻¹⁴ m dalga boyu uzunluklarındaki kozmik ışıklardan 10⁴ m'yi geçen uzunluklardaki radyo dalgalarına kadar çok geniş bir dalga boyu aralığını kapsar.

Güneşten 200-2200 nm dalga boyları aralığında dünyamıza ulaşan etkili elektromanyetik enerji, insan tarafından genelde aydınlık ve sıcaklık duyusu olarak algılanmaktadır.[8]

2.2.2. Gün Işığı

Gün ışığı; 380 ile 780 nm dalga uzunluklarındaki ‘görünür bölge’ elektromanyetik radyasyonun sağladığı toplam ‘aydınlık duyusu’ olarak tanımlanabilir.[8]

2.2.3. Gün Işığı Geçirgenliği

Cam yüzeyine 90° dik açıyla geldiği kabul edilen toplam gün ışığının, cam veya camlar kombinasyonu tarafından içe geçirilen yüzdesidir.[8]

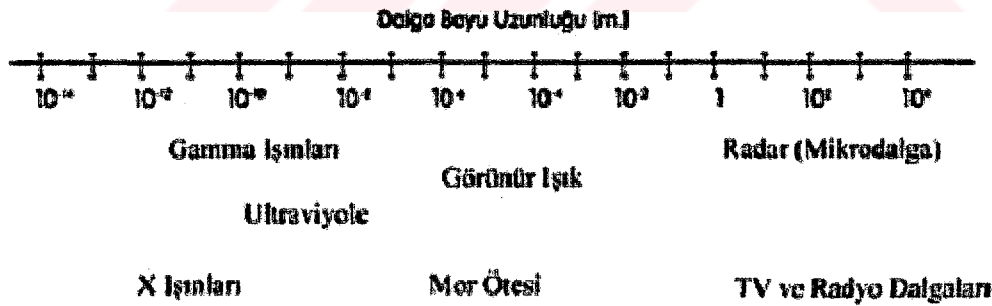
2.2.4. Gün Işığı Yansıtma

Cam yüzeyine 90° dik açıyla geldiği kabul edilen toplam gün ışığının, cam veya camlar kombinasyonu tarafından yansıtılan bölümüdür.

Yansıtma yapı içine ve yapı dışına olmak üzere iki türlü değeriendirilmektedir.[8]

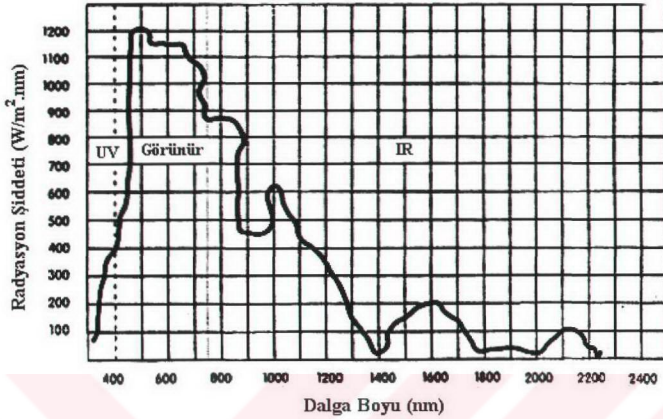
2.2.5 Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi toplam güneş tayfı tarafından taşınmaktadır. 380 nm’nin altındaki mor ötesi (UV) aralığı, toplam güneş enerjisinin %1’ini; 380-780 nm görünür ışık aralığı %53’ünü; 780-2150 nm kızılötesi (IR) aralığı ise %46’sını taşımaktadır. Şekil 2.4’ de elektromanyetik dalgalarla taşınan enerjinin genel dağılımı gösterilmiştir. [8]



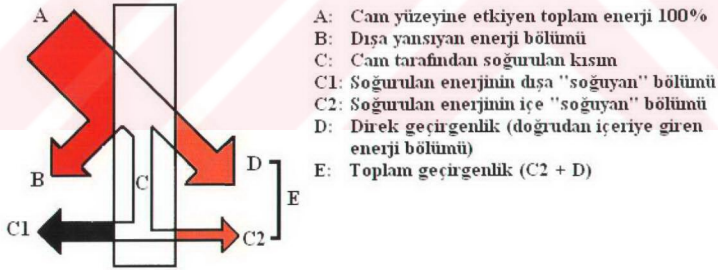
Şekil 2.4. Elektromanyetik dalgalarla taşınan enerjinin genel dağılımı.

Şekil 2.5’ de görülen Parry-Moon eğrisi ile de ifade edilen bu dağılım deniz seviyesinde, ufuk çizgisinin 30° üzerindeki bir açıyla, bulutsuz bir havada, dünyaya ulaşan güneş enerjisinin analizi sonucunda elde edilmiştir.



Şekil.2.5. Parry-Moon eğrisi.

Enerji geçirgenliği, yansıtma ve soğurma değerleri cam veya camlı ünite üzerine etkiyen toplam enerjinin yüzdesi cinsinden ifade edilmektedir. Şekil 2.6' da bir yüzeydeki yansıtma, soğurma ve geçirgenlik şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Bir yüzeyde yansıtma, soğurma ve geçirgenliğin şematik gösterimi.

2.2.6 Güneş Enerjisi Toplam Geçirgenliği

Cam yüzeyine ulaşan toplam enerjinin bir bölümü hemen dışa yansıtılırken, bir bölümü doğrudan içeri girmekte, bir bölümü de cam tarafından soğurulmaktadır. Daha sonra soğurulan enerjinin bir bölümü de içe "soğumaktadır". Toplam geçirgenlik, cam

yüzeyine etkiyen toplam güneş enerjisinin içeriye ısı olarak giren yüzdesidir. Toplam geçirgenlik bu anlamda, direkt geçirgenlik ile cam bünyesinde soğurulan enerjinin içeriye “soğuyan” bölümünün toplamına eşittir. Toplam geçirgenlikle yansıtma ters orantılıdır.[8]

2.2.7 Kırılma

Işığın hızı, farklı kırılma indisine sahip malzemeden diğer bir malzemeye geçerken, ışığın hızı değişir. Gelen ışığın normalle yaptığı açı haricinde, ayrıca sınırdaki ışık ışınında bükülmeye sebep olur.[9]

2.2.8 Haze

Haze saydam bir malzemeden geçen ışığın saçılmasıdır. Işık saçılması görüş mesafesinin azalmasına ya da parıltıya neden olabilmektedir. ASTM D 1003 standardına göre ise, gelen ışınların, 2,5° derece sapan ışınlarla oranına haze denmektedir.[10] Daha açıklayıcı ek bir bilgi olarak; Szanyi kalay oksit filmler üzerindeki yaptığı araştırmalarda haze’ in nedeni olarak; 200 nm’ den daha ince kaplama kalınlıklarında yapısal boşluk hatalarını ve 400 nm’ den kalın kaplama kalınlıklarında ise yüzey pürüzlüğünü ileri sürmüştür.[11]

2.3. Güneş Kontrol Kaplamaları

Günümüzde, otomobillerde ve binalarda kullanım alanı bulan cam; yağmur, rüzgar, ses ve benzeri dış ortam koşullarından bizi korumakta vazgeçilmez bir üründür. Öteyandan, güneşten gelen ışınların yarattığı ısı konusunda daha fonksiyonlu ürünler tercih edilmektedir.

Modern mimari uygulamalarda, gökdelenlerin dış cepheleri ve özel konutlarda, geniş alanlı camlar kullanılmaktadır. Modern otomobil endüstrisindeki eğilimler de, aynı şekilde, daha aerodinamik ve daha fazla alanda cam ürünlerin kullanıldığı otomobillere doğrudur. Pencereden geçen ısı, bina veya otomobil içinde soğurulur. Ardından soğurulan ısı, sera etkisinden dolayı, bina veya otomobil için rahatsız edici seviyelere kadar ısınmasına yol açar. Herhangi bir otomobil için ısıнын büyük bir bölümünü, yaklaşık %72, pencerelerden nüfuz etmektedir. Bu ısı yüklemesinin yarısı da otomobilin ön camından kaynaklanmaktadır. Sadece yolcuların konforu değil, ayrıca ekolojik

ısınmayı da önlemek konusunda yararlı olacak şekilde kullanılan cam ürünlere bir takım iyileştirmeler yapılması beklenmektedir.

Yeryüzüne ulaşan güneş radyasyonu; -400 nm dalga boylarındaki morötesi ışınları, 400-700 nm arasındaki görünür bölgeyi, 700-2500 nm arasındaki kızılötesi bölgeyi içermektedir. Bu enerji dağılımının maximum noktası, insan gözünün de en hassas olduğu, 500 nm dalga boyundadır.

Bir cama güneş ışınlarına düştüğünde; güneş radyasyonu toplam enerjisi korunarak, camdan geçebilir, camdan yansiyabilir ve cam tarafından soğurulabilir.

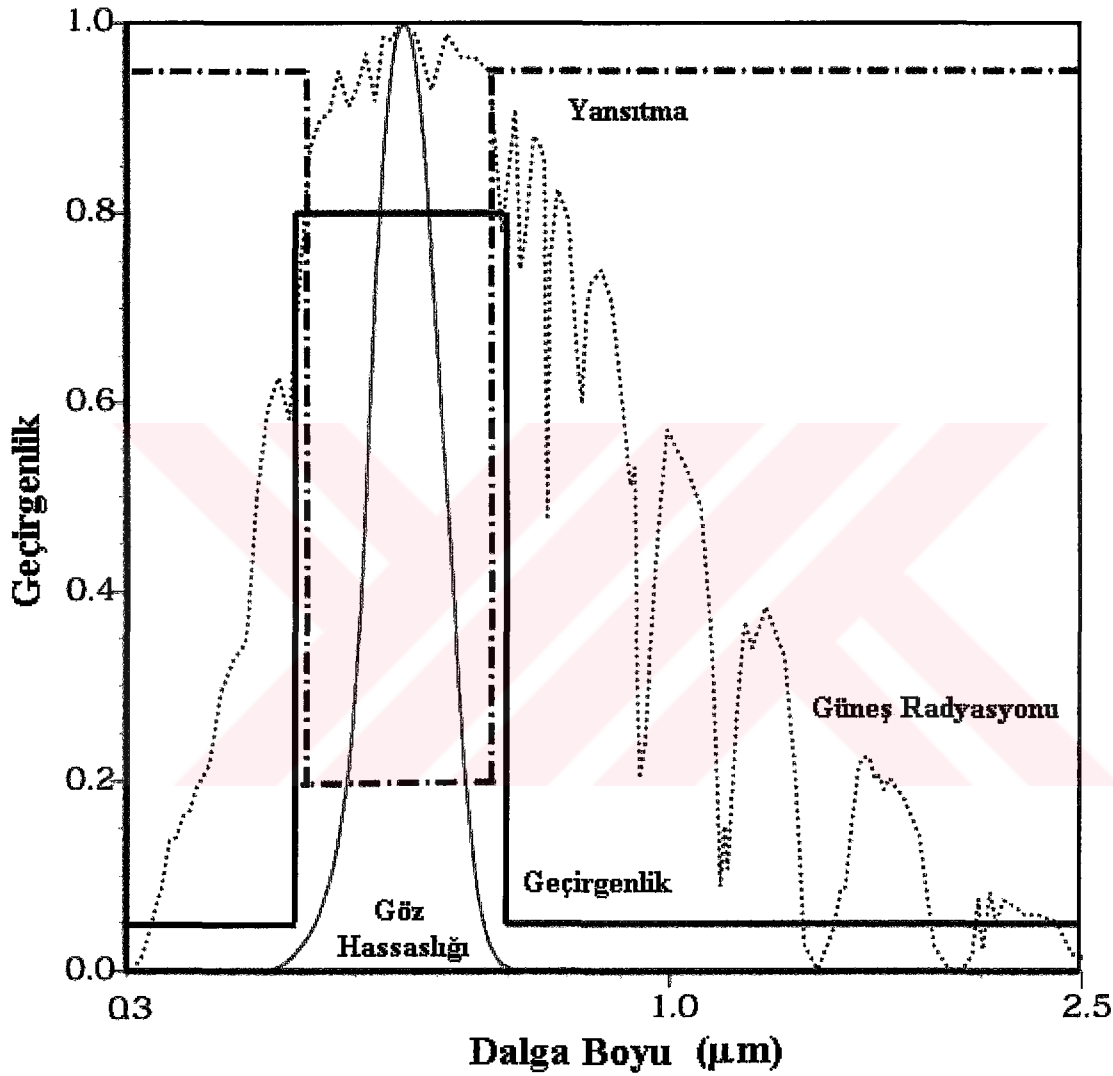
$$T + R + A = 1 \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1' de T, R, ve A değerleri sırası ile, geçirgenlik, yansıtma ve soğurma değerlerini temsil etmektedir.

Kaplamasız bir soda-kireç camı güneş radyasyonunun büyük miktarını geçirmektedir. Düşük miktarda soğurma ve yansıtma (~ %4 tek tarafta, toplamda ~ %7) değerleri verir. Isı yüklemeleri cama, yansıtıcı ve/veya soğurucu filmler ile kaplanarak düşürülebilir. Şekil 2.7' de ideal bir güneş kontrol camından beklenen geçirgenlik ve yansıtma davranışları görülmektedir. İdeal bir güneş kontrol filmi, görünür bölgede geçirgen ve güneşten gelen ısıнын %50' sini içeren kızılötesi bölgede yansıtma ve/veya soğurma ile filtreleme kabiliyetine sahip olmalıdır.[12] Cam üzerine uygulanan güneş kontrol kaplamaları, güneş ışınlarını kontrol etmek açısından etkili bir ürün olarak kullanılmaktadır. Günümüzde; binaların soğutma ve ısıtma giderlerine harcanan enerji kaybının azaltılması yönündeki çalışmalar, mimari camların üzerine uygulanan yüksek performanslı ince filmlere olan ilgiyi daha da arttırmaktadır.

Yukarıda da belirtildiği gibi güneşten gelen radyasyon camdan geçerek binayı aydınlatmasının yanında bina içinin ısınmasını da sağlar. İnce film teknolojileri bina içerisindeki istenmeyen ısı artışlarını kontrol edebilecek efektif araçlar üretebilmektedir. Güneş kontrol kaplamalı camlar toplam geçen güneş enerjisini düşük tutma özelliğine sahiptirler.[13, 14]

Güneş kontrol kaplamaları; çok az miktarda görünür bölge geçirgenliğine sahip olarak dekoratif amaçlı ve yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahip olarak iki gruba ayrılabilirler. Düşük geçirgenliğe sahip olan güneş kontrol kaplamaları, genelde ticari olarak kullanılmaktadırlar. Bu tip ürünler yüksek kırma indisine sahip metal oksit



Şekil 2.7. İdeal bir güneş kontrol camından beklenen geçirgenlik ve yansıtma davranışları.

malzemelerin biriktirilmesi ile üretilirler. Bu ürünlere, SnO_2 , TiO_2 ve spinel oksit kaplamalar örnek olarak gösterilebilir. Kullanılan üretim teknikleri ise sprej piroliz, KBB ve sol-jeldir. Bu tip kaplamalar özellikle %35 seviyelerinde yansıtma değerlerine sahiptirler ve ısı yüklemesini engellemiş olurlar. Bu tip kaplamalar ayrıca üzerine

biriktirildikleri tabanın rengini değiştirebildikleri için, dekoratif uygulamalar istenildiğinde alt cam rengi ile değişik kombinasyonları yapılabilir. Aslında bu tüp güneş kontrol kaplamaları görünür ve kızıl ötesi bölgelerdeki geçirgenliği düşürürler fakat seçici değildirler. Sıçratma teknikleri ile biriktirilen kaplamalarda radyasyonun istenilen bölgelerinin optik seçiciliği ayarlanabilmektedir.

Pencere sistemleri; kullanılacakları yere, performans parametrelerine, estetik, konfor, geçirgenlik ve enerji verimlerine göre seçilir. Güneş kontrol kaplamaları özellikle aşağıda belirtilen katsayılar dikkate alınarak değerlendirilirler.

2.3.1. Güneş Isı Kazanımı Katsayısı (Solar Heat Gain Coefficient – SHGC)

Güneş radyasyonunun ısı oluşturan bölümünün; cam sisteminden geçen kısmının, toplam gelen güneş radyasyonuna oranına güneş ısı kazanım katsayısı denilmektedir. Bu değer küçük olması ısınmanın az olması anlamına gelmektedir.[15]

2.3.2. Gölgeleme Katsayısı (Shading Coefficient - SC)

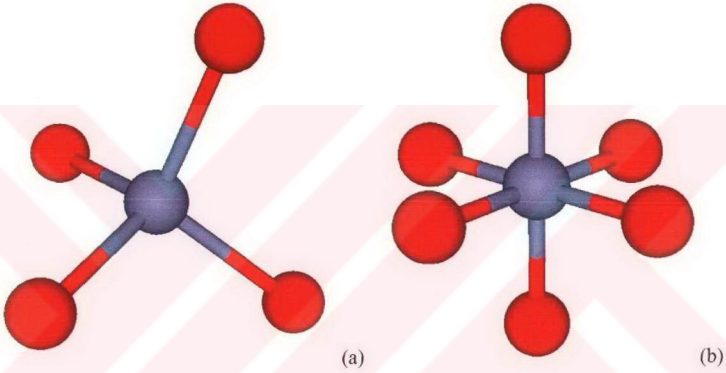
Gölgeleme Katsayısı; fonksiyonlu cam ünitesinin, güneş radyasyonunu engelleme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Gölgeleme katsayısı, kullanılacak olan fonksiyonlu camın güneş ısı kazanım değerinin 3 mm' lik düzcamindeki oranına denilmektedir.[15]

2.4. Spinel Oksit Yapıları

Karışık yapıdaki metal oksitler inorganik bileşiklerin önemli ve farklı bir bölümünü oluşturmaktadırlar. Seramik ve elektronik endüstrilerinde oldukça geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Bu tip karışık metal oksitler en yüksek seviyelerde; ısıya karşı dirençli, kimyasal olarak kararlı olmaları ile ünlüdürler. Genel olarak metal katyonları ile oksijen anyonlarından oluşmaktadırlar. Spinel ailesi ise bu grubun önemli bir alt başlığını oluşturmaktadır.

Spinel oksitler genel olarak AB_2O_4 formülüne sahip bileşiklerdir. $MgAl_2O_4$ spinel minerali ile genel olarak aynı kristal yapıya sahiptirler. Spineller içerisinde çok geniş katyon dağılımları görülmektedir. Bazı spineller (ör. $MgAl_2O_4$) normal katyon dağılımı gösterirler (normal-spinel). $A^{II}B^{III}_2O_4$ formülüne uygun olarak; A^{II} olarak simgelenen,

IIA grubu bir metal ya da +2 oksidasyon seviyesinde bulunan herhangi bir geçiş metalini temsil eder. B^{III} olarak simgelenen ise; IIIA grubu bir metal ya da +3 oksidasyon seviyesinde bulunan herhangi bir geçiş metalini temsil eder. Kristal kafes yapısı A atomlarının oluşturduğu yüzey merkezli kübik yapıdadır. Oksijen anyonları; 64 adet dört-yüzlü ve 32 adet sekiz-yüzlü boşluk oluşturacak şekilde sıkı paket yüzey merkezli kübik yapı oluştururlar. Şekil 2.8' de dört-yüzlü ve sekiz-yüzlü yerleşimler gösterilmektedir.

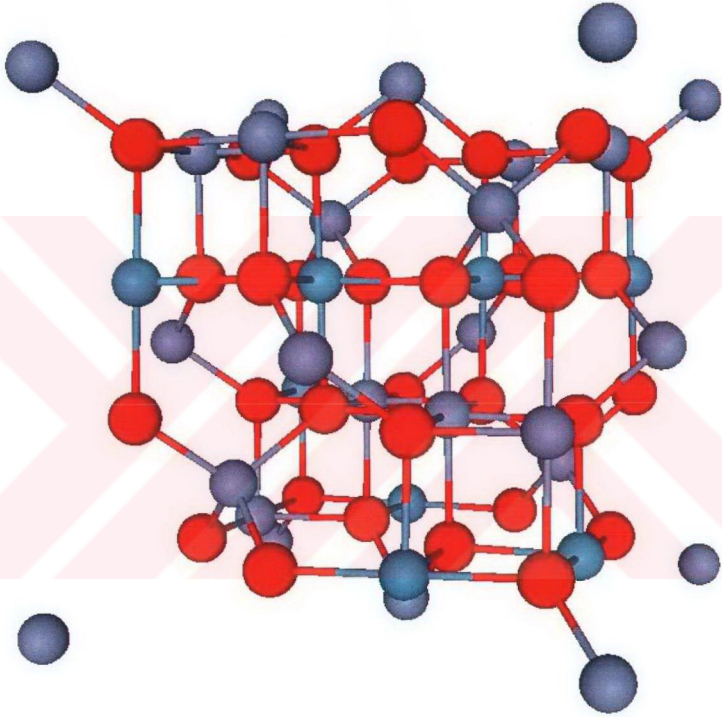


Şekil 2.8. Seramik yapılar içerisindeki (a) dört-yüzlü ve (b) sekiz-yüzlü yerleşimler. Kırmızı renk ile oksijen katyonları eflatun renk ile metal katyonlarını temsil edilmektedir.

Bu kristal kafes sekiz adet altkafes içermektedir, diğer bir deyişle yüzey merkezli küp eşit hacimde sekiz adet alt küp içermektedir. Bu tip spinellerde; sıkı paket yüzey merkezli kübik yapıdaki, oksijen alt kafeslerindeki dört-yüzlü boşlukların $1/8$ ' i A atomları tarafından doldurulmuş ve sekiz-yüzlü boşlukların $1/2$ ' si de B atomları tarafından doldurulmuştur. Bu alt küplerden dört tanesi AO_4 kümelenmesi, diğer kalan dört tanesi ise B_4O_4 kümelenmesinden oluşmaktadır. A atomlarından oluşan kümelenmede, A atomları en yakın oksijen atomları ile oluşturduğu dört-yüzlünün merkezine yerleşmektedir. B atomları ise, kendisine en yakın altı oksijen atomu ile oluşturduğu sekiz-yüzlünün köşesine yerleşmektedir. Oksijen atomları arasında sekiz alt

küp içerisindeki her iki farklı kümelenmede de; bir A atomu ya da üç B atomu en yakın komşuları olacak şekilde aynı yerlere yerleşmektedir.

AB_2O_4 normal katyon dizilimdeki bir spinel, yüzey merkezli kübik yapıda ve $Fd3m$ simetrisi ya da O_h^7 boşluk grubundadır. Şekil 2.9' da spinel kafes yapısı görülmektedir.



Şekil 2.9. Yüzey merkezli kübik spinel kafes yapısı. Kırmızı renk ile oksijen katyonları eflatun renk ile metal katyonlarını temsil edilmektedir.

Spinel ler içerisinde çok geniş katyon dağılımları görülmektedir. Diğer spinellerdeki (ör. $SnZn_2O_4$) katyonlar ise; ters dağılım olarak tabir edilen katyon dağılımına sahiptirler (ters-spinel). Ters-spinel yapısında ise; A^{II} iyonları ile, B^{III} iyonlarının yarısı yer değiştirmişlerdir. Bu tip spinellerdeki katyon dağılımları; B atomlarının dört-yüzlü

boşluklara ve A ve B atomlarının da sekiz-yüzlü boşluklara yerleşmesi ile meydana gelir. $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$ arafazlarının da oluşması mümkündür. Bu gösterimde; parantez içerisindeki katyonlar dört-yüzlü boşlukları, köşeli parantezler içerisindeki katyonlar ise sekiz-yüzlü boşlukları temsil etmektedir. Ters dağılım parametresi (formülasyondaki indis); $x = 0$ olur ise yapı normal-spinel, $x = 1$ olur ise ters-spinel olarak kabul edilir. Rastgele bir katyon dağılımında $x = 2/3$ olmaktadır. Barth ve Posnjak' in araştırmaları, bütün spinellerin normal-spinel yapısında olmadığını göstermiştir. Spinel yapılarıdaki katyonların; dört-yüzlü ya da sekiz-yüzlü boşluk tercihleri son 50 yılın ilgi çekici araştırma konularından biridir. [16, 17]

2.4.1. $M_xCo_{3-x}O_4$ Spinel Yapıları (M : metal)

Kobalt içeren malzemeler; dekoratif (renkli), koruyucu, elektrokromik, manyetik ve katalitik gibi çeşitli ilginç özellikler göstermelerinden ötürü çok popülerdirler. [18]

Öte yandan, geçiş metallerinin oksit formları, elektriksel özelliklerinden dolayı hatırı sayılır bir ilgi toplamışlardır. Kobalt oksit de bu tip özelliklerinden dolayı ilgi uyandırmış ve birçok değişik uygulama alanında kendisine yer edinmiştir. Kobalt oksit; diğer geçiş metallerin oluşturduğu oksitler göre çok yönlü özellikleri olan bir malzemedir. P-tipi bir antiferromanyetik yarı iletkenidir. Kobalt oksitin özellikle umut verici olduğu konular arasında; gaz sensörü uygulamaları ve güneş enerjisini yansıtma özellikleri başta gelmektedir. Son yıllarda, bu malzemenin elektrokromik özellikleri dikkat çekmiş ve araştırılmaya başlanmıştır.[19-22]

Bu uygulamalara ek olarak; yakıt pilleri ve elektrokimyasal reaktörlerde oksijen redüklemesi endüstriyel açıdan çok büyük önem taşımaktadır. Bu tip reaksiyonla için; asil metaller ve oksitleri elektrokatalizör olarak uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Ticari uygulamalarda daha ucuz ve çözeltiler içerisindeki kirlenmelerden etkilenmeyecek elektrokatalizörler talep görmektedir. Bu talebe cevap olarak geçiş metallerinin oksit formları, saf ya da katkılı olarak kullanılmaktadırlar. [23, 24]

Kobalt oksit özellikle görünür bölgedeki yansıtma ve absorpsiyon özelliklerinden dolayı güneş kontrol uygulamaları için uzun yıllardır tercih edilen bir malzemedir. Bu malzemeye zaman içerisinde; başlıca krom, demir, kalay, nikel ilaveleri yapılarak

oluşturulan ince filmin kimyasal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine çalışılmıştır.[25-39]

2.5. Yarı İletkenlere Işık Düştüğündeki Absorbsiyon Mekanizmaları

Yarıiletkenler üzerine ışık düşürüldüğünde, ışığın bir kısmı yarı iletkenlerdeki temel etkileşimler sonucunda soğurulur. Bu etkileşimlerin türleri, alçak enerjilerden yüksek enerjilere göre şu şekilde sıralanabilir;

- kristal titreşimlerinin ışık soğurması,
- serbest taşıyıcıların ışık soğurması,
- katkı seviyeleri arasındaki geçişler için ışık soğurulması,
- valans bandındaki geçişler için ışık soğurulması,
- yasak bant aralığı içinde bulunan ve elektronlar tarafından işgal edilen katkı seviyelerinden iletkenlik bandına geçişler için ışık soğurulması,
- bantlar arası geçişler için ışık soğurulması.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda; kobalt, demir ve krom geçiş metallerinin metalorganik bileşiklerini içeren çözeltiler hazırlanmış ve belirtilen elementleri içeren farklı bileşimlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Sıcak düz cam yüzeyinde biriktirilen kaplamaların yapısal karakterizasyonları yapılmış, optik özellikleri ölçülmüş ve dayanım testleri yapılmıştır.

3.1. Numunelerin Hazırlanması

Numune olarak, Trakya Cam A.Ş.' den temin edilen 6 mm kalınlığında flot camlar kullanılmıştır. Camlar 10x10 cm. boyutlarında kesilmiştir ve kaplama esnasında camların çatlamaması için kenarları zımparalanmıştır. Cam numuneler kaplama işleminden önce deterjan ile yıkanmış ve durulanmıştır. Durulanan numuneler saf sudan geçirilmiştir ve kurulanmıştır. Daha sonra numunelerin UV ışığı altında yüzeylerine bakılarak hava-kalay yüzeyleri ayrılmıştır.

3.2. Başlangıç Malzemeleri

Başlangıç malzemeleri; kobalt, demir, krom elementlerini içeren metaorganikler ve çözücüden oluşmaktadır. Kobalt, demir, krom geçiş metallerini içeren metalorganikler olarak sırası ile kobalt (II) asetilasetonat, demir (III) asetilasetonat, krom (III) asetilasetonat kullanılmıştır. Çözücü olarak ise dimetilformamid kullanılmıştır.

Çözeltiler; manyetik karıştırıcı, cam beher ve manyetik balık kullanılarak hazırlanmıştır.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Hazırlanan çözeltilerin tümü ağırlıkça % 80 çözücü içermektedir. Kullanılan metalorganiklerin homojen bir şekilde çözülebilmesi için, çözelti önce 95 °C'ye kadar ısıtılmış ve 45 dakika karıştırılmıştır. Çözelti daha sonra 70 °C' ye kadar soğutulmuş ve kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.1' de hazırlanan çözeltilerin bileşimleri verilmektedir. 2, 3, 14, 15 ve 16 numaralı numuneler, yapılacak incelemelere yardımcı bilgiler vermeleri amacı ile hazırlanmıştır. Bu çalışmada, özellikle kobalt bazlı numuneler üzerinde durulacaktır.

Tablo 3.1. Hazırlanan çözeltilerin bileşimleri

		Başlangıç Malzemesi		
		Co(II)AA %-ağırlık	Fe(III)AA %-ağırlık	Cr(III)AA %-ağırlık
Numune Numarası	1	100	-	-
	2	-	100	-
	3	-	-	100
	4	75	-	25
	5	50	-	50
	6	25	-	75
	8	75	25	-
	9	50	50	-
	10	25	75	-
	11	51	24	25
	14	-	75	25
	15	-	75	25
	16	-	25	75

3.4. Kaplama İşlemi

Numuneler kaplama yapılmadan önce 10 dakika süre ile 630°C’ deki fırında ısıtılmıştır. Bu süre sonunda kaplanacak olan 10x10 cm’ lik numuneler, kaplama için belirlenmiş olan 550°C yüzey sıcaklığına erişmişlerdir. Camların kaplamadan önce yüzey sıcaklıklarının belirlenmesinde ticari bir optik pirometre kullanılmıştır. Camların hava yüzeyleri kaplanmıştır.

Püskürtme işlemi için Asturo Cv markalı püskürtme el tabancası kullanılmıştır. Püskürtme tabancasının “nozzle” açıklığı 0,5 mm çapındadır. Taşıyıcı gaz olarak 7 atm basınçta hava kullanılmıştır. Tabanca saniyede 1 ml çözelti püskürtecek şekilde ayarlanmıştır. Yapılan bu ayarlara göre püskürtme süresi 6 saniye olarak belirlenmiştir. Hazırlanmış olan kaplama çözeltisi, püskürtme tabancasının haznesine boşaltılmıştır. Sıcak cam numuneler; fırından çıkar çıkmaz, püskürtme işlemine tabi tutulmuşlardır.

3.5. İnce Film X-Işınları Diffraktometresi ile Faz Analizi ve Kalınlık Ölçümleri

Kaplamaların x-ışınları ile faz tayini ve kalınlık analizleri Philips PW3710 model x-ışınları diffraktometresi ile yapılmıştır. Analizlerde 40 kV ile 40 mA’ de üretilen Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır. Faz analizlerinde tarama hızı 0,02 derece/sn olacak şekilde belirlenmiştir. Kaplama kalınlığının nanometre mertebelerinde olmasından dolayı ince film geometrisi kullanılmıştır. θ giriş açısı 0,5° olarak seçilmiş ve taramalar 10-90° arasında yapılmıştır.

Kaplamaların x-ışınları yansıması yöntemi ile kalınlık analizlerinde elde edilen verilerin çözünürlüğünü arttırmak amacı ile, tarama hızları 0,005 derece/sn olacak şekilde belirlenmiştir. Taramalar θ -2 θ bağımlı olarak; 2 θ , 0,8-2° arasında yapılmıştır.

3.6. EDS ile Kompozisyon Analizi

Kaplama yapısının elementel analizleri için JEOL 5410 model taramalı elektron mikroskobuna bağlı Noran EDS analiz sistemi kullanılmıştır. Kaplama kalınlığının çok ince olduğu göz önüne alınarak düşük hızlandırma voltajlarında çalışmalar yapılmıştır. Bu voltaj değerinden daha düşük voltaj değerlerinde oksijen K- α ışıması ile kaplama

yapısında bulunan metallerin L- α ışımlarının girişim yaptığı görülmüştür. Kaplama yapısındaki metallerin K- α ışımlarından sayım alabilmek için mümkün olan en düşük voltaj değeri olan 15 kV kullanılmıştır.

3.7. Optik Özelliklerin Ölçülmesi

Numunelerin optik özellikleri PERKIN ELMER UV/VIS/NIR LAMBDA 900 spektrofotometresinde ölçülmüştür. Bu cihaz 300-2500 nm arasında görünür bölge ve gün ışığı bölgelerinde geçirgenlik ve yansıtma değerlerini ölçebilmektedir. Ölçümler, 300-2500 nm dalga boyları arasında yapılmıştır.

Numunelerin dayanım deneyleri sonucundaki optik değişimleri, BYK Gardner markalı Haze-Guard Dual model Hazemeter cihazında ölçülmüştür. Cihaz ışık üretmek için CIE standartlarında belirtilen D65 lamba kullanarak, numunelerin 550 nm dalgaboyundaki geçirgenlik ve “haze” değerlerini ölçebilmektedir. Ölçüm metodları ISO 13468 ve ISO 14782 numaralı standartlarda belirtildiği şekildedir.

3.8. Asite Dayanım Deneyi

Kaplamaların kullanım koşullarındaki performanslarını öngörmek ve kimyasal dayanımlarını karşılaştırmak amacı ile asite dayanım testi yapılmıştır. Testlerde; DIN 50 018 normuna göre üretilmiş olan Kesternich HK 310 /B/BE model korozyon test cihazı kullanılmıştır. Testler, TS prEN 1096-2 standardında belirtilen koşullara bağlı kalınarak yapılmıştır.[40] Test kabine 2 litre SO₂ gazı verilmiştir. Her bir test çevrimi numuneler 8 saat süresince 40° sıcaklıkta yapılmıştır. Test sonucunda numuneler; 550 nm dalga boyunda geçirgenlik değerlerindeki değişimler dikkate alınarak ve kaplamalı yüzeylerdeki bozulmalar göz ile incelenerek birbirleri ile karşılaştırılmışlardır.

3.9. HCl ve HF Pratik Dayanım Deneyleri

Kaplamalı cam ürünlerin dayanımlarını ölçmek üzere, kaplamalı cam üreten şirketler genellikle numuneleri HCl ve HF ile hazırlanmış çözeltilere daldırılarak kaplamaları ne kadar sürelerde kalkacağı ya da belirlenen sürelerde ne kadar inceleneceğine

bakmaktadırlar. Bu yöntemler ile kaplama tabakalarının birbirlerine göre ne kadar dayanıklı oldukları karşılaştırılmaktadır. Bu çalışmada numunelere her iki pratik test de uygulanmıştır. HCl deneyi için, MERCK marka % 37' lik HCl çözeltisi kullanılmıştır. Numuneler; 5 saat süresince, desikatörün içerisinde, HCl çözeltisinin buharına maruz bırakılmıştır. HF deneyi için; % 0,25 HF + % 0,25 HNO₃ içeren sulu çözelti hazırlanmıştır. Numuneler; 10 dakika süresince hazırlanan çözeltiye maruz bırakılmıştır.

Pratik dayanım testleri sonunda numuneler; 550 nm dalga boyunda geçirgenlik değerlerindeki değişimler dikkate alınarak ve kaplamalı yüzeylerdeki bozulmalar göz ile incelenerek birbirleri ile karşılaştırılmışlardır.

3.10. Aşınmaya Dayanım Deneyi

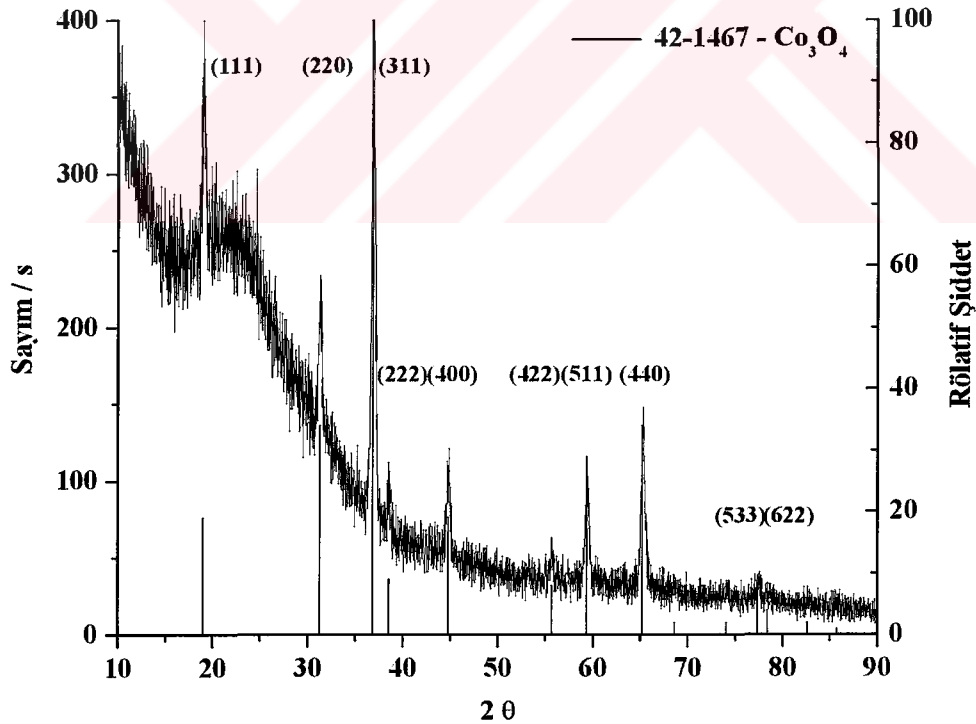
Numunelerin aşınmaya dayanımının belirlenmesi için Taber 5151 Abraser çift başlıklı aşınma test cihazı kullanılmıştır. Aşındırıcı olarak, ASTM D 1044-99 standartında belirtildiği gibi, CS-10 F diskler kullanılmış her diske 500 gr yük uygulanmıştır.[41] 10x10 cm boyutlarındaki numuneler; kuru ortamda, saniyede 1 devir hızında aşındırılmışlardır. Toplam 300 devir sonundaki durumları birbirleri ile karşılaştırılarak incelenmiştir. İncelemeler hem gözle hem de 550 nm dalga boyundaki geçirgenlik ve “haze” değerlerindeki değişimler karşılaştırılarak yapılmıştır.

4. DENEY SONUÇLARI

4.1. Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonları

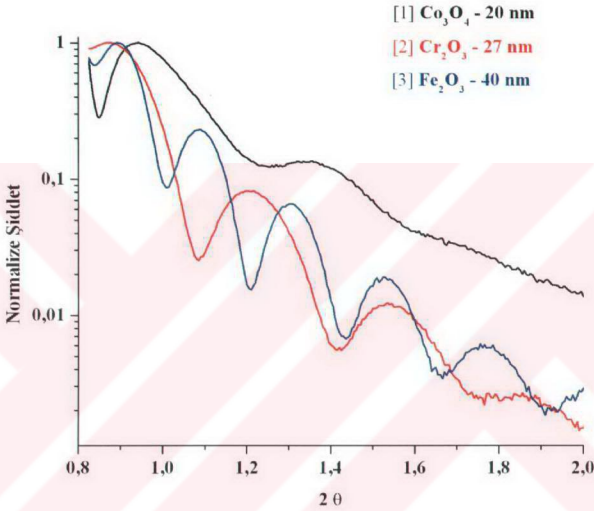
4.1.1. İnce Film X-Işınları Diffraktometresi ile Faz Analizleri ve Kalınlık Ölçümleri

Elde edilen difraksiyon paternleri, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.1.' de, 1 numaralı numunenin x-ışınları difraksiyon paternleri verilmiştir. Ek A' da numunelerin x-ışınları difraksiyon paternlerinin tümü verilmiştir (bütün numunelerin kompozisyonları Tablo 3.1' de verilmiştir).



Şekil 4.1. 1 numaralı numunenin x-ışını difraksiyon paterni.

Kaplamaların kalınlıklarının belirlenmesinde, ince film x-ışınları yansıması yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.2.' de, 1, 4, 9, 11 numaralı numunelerin x-ışınları yansıması paternleri ve kaplama kalınlıkları verilmiştir. Ek A' da numunelerin x-ışınları yansıması paternlerinin tümü verilmiştir. Tablo 4.1.' de numunelerin kaplama kalınlıkları verilmiştir.



Şekil 4.2. 1, 2, ve 3 numaralı numunelerin x-ışınları yansıması paternleri ve kaplama kalınlıkları.

4.1.2. EDS Yöntemi ile Kaplama Kompozisyonlarının Belirlenmesi

Kaplama tabakasındaki metal içeriğini belirlemek amacı ile EDS (Energy Dispersive Spectrometry) yöntemi kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2.' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kaplamaların kalınlıkları.

Numune Numarası	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
Kaplama Kalınlığı (nm)	20	27	40	80	28	80	~30	50	28	~38

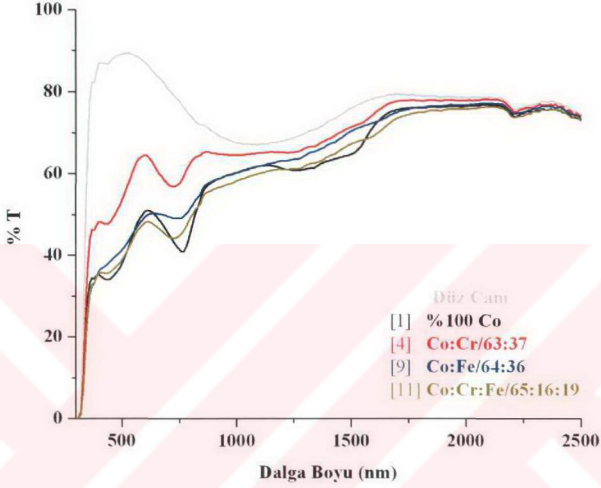
Tablo 4.2. Hazırlanan çözeltilerdeki ve kaplamadaki % atomik metal içerikleri.

Numune Numarası	Kobalt % atomik		Krom % atomik		Demir % atomik	
	Çözelti	Film	Çözelti	Film	Çözelti	Film
4	78,14	63,18	21,86	36,82	-	-
5	54,37	51,81	45,63	48,19	-	-
6	28,43	26,63	71,57	73,37	-	-
8	78,33	81,77	-	-	21,67	18,23
9	54,64	64,15	-	-	45,36	35,85
10	28,65	44,12	-	-	71,35	55,88
11	55,49	64,67	22,83	15,87	21,68	19,46
14	-	-	25,21	17,46	74,79	82,54
15	-	-	50,27	41,45	49,73	58,55
16	-	-	75,20	56,91	24,80	43,09

4.2. Kaplamaların Optik Özellikleri

1, 4, 9 ve 11 numaralı numunelerin optik geçirgenlik spektrumları Şekil 4.3' de gösterilmiştir. Kobalt bazlı ikili kaplama kompozisyonlarındaki krom miktarı arttıkça, geçirgenlik değerlerinde artış, yansıtma ve soğurma değerlerinde düşüşler gözlenmiştir. Kobalt bazlı ikili kaplama kompozisyonlarındaki demir miktarı arttıkça da, geçirgenlik

değerlerinde artış, yansıtma ve soğurma değerlerinde düşüşler gözlemlenmiştir. Ek A' da numunelerin % geçirgenlik ve % absorbsiyon paternlerinin tümü verilmiştir.



Şekil 4.3. 1, 4, 9, 11 numaralı kaplamaların optik davranışları.

Kaplamaların optik performans değerleri ise Tablo 4.3' de verilmiştir. Bu tabloda kaplamaların geçirgenlik, yansıtma ve soğurma değerlerinin yanısıra güneş ısı kazanım katsayıları ve gölgeleme katsayıları da verilmiştir. Kobalt bazlı ikili kompozisyonlarda güneş ısı kazanım katsayısı ve gölgeleme katsayısı değerleri azalmaktadır. 1 ve 11 numaralı numunelerde ise yeterli değerlerde oldukları gözlemlenmiştir.

Tablo 4.3. Kaplamaları optik performans değerleri.

Numune Numarası	T vis	R vis	T sol	R sol	Abs	SHGC	SC
1	45,7	28	52,2	21,2	26,6	0,59	0,69
4	60,6	20,5	62,1	15,4	22,5	0,68	0,79
5	73,3	13,5	69,6	10,6	19,8	0,75	0,87
6	73,3	16,4	69,4	12,9	17,7	0,74	0,86
8	60	18,4	62,6	13,8	23,6	0,69	0,8
9	46,1	27,2	54	20,3	25,6	0,61	0,71
10	51,7	26,2	58,7	18,7	22,6	0,65	0,75
11	44,4	30,4	51,7	23,4	24,9	0,58	0,68

4.3. Kaplamaların Dayanımları

4.3.1. Kaplamaların HCl Pratik Testine Dayanımları

Demir içeren kaplama kompozisyonlarında, kaplamaların bozulması görsel olarak daha belirgin ve hızlı olmuştur. Tablo 4.4.' de verildiği gibi, kaplamalardaki incelmeye bağlı olarak, geçirgenlik değerlerinde artışlar gözlemlenmiştir. Şekil 4.4' de 8 numaralı numunenin 10 saat HCl testine maruz kalmasından sonraki görünümü görülmektedir

Tablo 4.4. Kaplamaların, HCl deneyine tabi tutulmadan önce ve 5 saat ve 10 saat HCl deneyine tabi tutulduktan sonraki geçirgenlik ve haze değerleri.

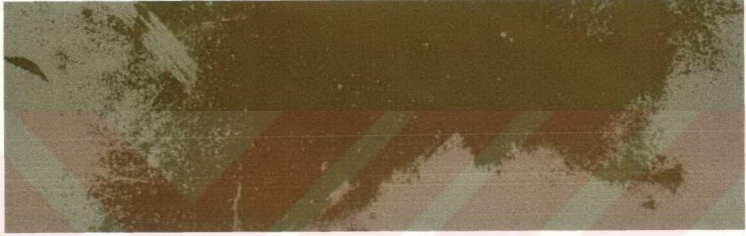
Numune Numarası	Test Öncesi		HCl Testi		HCl Testi	
			5 saat sonra		10 saat sonra	
	T	H	T	H	T	H
1	47,9	0,29	57,1	0,72	61,6	0,15
2	79,2	1,34	79,3	2,41	78	3,07
3	44,5	0,29	-	-	-	-
4	33	0,35	34,6	0,99	34	0,36
5	64,7	0,38	65,7	0,82	66,4	0,14
6	53,9	0,29	57,4	0,63	57	0,18
8	27	0,23	42,7	0,72	-	-
9	45,5	0,22	-	-	-	-
10	42,2	0,21	-	-	-	-
11	45,5	0,31	47,9	0,48	47,8	0,15



Şekil 4.4. 8 numaralı numunenin 10 saat HCl testine maruz kalmasından sonraki görünümü.

4.3.2. Kaplamaların HF Pratik Testine Dayanımları

Krom içeren kaplama kompozisyonlarında, kaplamaların bozulması görsel olarak daha belirgin ve hızlı olmuştur. Kaplamalarda herhangi bir incelme olmamış, kaplamalar tabaka halinde cam taban malzemesinden kalkmışlardır. Şekil 4.5' de 1 numaralı numunenin 60 dakika HF testine maruz kalmasından sonraki görünümü görülmektedir. Tablo 4.5.' de verildiği gibi, kaplamalarda incelme olmadığından dolayı geçirgenlik değerlerinde yüksek bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.5. 1 numaralı numunenin 60 saat HCl testine maruz kalmasından sonraki görünümü.

4.3.3. Kaplamaların Aşınmaya Dayanımları

Krom içeren kaplama kompozisyonlarında, kaplamaların aşınma dirençlerinin düşük olması görsel olarak daha hızlı olmuştur. Cam tabana kadar aşınma olayı olmuştur. Bu sebepten dolayı; Tablo 4.6' deki krom içerikli olan; 2, 4 ve 5 numaralı numunelerin geçirgenlik ve haze değerleri cam taban malzemesinin değerleri olduğu düşünülmektedir. Diğer numuneler arasında karşılaştırmalar; görsel olarak ve haze değerlerindeki değişimler dikkate alınarak yapılmıştır. Şekil 4.6' de 4 numaralı numunenin 300 tur aşınma testi sonrasındaki görünümü görülmektedir.

Tablo 4.5. Kaplamaların HF deneyi öncesi, 5, 10, 30 ve 60 dakika HF deneyine tabi tutulmalarından sonraki geçirgenlik ve haze değerleri.

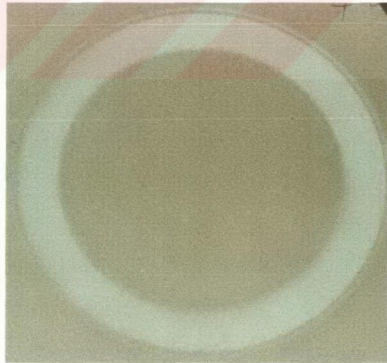
Numune Numarası	Test Öncesi		HF		HF		HF		HF	
			5 dak. sonra		10 dak. sonra		30 dak. sonra		60 dak. sonra	
	T	H	T	H	T	H	T	H	T	H
1	40,9	0,19	40,9	0,3	41,1	0,27	39,5	1,03	-	-
2	76,1	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
3	51,8	0,3	52,9	0,73	52,7	0,4	52,4	0,47	53,5	0,84
4	33	0,37	-	-	-	-	-	-	-	-
5	50,8	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
6	51,8	0,25	51,8	0,62	47,8	0,46	-	-	-	-
8	26,7	0,23	26,9	0,82	26,9	0,27	26,6	1,58	-	-
9	48,8	0,36	48,9	0,58	49,2	0,35	49,1	1,22	-	-
10	47,2	0,37	46,8	0,39	47,2	0,17	46,5	1,39	-	-
11	45,1	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-

4.3.4. Kaplamaların Asit Testine Dayanımları

Demir içeren kaplama kompozisyonlarında, kaplamaların bozulması görsel olarak daha belirgin ve hızlı olmuştur. Asite dayanım testine tabi tutulan numunelerin bozulma davranışları HCl ve HF testlerine karşı olan davranışlarından farklı olmuştur. Kaplamalı yüzeylerde, çapları yarım santimetre kadar olan dairesel incelmeler gözlemlenmiştir. Şekil 4.7.' de 9 numaralı numunenin 2 çevrim asite dayanım testine maruz kalmasından sonraki görünümü görülmektedir. Tablo 4.7.' de kaplamaların; asite dayanım testi öncesi, 1 ve 2 çevrim tesate maruz kalmalarından sonraki geçirgenlik ve haze değerleri verilmiştir.

Tablo 4.6. Kaplamaların aşınma testi öncesindeki ve 300 tur aşınma testinden sonraki haza değerleri.

Numune Numarası	Test Öncesi		Taber		Açıklama
			300 tur		
	H	Std. Sap.	H	Std. Sap.	
1	0,48	0,12	2,29	0,48	
2	1,21	0,7	1,1	0,09	
3	0,48	0,06	1,98	0,3	
4	0,6	0,13	1,89	0,47	Kaplama tamamen kalktı.
5	0,56	0,12	2,25	0,11	Kaplama tamamen kalktı.
6	0,56	0,06	1,05	0,04	Kaplama tamamen kalktı.
8	0,5	0,09	2,51	0,28	
9	0,43	0,02	2,55	0,02	
10	0,36	0,03	1,58	0,06	
11	0,52	0,06	3,17	0,34	



Şekil 4.6. 4 numaralı numunenin 300 tur aşınma testi sonrasındaki görünümü.



Şekil 4.7. 9 numaralı numunenin 2 çevrim asite dayanım testine maruz kalmasından sonraki görünümü.

Tablo 4.7. Kaplamaların asite dayanım deneyi öncesi, 1, 2 ve 3 çevrim asite dayanım deneyine tabi tutulmalarından sonraki geçirgenlik, ve haze değerleri.

Numune Numarası	Test Öncesi		SO ₂		SO ₂		SO ₂	
			1. çevrim		2. çevrim		3. çevrim	
	T	H	T	H	T	H	T	H
1	38,2	0,35	39,7	0,42	40,4	0,28	-	-
2	76,4	0,35	76,1	1,04	76,2	0,53	-	-
3	46,4	0,4	47,5	0,4	49,4	0,32	-	-
4	33,6	0,28	36,1	0,76	35,4	0,27	35,7	0,24
5	51,4	0,2	53,3	1	52,8	0,47	52,3	0,18
6	74,5	0,63	75,9	3,07	78	0,74	79,8	0,41
8	29,5	0,27	29,6	0,25	30,9	0,21	-	-
9	47,8	0,2	53,9	0,23	-	-	-	-
10	40,4	0,19	41,3	0,27	41,7	0,15	43,2	0,25
11	41,9	0,23	43	0,22	45	0,12	46,3	0,12

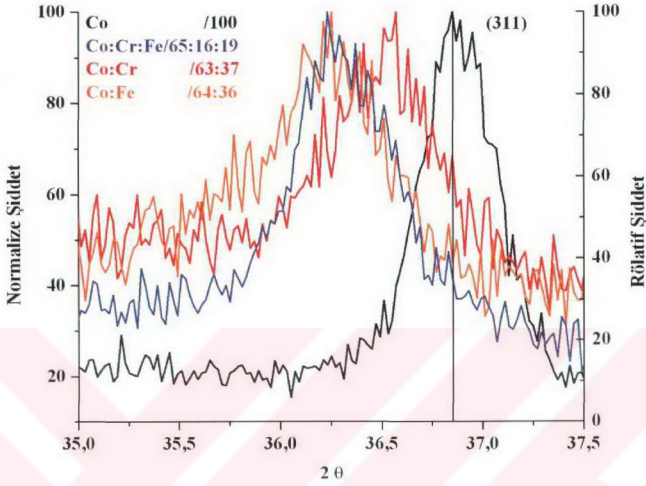
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1. Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonları

5.1.1. Faz Analizleri

Kaplama tabakalarının hangi fazlardan oluştukları ve kaplama kompozisyonun değişimi ile hangi fazların kararlı oldukları; ince film x-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen x-ışınları paternlerinin çözümlemelerinde, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternlerinden yararlanılmıştır.

Üretilen ikili ve üçlü metal oksit kompozisyonundan oluşan numunelerin x-ışınları difraksiyon paternlerinin birbirine çok benzediği görülmüştür. Stokiyometrik olmayan oranlardaki bileşimler için standart paternler bulunmamaktadır. Paternlerin tanımlanmasında, literatürdeki benzer metal oksit sistemleri için yapılan yaklaşımlardan yararlanılmıştır. Bu bileşimlerin kristal yapıları bozulmadan, birbirleri ile katı eriyik yapabilecekleri düşünülmüştür. Bu düşünceden hareketle, x-ışınları difraksiyonu yöntemi ile sayım alınan fazlar, yüzey merkezli kübik spinel fazı olarak belirlenmiştir. Numunelerin x-ışınları paternleri incelendiğinde; Co_3O_4 kübik-spinel yapısına, krom ve demir iyonları girdiklerinde, difraksiyon açılarının daha küçük açılara kaydığı ve oluşan kristal kafesin büyüdüğü gözlemlenmiştir. Literatürdeki, bu konuda ve benzer metaloksit malzemeler ile yapılan çalışmalarda; bu oluşumun nedeni olarak, kristal kafes büyümesinin krom ve demir iyonlarının, kobalt iyonlarından daha büyük olmasından kaynaklandığı gösterilmiştir.[41-47] Kafeslerdeki bu büyüme x-ışınları difraksiyon paternlerine yansımaktadır. Şekil 5.1' de krom ve demir ilavelerinin Co_3O_4 kübik spinel yapısına olan etkisi görülmektedir (Numune kompozisyonları Tablo 3.1' de verilmiştir). Kristal kafesin büyümesi; farklı kobalt bazlı kompozisyonlardaki kaplamaların kristal kafes parametrelerinin hesaplanıp, karşılaştırılması ile desteklenmiştir. Kübik yapılar için kristal kafes sabitlerinin hesabı yapılırken; fazların, difraksiyon alınan düzlemleri ve

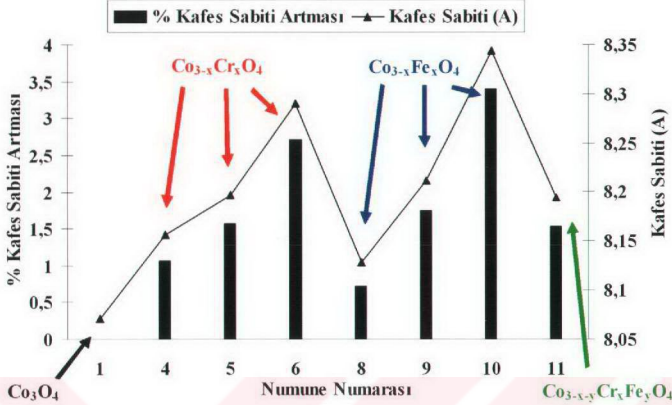


Şekil 5.1. 1, 4, 9 ve 11 numaralı numunelere ait x-ışınları paternlerinin ve Cr ve Fe iyonlarının, Co_3O_4 yapısına girmeleri ile x-ışınları paternlerindeki değişimler.

belirlenmiştir. Her düzlemden alınan difraksiyonların açıları, difraksiyon formülünde yerine konulup düzlemler arası mesafeler bulunmuştur. Ardından, kübik sistem için uygun olan formüle göre kafes sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 5.2' de Cr ve Fe ilaveleri ile kristal kafes parametrelerinin değişimi verilmektedir.

$$a = d\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}, d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5.1)$$

Yukarıdaki eşitliklerde; a , kafes sabiti ($\text{\AA}$); λ , kullanılan x-ışınlarının dalga boyu ($\text{\AA}$); θ , x-ışını difraksiyon açısı; d ise düzlemler arası mesafeyi; h, k, l , difraksiyon alınan düzlemin indislerini temsil etmektedir.



Şekil 5.2. Cr ve Fe iyonlarının Co_3O_4 yapısına girmesi ile kristal kafes parametrelerinin değişimi.

Grafikten de görüldüğü gibi $8,0705 \text{ \AA}$ olarak hesaplanan Co_3O_4 fazının kristal kafes sabiti krom ve demir iyonlarının yapıya girmesi ile artmaktadır. Bu artışlar demir iyonlarının etkisi ile daha kuvvetli olmaktadır.

Numunelerin ortalama tane boyutlarının hesaplanmasında, x-ışınları spektrumlarındaki en şiddetli piklerden yararlanılmıştır. Tane boyutlarının hesaplanabilmesi için gerekli veriler; analizlerin yapıldığı difraktometre cihazına bağlı bulunan kişisel bilgisayarda, Gauss fonksiyonu uygun olarak çözümleme yapan “Phillips Profile Fit 1.0” programı kullanılarak bulunmuştur. Numunelerin x-ışınları spektrumlarının ham verileri kullanılmıştır. Ortalama tane boyutlarının hesaplanması için Scherrer formülü kullanılmıştır. [48]

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (5.2)$$

Förmülde kullanılan t, ortalama tane boyutu (nm); λ , kullanılan x-ışınlarının dalga boyu (nm); θ_B , x-ışını difraksiyon açısı; B ise radyan olarak x-ışını pik şiddetinin yarısındaki pik genişliğini (FWHM – Full Width at Half Maximum) göstermektedir. Bu förmüldeki

“k” katsayısı; kristal kafes şeklini de içeren malzeme özelliklerine bağlı olarak değişen bir çok faktöre bağlı bir katsayıdır, kristal şekil faktörü olarak anılır. [46, 49] Söz konusu kobalt bazlı kübik spinel yapılardan oluşan malzemelerin ortalama tane boyutlarının hesaplanmasında, k katsayısı 0,9 olarak seçilmiştir. [19, 46] FWHM değerlerinin hesaplanmasında Warren formülü kullanılmaktadır.[47]

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (5.3)$$

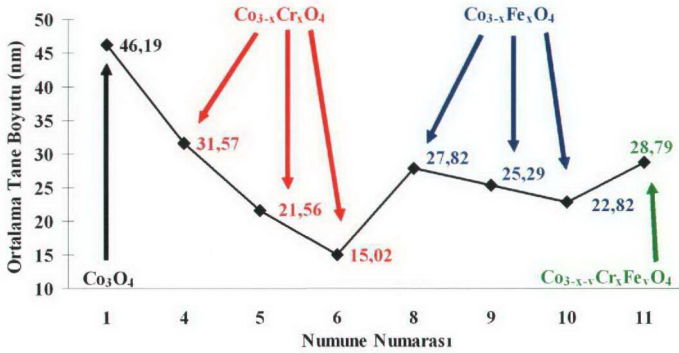
Warren formülünde kullanılan B terimi ölçülen değeri, b ise genellikle büyük tanelerde görülen ve iç gerilmelerden meydana gelen pik genişlemesini temsil etmektedir. Bu çalışmada elde edilen numuneler için b değeri ihmal edilebilir.[23, 47]

Kaplama tabakasına ait tane boyutlarının Co_3O_4 yapısına yapılan ilaveler ile hangi değişimi Şekil 5.3’ de görülmektedir. Bu veriler dikkate alındığında, demir iyonlarının krom iyonlarına göre ortalama tane boyutlarının artırdığı söylenebilir.

Bütün numunler için; x-ışınlarındaki difraksiyon piklerindeki şiddet oranları standart kartlarda belirtilen rölatif şiddet değerleri ile hemen hemen aynı oranlarda olduklarından herhangi bir tercihli büyüme mekanizması olmadığı söylenebilir. [50]

5.1.2. Kaplamaların Kalınlıkları

Kaplamaların kalınlıklarının belirlenmesinde x-ışınları yansımaları yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile 1-200 nm arasındaki kaplama kalınlıkları, kaplama tabakalarının yoğunlukları ve yüzey/arayüzey pürüzlülükleri ile ilgili bilgiler elde edilebilir. Kabaca düşük açılarda, yüzeye nerede ise paralel, gelen gelen x-ışınlarının; yüzeyden, kaplama-kaplama ve kaplama-taban arayüzey/arayüzeylerinden yansımaları yöntemin prensibidir. Fresnel ve Bragg formülasyonlarına uygun olarak, yansımaların maximum ve minimum verdikleri yansıma periyodları oluşmaktadır. X-ışınları dalga boyundaki mertebelerde aşağıdaki eşitlik geçerli olmaktadır.

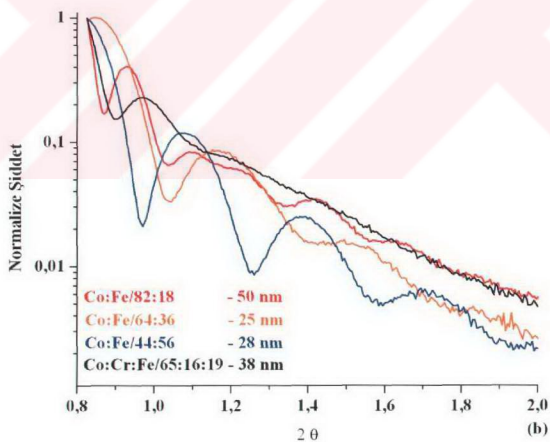
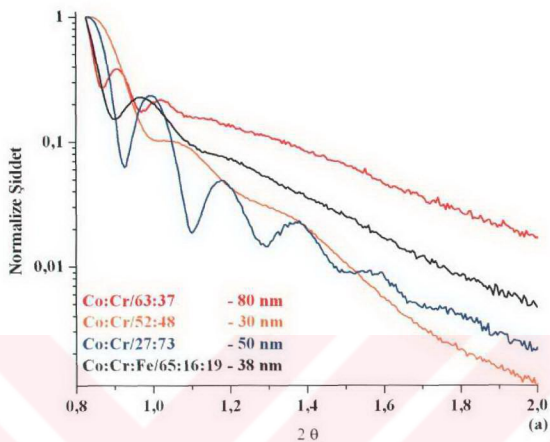


Şekil 5.3. Cr ve Fe iyonlarının Co_3O_4 yapısına girmesi ile ortalama tane boyutlarındaki değişimi.

Eşitlik 5.3' deki; $\Delta\theta_{\max}$, iki komşu yansıma periyodunun arasındaki radyan cinsinden açı farkı; λ , kullanılan x-ışınlarının dalga boyu; d ise kaplama kalınlığını temsil etmektedir.[51-55]

$$\Delta\theta_{\max} \approx \frac{\lambda}{d} \quad (5.3)$$

Genel olarak literatürdeki pürüzlü yüzeylerden alınan x-ışınları yansıma paternlerine bakıldığında; yansıma şiddetlerinde sönümlenmeler ve daha gürültülü paternler elde edilmektedir. Numunelerden alınan x-ışınları yansıması paternlerine karşılaştırmalı olarak bakılırsa; Şekil 5.4' de görüldüğü gibi, artan krom ve demir içerikleri ile yansıma şiddetlerinin daha yüksek ve belirgin oldukları gözlemlenmiştir. Bu oluşum sonucunda, kaplamaların artan krom ve demir içerikleri ile beraber ortalama tane boyutlarının da düşmesine bağlı olarak yüzey pürüzlülük değerlerinin azaldığı düşünülmektedir.

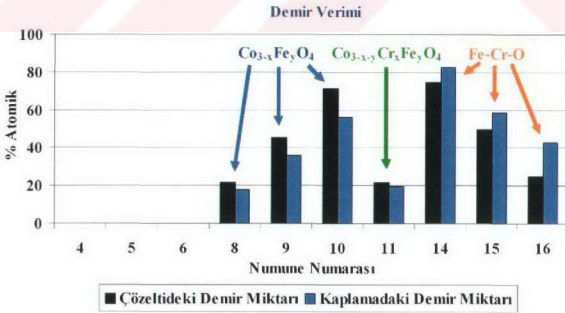
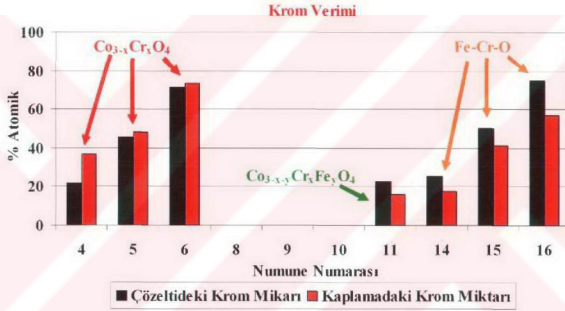
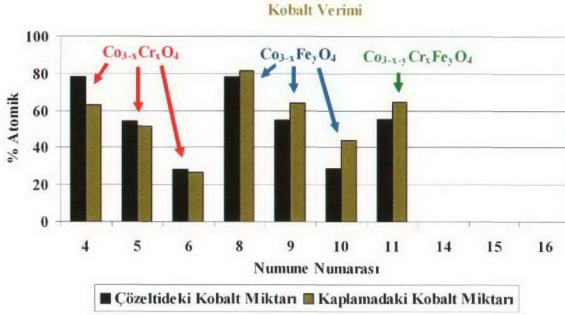


Şekil 5.4. Kaplamaların kalınlıkları, artan krom (a) ve demir (b) içeriğine bağlı olarak yansıma piklerindeki sönümler ve gürültünün artması.

5.1.3. Kaplama Kompozisyonu Çalışmaları

Hazırlanan çözeltilerdeki metal oranları ile kaplama tabakasındaki metal içerikleri arasında karşılaştırma yapılarak, birikme verimleri karşılaştırılmıştır. Kaplama tabakasındaki metal içeriğini belirlemek amacı ile EDS (Energy Dispersive Spectrometry) yöntemi kullanılmıştır. Bu analizler sonucunda, genel olarak kaplama kimyasallarındaki metal oranları ile cam yüzeyindeki filmde biriktirilmiş olan metal oranlarının değiştiği görülmüştür. Analiz sonuçları incelendiğinde, söz konusu ikili oksitler ile üçlü oksit oluşumlarında birikme verimleri farklı olmaktadır. $\text{Co}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ yapısındaki oranlar incelendiğinde krom elementinin kobalt elementine göre birikme veriminin daha yüksek olduğu bulunmuştur. $\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ yapısındaki oranlar incelendiğinde ise kobalt elementinin demir elementine göre birikme veriminin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ek bir çalışma olarak; Fe-Cr-O sistemi de birikme verimleri konusunda daha kesin sonuçlara varılması açısından incelenmiştir. Buradan elde edilen verilere göre demir elementinin birikme verimi krom elementinin birikme verimine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. $\text{Co}_{3-x-y}\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{O}_4$ sistemindeki birikme verimleri incelendiğinde ise, $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Cr}$ sıralaması olduğu görülmüştür. Özellikle Cr(III)-asetilasetonat metalorganikinin, bu çalışmadaki diğer iki metalorganik malzemeye göre daha ucucu olması bu sonucu doğuran kuvvetli neden olarak düşünülmektedir.[44] Şekil 5.5.' de çözeltideki metal oranları ile kaplama tabakasındaki metal oranlarının değişimi verilmektedir.

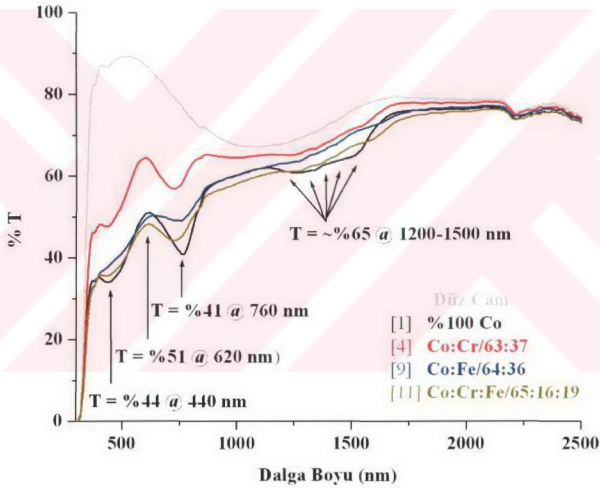
Bölüm 5.1.' de kaplama tabakasındaki tane boyutları spinel yapısına giren ilave elementler açısından incelendiğinde, tane boyutlarındaki küçülmelerin krom iyonu sisteme girdiğinde daha fazla olduğu gösterilmişti. Ancak EDS sonuçlarına göre; ikili oksitler için; yapıya giren demir ve krom iyonları aynı seviyelerde olduğundaki durumun karşılaştırılması daha doğru bir karşılaştırma olacaktır. Sonuç olarak kobalt elementinin kaplama tabakasındaki atomik yüzdesinin % 63-65 seviyelerinde olduğu numuneler (4, 9 ve 11 numaralı numuneler) için tekrar inceleme yapıldığında; krom elementinin, yapının kristallenme davranışını daha iyi yönde etkilediği söylenmelidir.



Şekil 5.5. Kaplama çözeltisindeki metal oranları ile kaplama tabakasındaki metal oranlarının değişimi.

5.2. Optik Özellikler

Taban malzeme olarak kullanılan düz camın %-geçirgenlik (%T) - λ eğrisi incelendiğinde, Şekil 5.6' da, 310 nm' deki absorpsiyon kesim değerinden başlayarak geçirgenlik değerinin hızla arttığı görülmektedir. 520 nm' de % 90 geçirgenlik değeri ile bir maksimum verdikten sonra yumuşak bir iniş ile 1080 nm' de % 70 geçirgenlik değeri ile bir minimum, yumuşak bir artış ile 1700 nm' de % 80 geçirgenlik değeri ile bir maksimum vermektedir ve bu değer ortalama olarak 2500 nm' ye kadar devam etmektedir.

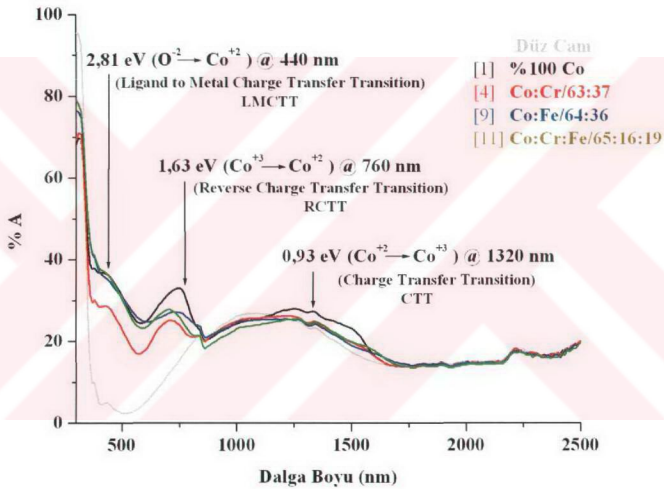


Şekil 5.6. 1, 4, 9 ve 11 numaralı numunelerin %-geçirgenlik - λ eğrileri.

Co_3O_4 ' in %-geçirgenlik - λ eğrisi incelendiğinde ise (1 numaralı numune); %-geçirgenlik değeri kaplanan düz cam taşıyıcının absorpsiyon kesim değerinden başlayarak keskin bir yükselmeye gösterip, 440 nm' % 34 geçirgenlik değeri ile bir minimum, 620 nm' de % 51 geçirgenlik değeri ile bir maksimum, 760 nm' de % 41

geçirgenlik değeri ile tekrar bir minimum vermektedir. 1200 ile 1500 nm arasında ortalama % 65 geçirgenlik değeri ile geniş bir minimum verdikten sonra hızla taban malzemenin geçirgenlik değerine ulaşmaktadır.

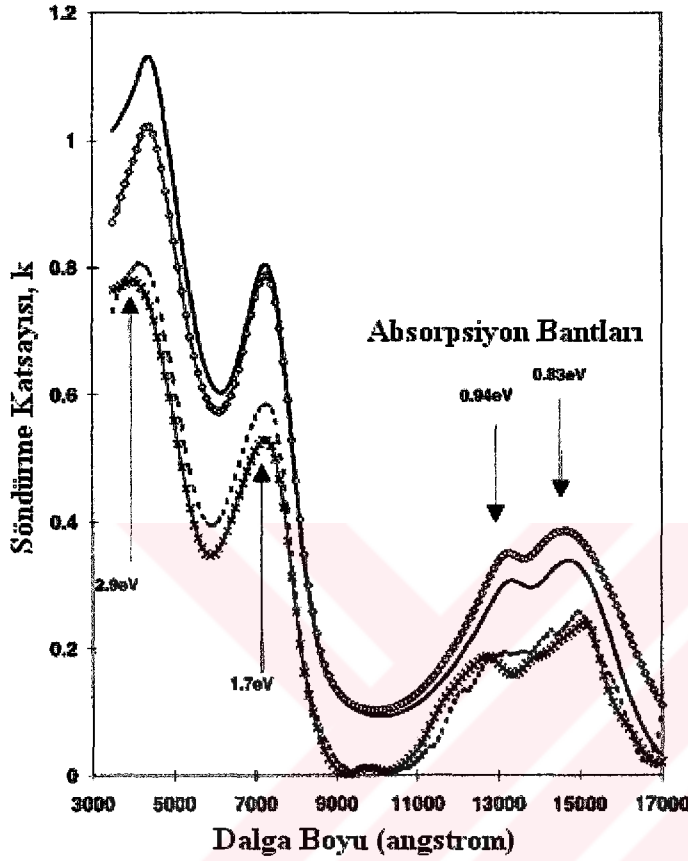
Geçirgenlik eğrilerinde görülen minimum ve maksimum değerlerinin, kaplama kalınlığı çok ince olduğundan, interferans etkisinden kaynaklanamayacağı düşünülmektedir. Bu dalgalanmanın absorpsiyondan olması beklenebilir. Aynı kaplamalar için çizilen Şekil 5.7' deki %-absorpsiyon (%A) - λ eğrilerinin bu düşüncüyü kanıtlayıcı niteliktedir.



Şekil 5.7. 1, 4, 9 ve 11 numaralı numunelerin %-absorpsiyon - λ eğrileri.

Athey ve arkadaşları söz konusu metal-oksit sistemi üzerinde yaptığı çalışmalar sonucunda, absorpsiyon bantlarının Co_3O_4 yapısının elektronik konfigürasyonundan kaynaklandığını ileri sürmektedirler. Bu oluşumu desteklemek için; absorpsiyonun bir ölçütü olan söndürme katsayısının değişimini, elipsometrik ölçümler ile incelemiştir.

Şekil 5.8’ de de Athey ve arkadaşlarının çalışmasındaki söndürme katsayısına karşılık dalga boyu değişimi görülmektedir.



Şekil 5.8. Athey ve arkadaşlarının çalışmasındaki söndürme katsayısına karşılık dalga boyu değişimi.[50] (grafikteki eğriler, 8 ve 12 saniye süre ile soda-kireç ve quartz cam üzerine kaplanan numunelere aittir.)

Söndürme katsayısına karşılık dalga boyu değişiminde, %-geçirgenlikteki düşüşlerin gözlemlendiği dalga boylarında, söndürme katsayısının maksimumlar verdiğini görmüşlerdir. Sonuç olarak; gözlenen absorpsiyonların yapı içerisindeki elektronik geçişlere yol açtığı düşünülmektedir. Tablo 5.1’ de absorpsiyon bantlarının nedeni olan elektronik geçişler, bu çalışmadaki veriler ve Athey ve arkadaşlarının veriler görülmektedir. [45, 50]

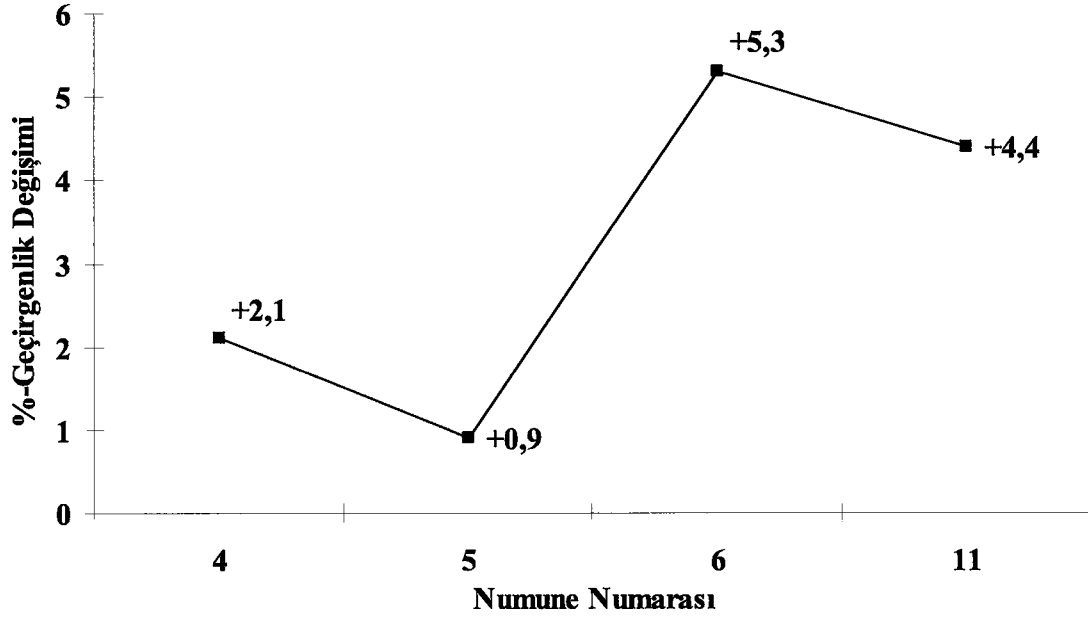
Tablo 5.1. Yapıdaki absorpsiyon bantları, bu çalışmadaki ve Athey ve arkadaşlarının çalışmasındaki absorpsiyon bantlarına karşılık gelen dalga boyları.[45, 50]

Absorpsiyon Bantları	Bu çalışma	Athey ve arkadaşları [4]
$\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$	1320 nm	1350 nm
$\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+2}$	760 nm	730 nm
$\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Co}^{+2}$	440 nm	430 nm

5.3. Kaplamaların Kimyasal ve Mekanik Testlere Karşı Davranışları

5.3.1. Kaplamaların Asite Dayanım Tesitine Karşı Davranışları

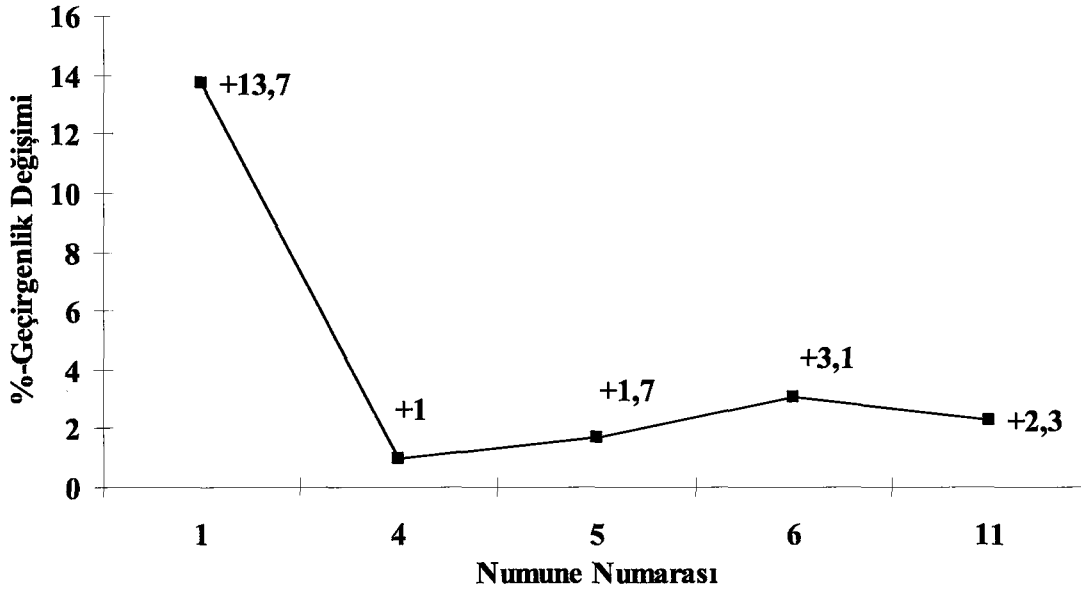
Kaplamaların SO₂ asite dayanım testi sonucunda görsel olarak kritik yapılabilmektedir. Genel olarak dayanıklı olmayan numunelerde benekli olarak nitelendirilebilecek kaplama kalkmaları gözlemlenmiştir. Test sonucunda görsel ve geçirgenlik değerleri incelenerek elde edilen verilere göre krom içeren numunelerin daha dayanıklı olduğu görülmüştür. EDS sonuçlarına göre atomik-% 48 krom içeren numunenin 3 çevrim SO₂ testi sonrasında %-geçirgenlik değerinde %1' lik bir artış görülmüştür. Bu numuneden sonra dayanıklı olan numuneler sırası ile; %-geçirgenlik değerlerinde %2' lik artış ile %36 krom, %4,4' lük artış ile üçlü oksit ve %5,3' lük artış ile %73 krom içeren numuneler olmuştur. Krom iyonlarının kaplama yapısına girmesi ile kaplamaların asite dayanım testine dirençlerinin arttığı düşünülmektedir. Bu gelişim Şekil 5.9' da görülmektedir.



Şekil 5.9. Krom miktarına bağlı olarak 3 çevrim asit testinden sonra ışık geçirgenliğinin değişimi.

5.3.2. Kaplamaların HCl Pratik Testine Karşı Davranışları

Genel olarak, kaplamaların HCl pratik testi esnasında incelendikleri gözlemlenmiştir. Bu davranış geçirgenlik değerlerine de yansımıştır. HCl testine gösterilen direnç; kaplama yapısına, krom iyonlarının girmesi ile artmıştır. EDS sonuçlarına göre atomik-%48 krom iyonu içeren numune (5 numaralı numune) 550 nm dalga boyundaki geçirgenlik değerinde %1,7 artış göstermiştir. Bu numuneden sonraki en dayanıklı numune ise; 550 nm geçirgenlik değerinde %2,4' luk artış gösteren üçlü oksit olmuştur (11 numaralı numune). Bu numunenin atomik yüzde krom içeriği ise %16 civarındadır. Krom iyonun yapıya girmesi ile kaplamaların HCl dayanımlarının arttığı düşünülmektedir. Bu gelişim Şekil 5.10' da görülmektedir.

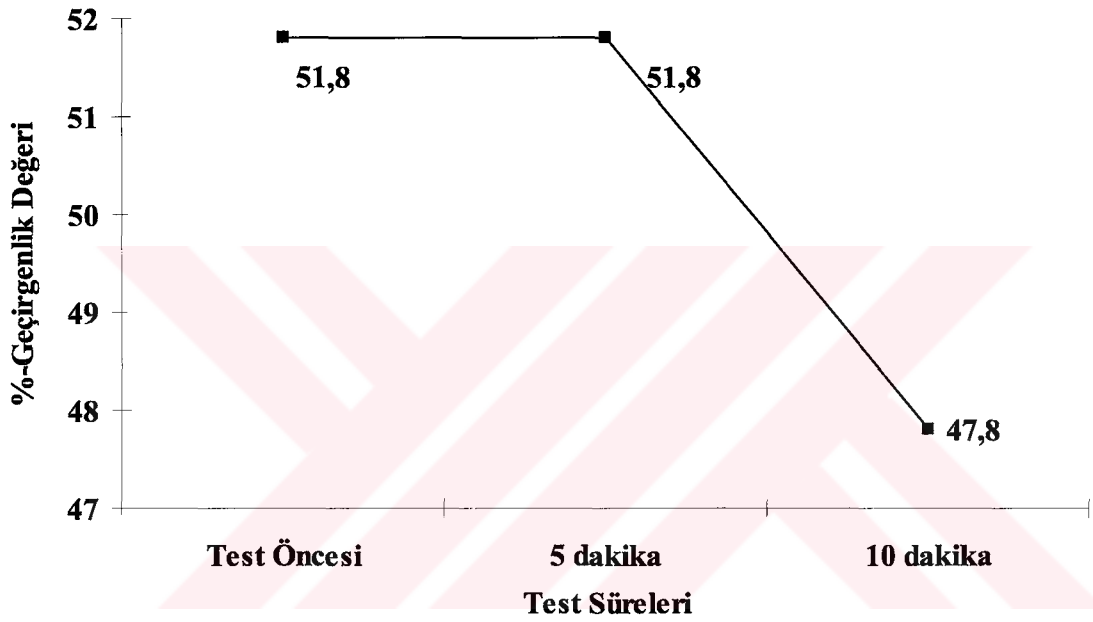


Şekil 5.10 Krom miktarına bağlı olarak 10 saat HCl testinden sonra ışık geçirgenliğinin değişimi.

5.3.2. Kaplamaların HF Pratik Testine Karşı Davranışları

Kaplamaların HF pratik testine karşı davranışları, HCl testine karşı gösterdikleri dirençten farklı olmaktadır. Bu davranışı Greenberg, “bağ kopması modeli” (debonding model) ile açıklamaktadır. Model şu şekilde özetlenebilir: Cam yüzeyinde yeteri kadar büyümüş olan yoğun bir spinel filmi alkali çözücülerinin cam tabakasına kadar ulaşmasını engelleyebilir. Eğer film, açık tane sınırları içeriyor ise çözücü tane sınırlarından ilerleyerek, filmi inceltmeden, film-cam arayüzeyine ulaşabilir. Arayüzeye ulaşan çözücü, camı tepkimeye sokabilir ve poroz bir arayüzey oluşturabilir. Bu model üzerinden giderek yapılan çalışmalardan biraz daha bahsetmek gerekir ise, Greenberg ve arkadaşları; tepkimeye girmiş poroz arayüzeyin, refraktif indeksini hesaplamışlar ve cam taban malzemesinden daha düşük bir değer olarak bulmuşlardır. Kırma indis dizilimi; filmde cama doğru, $2,8 / 1,0 \leq n_{\text{arayüzey}} \leq 1,52 / 1,52$ olur ve arayüzeye karşılık gelen refraktif indeks değeri daha da küçülür ise malzemenin yansıtma değerinde artış gözlemlenmelidir. Greenberg’ in yaptığı bu testler sonucunda beklenildiği gibi gittikçe artan yansıtma değerleri elde etmiştir.[42]

Bu tez çalışmadaki numunelerin HF testine sonucunda bağ kopması modeline uygun olarak; herhangi bir incelme görülmemiş ve buna bağlı olarak 550 nm dalga boyundaki geçirgenlik değerlerinde herhangi bir artışa raslanmamıştır. Kaplamaların kalkmadan önce geçirgenlik değerlerinde düşüşler gözlemlenmiştir, bu davranışın yansımanın artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.11’ de test sürelerinin artması ile %73 krom içeren kaplamanın geçirgenlik değerleri verilmiştir. Kaplamaların tabaka halinde cam yüzeyinden kalktıkları gözlemlenmiştir.



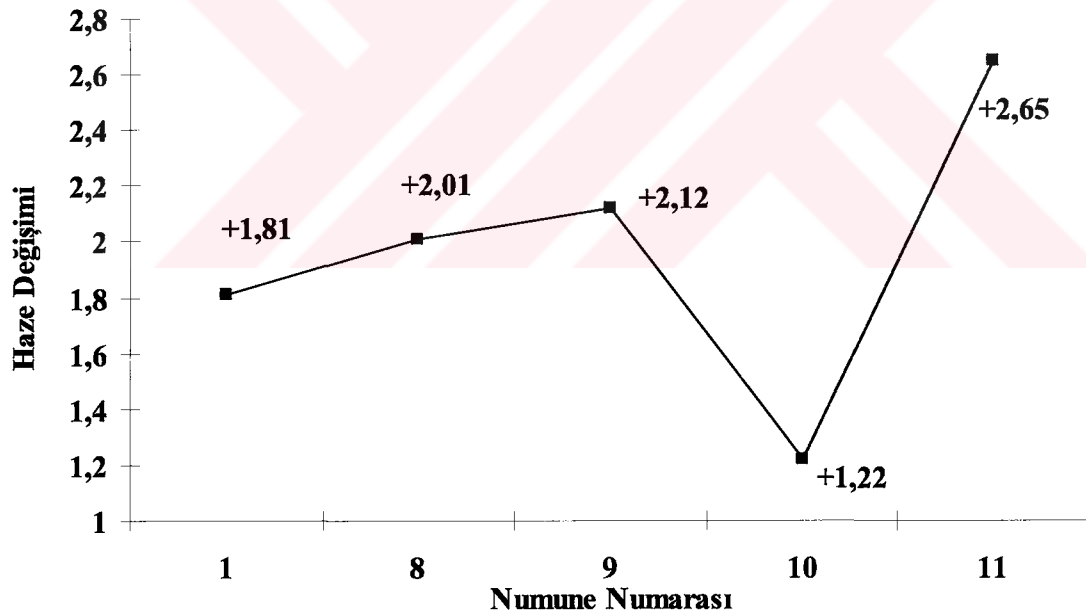
Şekil 5.11 6 numaralı numunenin HF testi esnasındaki ışık geçirgenliği değerlerindeki değişimler.

3 numaralı, Fe_2O_3 yapısında olan numunenin HF testine en dayanıklı olduğu görülmüştür. Ardından, gelen en dayanıklı numuneler $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ kompozisyonunda olan numunelerdir.

Taban mazemesi olarak kullanılan düzcamın çok düşük miktarlarda Fe_2O_3 içerdiği bilinmektedir. HF testindeki bulgulardan yola çıkılarak demir iyonlarının cam taban malzemeye difüzyonunun bu çalışmada kullanılan diğer metallerin iyonlarından daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Dolayısı ile demir içeren kaplama bileşimlerinde HF dayanımının daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

5.3.3. Kaplamaların Aşınma Dayanımları

Kobalt bazlı kaplamalara krom ilavesi kaplamaların aşınma dayanımlarını düşürmüştür. Görsel olarak, krom ilaveli kaplamalarda 100-150 tur çevrim sonrasında kaplamaların tamamen kalktığı gözlemlenmiştir. Bu numunelerden alınan haze değerleri kaplama tamamen kalkmış olduğundan dolayı taban malzeme olan düz camın aşınması sonucundaki değerler oldukları düşünülmektedir. Haze değerleri dikkate alınarak yapılan incelemelerde; Şekil 5.12’ de görüldüğü gibi Co_3O_4 , $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ve üçlü oksit yapılarındaki kaplamalar 300 tur aşınmaya testi sonucunda dayanıklı oldukları gözlemlenmiştir. Bu numuneler kendi aralarında incelendiğinde ise haze değerlerinde; %55 demir içeren numunede 1,22, Co_3O_4 olan numunede 1,81, %36 demir içeren numunede 2,01, %56 demir içeren numunede 2,12, üçlü oksit yapısında da 2,65 artışlar gözlemlenmiştir. Sonuç olarak kaplama yapısına demir ilaveleri kaplamaların aşınmaya dayanımlarını arttırdıkları düşünülmektedir.



Şekil 5.12 Co_3O_4 , $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ve üçlü oksit yapılarındaki kaplamaların 300 tur uygulanan aşınma testinden sonra haze değerlerindeki değişimler.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Düz cam yüzeylerine spreylendiği piroliz yöntemi ile ince film olarak biriktirilen Co_3O_4 malzemesine, değişen demir ve krom ilavelerinin oranlarının etkilerini incelemek amacı ile yapılan bu tez çalışmada;

- İlavelerin kristal kafesi değiştirmediği, bir miktar genişlettiği görülmüştür.
- İkili kompozisyonlarda artan ilave oranlarının kristaliniteyi olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.
- İkili kompozisyonlarda artan ilaveye bağlı olan ortalama tane boyutu küçülmesinin, yüzey pürüzlülüğünü azalttığı gözlemlenmiştir.
- İlave edilen krom oranlarının artışı ile %-geçirgenlik değerlerinin arttığı ve Co_3O_4 yapısına has olan absorpsiyon bantlarının sönümlendiği gözlemlenmiştir.
- İlave edilen demir oranlarının artışı ile yapının aşınmaya dayanımı ve HF pratik testi sonuçlarına göre taban malzemeye yapışma direncinin arttığı gözlemlenmiştir.
- İlave edilen krom oranları ile yapının asite dayanımı ve HCl dayanımının arttığı gözlemlenmiştir.
- Üçlü kaplama kompozisyonunda yukarıda sayılan iyileştirmeler, beraber gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak yapılan krom ve demir ilavelerinin beraber uygulanması, Co_3O_4 ' in güneş kontrol özelliklerini değiştirmediği ve kullanım koşullarına daha dayanıklı bir kaplama meydana getirdiği gözlemlenmiştir.

6.2. Öneriler

Özellikle endüstriyel bir konu olması ve yapılan çalışmaların patent uygulamaları içine gizlenmesinin bir getirisi olarak bu sistem ile ilgili çalışmaların sayısı da bir hayli azdır. Bu konunun geçmişi nerede ise yarım asır öncesine kadar uzanmasına rağmen, yapının tam anlamı ile karakterize edilmesi bugüne kadar olan literatür çalışmalarında yer almamıştır. Yapının aydınlatılmasında bu güne kadar literatürde; XPS, FE-SEM, AFM, GI-XRD, FT-IR, spektrofotometre, VASE (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry), EDS, ICP-AES, teknikleri kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında yararlanılan kaynaklardan bu çalışmalara ulaşılabilir. Bu bilgiler haricinde aydınlatılmasının gerekli olduğu düşünülen başlıklar şu şekilde sıralanabilir.

- Yapının SIMS, AES, XPS, RBS ya da diğer uygun teknikler ile derinlik profili bilgileri,
- X-ışını difraksiyon veremeyecek kadar küçük taneli olası fazların, olası amorf olan kesmin ve yapının ne kadarının kristallendiğinin aydınlatılması için elektron difraksiyonu bilgileri,
- Yapının aydınlatılmasında ek bilgiler olarak Raman spektroskopisi çalışmaları,
- Arakesitten TEM çalışmaları.

KAYNAKLAR

- [1] **Patil, P. S.**, 1999. Review Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Mat. Chem. Phys.*, **59**, 185-198.
- [2] **Gordon, R.**, 2001. On-line Coating of Flat Glass and Its Relationship to Coating Chemistry, *Report of the Coatings on Glass Technology Roadmap Workshop*, Livermoore, California, U.S.A., Jan. 18-19.
- [3] **Allendorf, M. D.**, 2001. On-line Deposition of Oxides on Flat Glass, *Electr. Soc. Interface*, **10**, 34-40.
- [4] **Raymond, R. F.**, 1954. Refractory Base Containing a Low Reflection Coating and Method of Making Same, *United States Patent*, No: 2688565 dated 7.9.1954.
- [5] **Pulker, H. K.**, 1984. Coating on Glass, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- [6] **Greenberg, C. B.**, 1985. Pyrolytic Thin Film Growth Mechanisms, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1394-1397.
- [7] **Gordon, R.**, 1997. Chemical Vapor Deposition of Coatings on Glass, *J. Non-Cryst. Solids*, **218**, 81-91.
- [8] **Akyürek, Y.**, 1994, Şişecam-İntercam Ürünleri ve Çevre.
- [9] **Gobain, S.**, 1987, Introduction Heat and Light, Glass in Building, pp 46.
- [10] **ASTM D 1003**, 2000. A Comparison of Two Methods for Measuring Light Scattered from Aerospace Transparencies, *ASTM*, USA.
- [11] **Szanyi, J.**, 2002. The origin of haze in CVD tin oxide thin films, *Appl. Surf. Sci.*, **185**, 161-171.
- [12] **Ebisawa, J. Ando, E.**, 1998. Solar control coating on glass, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **3**, 386-390.
- [13] http://www.appliedfilms.com/Precision3/09_solar_control_layers/solar_control_layers_print.htm

- [14] <http://www.squ1.com/index.php?http://www.squ1.com/solar/solar-control-glass.html>
- [15] http://www.aps.com/aps_services/energysurvey/Default_BUSRES.html?type=b
- [16] **Wei, S-H., Zhang, S. B.**, 2001. First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell $A^{II}B^{III}_2O_4$ and $A^{IV}B^{II}_2O_4$ spinel oxides, *Phys. Rev. B.*, **63**, 045112-1-8.
- [17] **Cousin, P., Ross, R. A.**, 1990. Preparation of Mixed Oxides: a Review, *Mat. Sci. Eng. A*, **130**, 119-125.
- [18] **Ramos-Menzoda, A., Tototzintle-Huitle, H., Galvan-Menzoda, A., Gonzalez-Hernandez, J., Chao, B.**, 2001. Optical and structural properties of sol-gel SiO_2 layers containing cobalt, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **19**, 1600-1605.
- [19] **Kadam, L. D., Patil, P. S.**, 2000. Thickness-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films, *Mat. Chem. Phys.*, **68**, 225-232.
- [20] **Patil, P. S., Kadam, L. D., Lokhande, C. D.**, 1996. Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films, *Thin Solid Films*, **272**, 29-32.
- [21] **Yamamoto, H., Naito, T., Terao, M., Shintai, T.**, 2002. Nano structure analysis of sputtered thin films consisting of cobalt and soda-lime glass composite, *Thin Solid Films*, **411**, 289-297.
- [22] **Cheng, C-S., Serizawa, M., Sakata, H., Hirayama, T.**, 1998. Electrical conductivity of Co_3O_4 films prepared by chemical vapor deposition, *Materials Chemistry and Physics*, **53**, 225-230.
- [23] **Restovic, A., Rios, E., Barbato, S., Ortiz, J., Gautier, J. L.**, 2002. Oxygen reduction in alkaline medium at thin $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) spinel films prepared by spray pyrolysis. Effect of oxide cation composition on the reaction kinetics, *J. Electroanal. Chem.*, **522**, 141-151.
- [24] **Rios, E., Chartier, P., Gautier, J. L.**, 1999. Oxygen evolution electrocatalysis in alkaline medium at thin $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) spinel films prepared by spray pyrolysis, *Solid State Sciences*, **1**, 267-277.
- [25] **Donley, H. E.**, 1972. Coated Glass Sheet and Method for Making Same, *United States Patent*, No: 3660061 dated 2.5.1972.

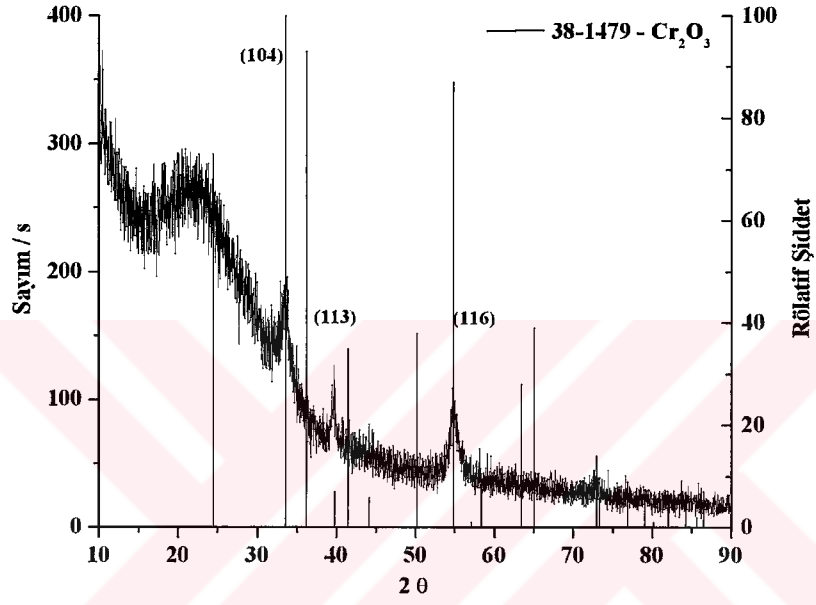
- [26] **Sopko, J. F.**, 1974. Chemical Vapor Deposition of Coatings, *United States Patent*, No: 3850679 dated 26.11.1974.
- [27] **Plumat, E., Posset, R.**, 1978. Process for forming metal oxide coating, *United States Patent*, No: 4129434 dated 12.12.1978.
- [28] **Donley, H. E.**, 1979. Method of Making Coloured Glass Articles, *United States Patent*, No: 3660061 dated 2.5.1972.
- [29] **Vong, S. T. S.**, 1980. Coated Glass Article, *United States Patent*, No: 4217392 dated 12.8.1980.
- [30] **Breining, J. S.** 1980. Organic Additives for Organometallic Compositions, *United States Patent*, No: 4239816 dated 16.12.1980.
- [31] **Meyer, J. H., Guerra, S.**, 1981. Coated Glass Article, *United States Patent*, No: 4294881 dated 13.9.1981.
- [32] **Michelotti, J. E., Ohlberg, S. M.**, 1981. Pyrolytic Deposition of a Cobalt/Tin Oxide Spinel Film, *United States Patent*, No: 4308319 dated 29.12.1981.
- [33] **Wagner, W. E.**, 1982. Deposition of Coatings From Fine Powder Reactants, *United States Patent*, No: 4325988 dated 20.4.1982.
- [34] **Vong, S. T. S.**, 1983. Method for Placing a Metal Oxide Film on a surface of a Heated Glass Substrate, *United States Patent*, No: 4397671 dated 9.8.1983.
- [35] **Donley, H. E.**, 1983. Pyrolytic Coating Reactant for Defect and Durability Control, *United States Patent*, No: 4401474 dated 30.8.1983.
- [36] **Greenberg C. B.**, 1983. Aqueous Chemical Suspension for Pyrolytic Deposition of Metal-Containing Film, *United States Patent*, No: 1988 dated 12.1.1988.
- [37] **Sakata, N., Hyodo, M., Kawahara, H.**, 1982. Optical Properties and Chemical Resistance of Fe-Cr Oxide Films, *J. Non-Cryst. Sol.* , **49**, 429-438.
- [38] **Noguchi, S., Mizuhashi, M.**, 1981. Optical Properties of Cr-Co Oxide Films Obtained by Chemical Spray Deposition : Substrate Temperature Effects, *J. Non-Cryst. Sol.*, **77**, 99-106.
- [39] **Geotti-Bianchini, F., Guglielmi, M., Polato, P., Soraru, G. D.**, 1984. Preparation and Characterization of Fe, Cr, and Co Oxide films on Flat Glass From Gels, *J. Non-Cryst. Sol.*, **63**, 251-259.

- [40] **TS EN 1096-2**, 2002. Cam-Yapılarda Kullanılan-Kaplamalı Cam-Bölüm 2: Sınıf A, Sınıf B ve Sınıf S Kaplamalar İçin Özellikler ve Deney Metotları. *TSE*, Türkiye.
- [41] **ASTM D 1044-99**, 1999. Standart Test Method for Resistance of Transparent Plastics to Surface Abrasion, *ASTM*, USA. [41] **Greenberg, C. B.**, 2001. Thin Films on Glass: The Extraordinary Possibilities, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 26-32.
- [42] **Greenberg, C. B.**, 2001. Thin Films on Glass: The Extraordinary Possibilities, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 26-32.
- [43] **Greenberg, C. B.**, 1993. Enabling Thin Films for Solar Control Transparencies: A Review, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3332-3337.
- [44] **Jergel, M., Conde-Gallardo, A., Garcia, M., Falcony, C., Jergel, M.**, 1997. Metal oxide Co and Co-Fe-Cr films deposited on glass substrates from a metal-organic aerosol atomised by means of ultrasonic excitations, *Thin Solid Films*, **305**, 210-218.
- [45] **Athey, P. R., Tabet, M. F., UrbanIII, F. K.**, 1997. Determining the optical properties of a mixed-metal oxide film, $\text{Co}_{3-x-y}\text{Cr}_x\text{Fe}_y$, with spectroscopic ellipsometry and atomic force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **15**, 998-1006.
- [46] **Nkeng, P., Poillerat, G., Koenig, J. F., Chartier, P., Lefez, B., Lopitiaux, J., Lenglet, M.**, 1995. Characterization of Spinel-Type Cobalt and Nickel Oxide Thin Films by X-Ray Near Grazing Diffraction, Transmission and Reflectance Spectroscopies, Cyclic Volumetry, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1777-1783.
- [47] **Rios, E., Poillerat, G., Koenig, J. F., Gautier, J. L., Chartier, P.**, 1995. Preparation and characterization of thin Co_3O_4 and MnCo_2O_4 films prepared on glass/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ by spray pyrolysis at 150 °C for the oxygen cathode, *Thin Solid Films*, **264**, 18-24.
- [48] **Cullity, B. D.**, 1967. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts-USA.
- [49] **Negishi, N., Takeuchi, K.**, 2000. Preparation of the TiO_2 transparent thin film photocatalyst by a dip-coating process with α -terpineol as the solvent,

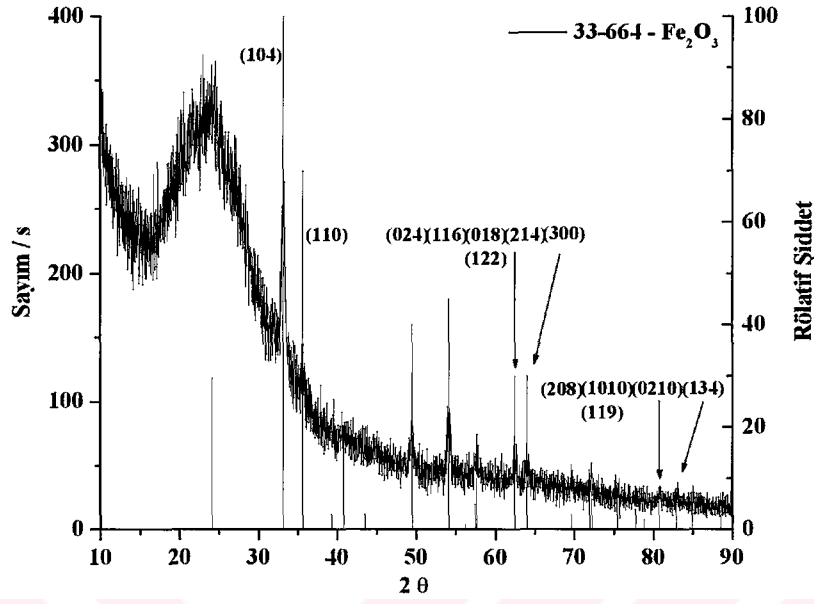
Proceedings of the 3rd International Conference on Coating Glass,
Maastricht, Netherlands, October 29-November 2, 361-370.

- [50] Athey, P. R., UrbanIII, F. K., Tabet, M. F., McGahan, W. A., 1996. Optical properties of cobalt oxide films deposited by spray pyrolysis, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **14**, 685-692.
- [51] Leenaers, A. J. G., Vrakking, J. J. A. M., de Boer, D. K. G., 1997. Glancing incidence X-ray analysis: more than just reflectivity!, *Spectrochimica Acta Part B.*, **52**, 805-812.
- [52] Filies, O., Böling, O., Greuer, K., Lekki, J., Lekka, M., Stachura, Z., Cleff, B., 1999. Surface roughness of thin layers – a comparison of XRR and SFM measurements, *Appl. Surf. Sci.*, **141**, 357-365.
- [53] Weis, H., Müggenburg, T., Grosse, P., Herlitze, L., Friedrich, I., Wuttig, M., 1999. Advanced characterization tools for thin films in low-*E* systems, *Thin Solid Films*, **351**, 184-189.
- [54] Park, C. K., Chang, S. M., Uhm, H. S., Seo, S. H., Park, J. S., 2002. XPS and XRR studies on microstructures and interfaces of DLC films deposited by FCVA method, *Thin Solid Films*, **420-421**, 235-240.
- [55] Logothetidis, S., Panayiotatos, Y., Gravalidis, Patsalas, P., Zoy, A., 2003. X-ray diffuse scattering investigation of thin films, *Mat. Sci. Eng. B*, **InPress** – **Corrected Proof**, 1-5.

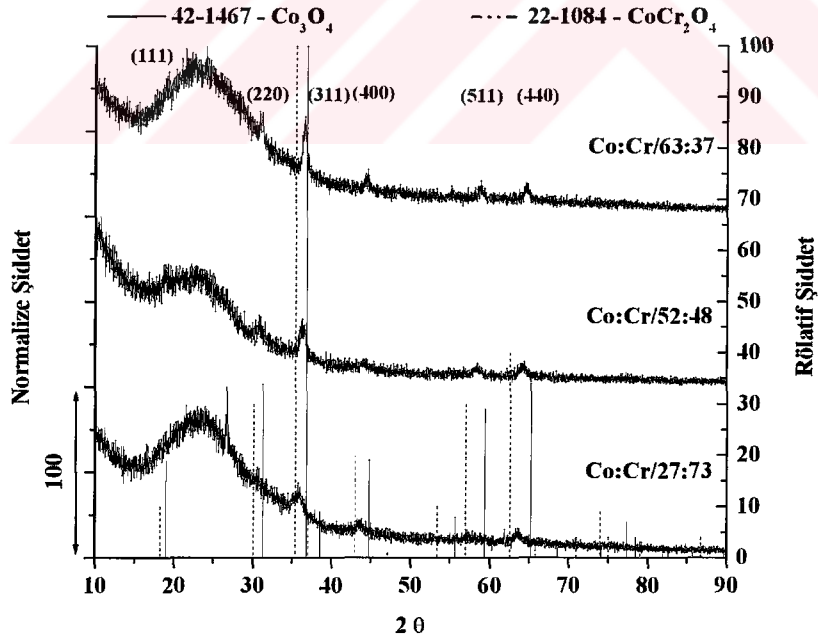
Ekler A : Şekiller



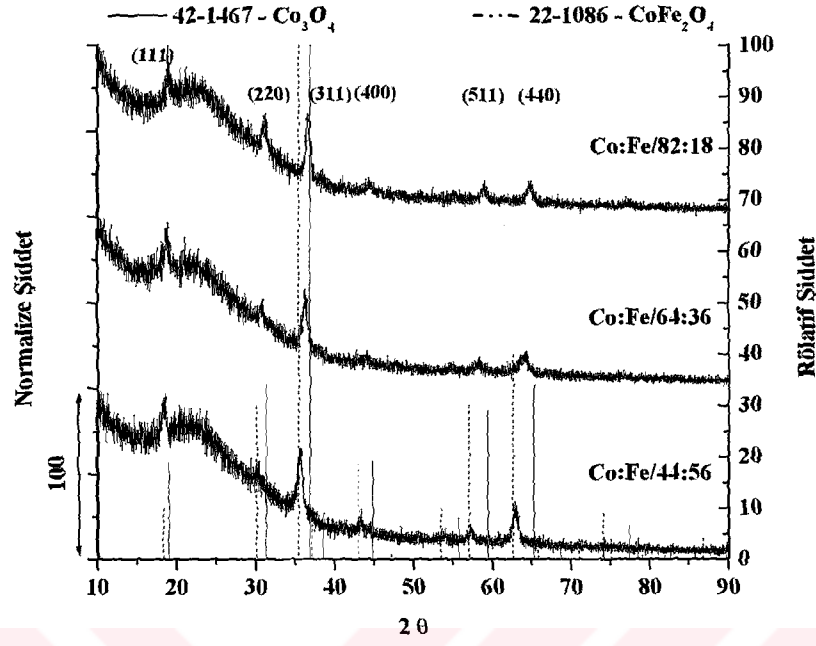
Şekil A.1. 2 numaralı numuneye ait x-ışınları difraksiyon paterni (Numune kompozisyonu Tablo 3.1' de verilmiştir).



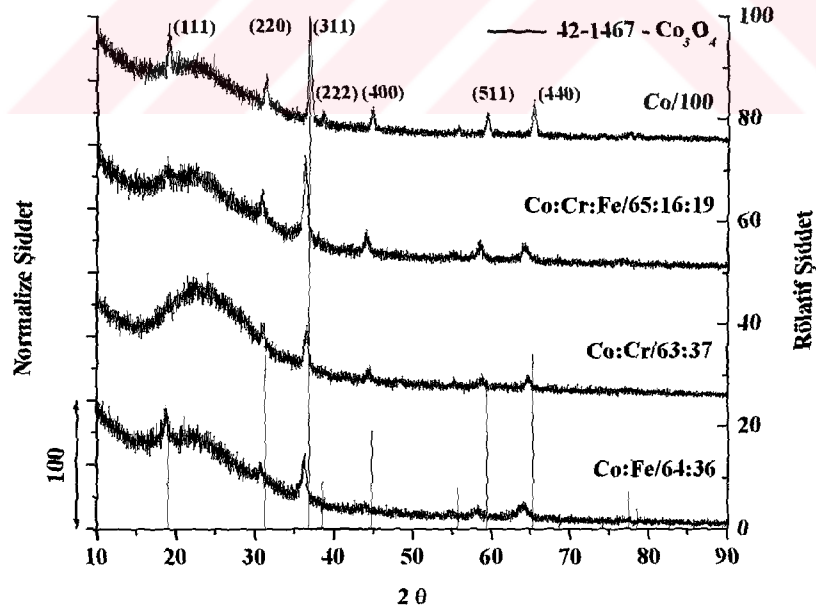
Şekil A.2. 3 numaralı numuneye ait x-ışınları difraksiyon paterni (Numune kompozisyonu Tablo 3.1’ de verilmiştir).



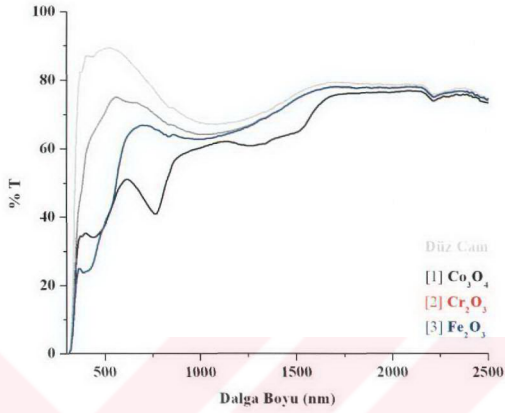
Şekil A.3. Artan krom ilavesi ile x-ışınları difraksiyon paternindeki değişimler. (4, 5, 6 numaralı numuneler).



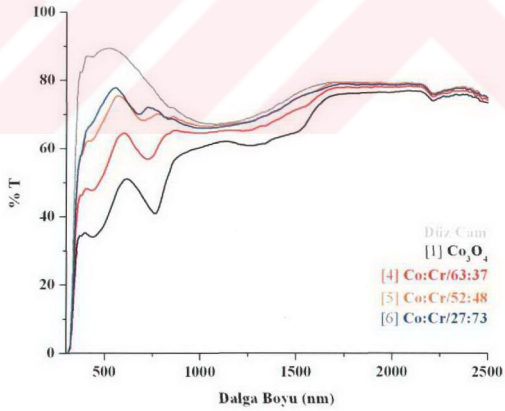
Şekil A.4. Artan demir ilavesi ile x-ışınları difraksiyon paternindeki değişimler. (8, 9, 10 numaralı numuneler).



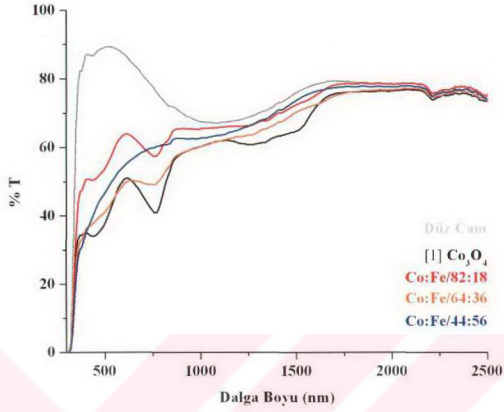
Şekil A.5. Atomik-%63-65 kobalt olan numunelerin x-ışınları difraksiyon paternindeki değişimler. (1, 4, 9, 11 numaralı numuneler).



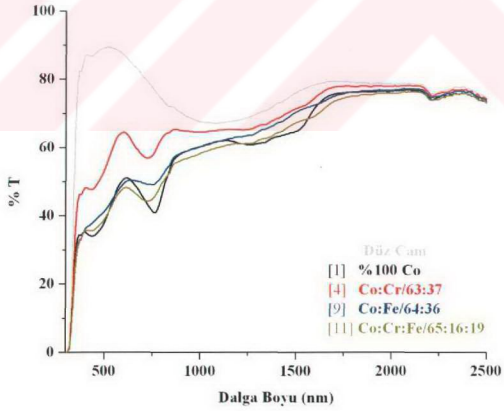
Şekil A.6. 1, 2 ve 3 numaralı numunelere ait %-geçirgenlik - λ eğrileri (Numune kompozisyonları Tablo 3.1' de verilmiştir).



Şekil A.7. Artan krom ilaveleri ile %-geçirgenlik - λ eğrilerindeki değişimler (Numune kompozisyonları Tablo 3.1' de verilmiştir).



Şekil A.8. Artan demir ilaveleri ile %-geçirgenlik - λ eğrilerindeki değişimler (Numune kompozisyonları Tablo 3.1' de verilmiştir).



Şekil A.9. Atomik-%63-65 kobalt olan numunelerin %-geçirgenlik - λ eğrilerindeki değişimler (Numune kompozisyonları Tablo 3.1' de verilmiştir).

Ekler B : Tablolar

Tablo B.1. Sprey piroliz yöntemi ile üretebilen malzemeler, başlangıç malzemeleri, çözücüler ve gerekli taban malzeme sıcaklıkları

Malzeme	Çözelti içeriği	Taban Sıcaklığı (°C)
Oksitler		
SnO ₂	(C ₄ H ₉) ₃ .SnOOCCH ₃ (TBTA), etanol	340-480
	(C ₄ H ₉) ₄ Sn (TBT), etanol	340-480
	(C ₄ H ₉) ₂ .Sn(OOCCH ₃) ₂ (DBTDA), etanol	340-480
	SnCl ₄ , etanol	250-400
	SnCl ₄ , HCl, etanol, demineralize su or bütül asetat	250-350
F : SnO ₂	SnCl ₄ , demineralize su	450
	SnCl ₄ , NH ₄ F, etanol	300
	SnCl ₄ , HF, metanol	350-500
	SnCl ₄ , NH ₄ F, metanol	500
	SnF ₂ , HCl, metanol	300-400
	SnCl ₄ , NH ₄ F, etanol, alcohol	300-480
	SnCl ₄ , NH ₄ F, etanol	200-450
	SnCl ₄ , SnF ₂ , demineralize su	300-500
ZnO	SnCl ₄ , SbCl ₃ , alcohol	420
	Zn(CH ₃ CO ₂), metanol	350-550
	Zn(C ₂ H ₃ O) ₂ , metanol	200-350
	Zn(CH ₃ CO ₂), izopropil alkol, demineralize su	270-400
In : ZnO	Zn(CH ₃ CO ₂), izopropil alkol, asetik asit	252-312
	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ , indium asetilasetonat, asetilasetonat	425-550
	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ , InCl ₃ , HCl, metanol	375-475
	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ , In (CH ₃ CO ₂) ₂ yada In SO ₄ , Ya da In (NO ₃) ₂	400-525
	asetik asit, demineralize su	
Al : ZnO	Zn (CH ₃ CO ₂) ₂ , AlCl ₃ , izopropil alkol, asetik asit	300-500
Li : ZnO	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ , LiCl ₃ , izopropil alkol	300
Tb : ZnO	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ , TbCl ₃ , izopropil alkol, demineralize su	270-400
MgO	MgC ₁₀ H ₁₄ O ₁₄ , isopropanol	300-550

Tablo B.1. devamı

Malzeme	Çözelti içeriği	Taban Sıcaklığı (°C)
	Ti tozu, Con. H ₂ O ₂ (Perokso-Politanik asit)	300-500
TiO ₂	TiCl ₃ , HCl, etil alkool	370
	TiCl ₄ buharı	300-500
	Ti(III)asetilasetonat, etanol	380
	WO ₃ tozu, amonyak, demineralize su	250
WO ₃	WCl ₆ , N,N - dimetil formamit	200-400
	WCl ₆ , N, N - dimetil formamit	420
	W(CO) ₆ buharı	450-600
MoO ₃	MoO ₃ tozu, amonyak, demineralize su	350
NiO	NiCl ₂ , demineralize su	350
	Bi(NO ₃) ₃ , HNO ₃	450
Bi ₂ O ₃	Bi(NO ₃) ₃ , demineralize su	300
	Bi(NO ₃) ₃ , asetik asit	300
Cr ₂ O ₃	Cr(III)asetilasetonat, asetik asit, etanol	450
Tb : Al ₂ O ₃	AlCl ₃ , TbCl ₃ , izopropil alkool, demineralize su	270-450
Fe ₂ O ₃	FeCl ₃ , HCl, demineralize su	500
	FeCl ₃ , demineralize su	450
Sn : Fe ₂ O ₃	FeCl ₃ , SnCl ₄ , HCl, demineralize su	500
Mg : Fe ₂ O ₃	FeCl ₃ , MgCl ₂ , HCl, demineralize su	500
RuO ₂	RuCl ₃ , etanol, demineralize su	190
Metallik spinel oksitler		
	CoCl ₂ , demineralize su	300
	Co(NO ₃) ₂ , demineralize su	350
Co ₃ O ₄	Co(NO ₃) ₂ , demineralize su	400-480
	Co(NO ₃) ₂ , demineralize su	400
	Co(NO ₃) ₂ , HNO ₃ , demineralize su	150
	Co(NO ₃) ₂ , demineralize su	400
NiCo ₂ O ₄	Co(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , demineralize su	350
	Co(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , demineralize su	370
	Co(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , demineralize su	400-480
	Co(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , demineralize su	400
	Co(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , demineralize su	400
Ni _x Co _{3-x} O ₄	Co(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , demineralize su	328±380
FeCo ₂ O ₄	Co(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₂ , demineralize su	350
ZnCo ₂ O ₄	Co(NO ₃) ₂ , Zn(NO ₃) ₂ , demineralize su	350
LiCoO ₂	Li-asetatilasetonat. 2H ₂ O, Co(NO ₃) ₂ , etanol	280±400
MnCo ₂ O ₄	Co(NO ₃) ₂ , Mn(NO ₃) ₂ , HNO ₃	150
KTiOPO ₄	Ti Toz, KOH, H ₂ O ₂	190
	Ortofosforikacid, HNO ₃	
Pb(Zr, Ti)O ₃ (PZT)	Ti(i-C ₃ H ₇ O) ₄ , Zr(n-C ₃ H ₇ O) ₄ , Pb(CH ₃ COO) ₂ , Asetilasetonat, asetik asit, etanol	430±630

Tablo B.1. devamı

Malzeme	Çözelti içeriği	Taban Sıcaklığı (°C)
Kalkojenit İnce Filmler		
İkili		
CdS	CdCl ₂ , (NH ₂ CSNH ₂), demineralize su	300
CdS	CdCl ₂ , (NH ₂ CSNH ₂), demineralize su	300
CdSe	CdCl ₂ , (NH ₂ CSeNH ₂), demineralize su	200±300
CdSe	Cd(NO ₃) ₂ , Se buharı	300 (400±550)
CdTe	CdCl ₂ , TeO ₂ , hidrazin, NH ₄ OH, HCl	330±450
Al : ZnTe	Zn(NO ₃) ₂ , Te buharı, Al (NO ₃) ₃ , demineralize su	160 (570)
Ga : ZnTe	Zn(NO ₃) ₂ , Te buharı, Ga (NO ₃) ₂ ,	160 (570)
In : ZnTe	Zn(NO ₃) ₂ , Te buharı, In (NO ₃) ₂ ,	160 (570)
B : ZnTe	Zn(NO ₃) ₂ , Te buharı, H ₃ BO ₃	160 (570)
P : ZnTe	Zn(NO ₃) ₂ , Te buharı, H ₃ PO ₄	160 (570)
As : ZnTe	Zn(NO ₃) ₂ , Te buharı, As ₂ O ₃	160 (570)
Sb : ZnTe	Zn(NO ₃) ₂ , Te buharı, Sb ₂ O ₃	160 (570)
In ₂ S ₃	InCl ₃ , [CS(NH ₂) ₂], demineralize su	335±375
Bi ₂ S ₃	Bi(NO ₃) ₃ , [CS(NH ₂) ₂], asetik asit, formaldehit	270
Bi ₂ S ₃	Bi(NO ₃) ₃ , Na ₂ S, HNO ₃ , demineralize su	450
BiS ₂	Bi(NO ₃) ₃ , [CS(NH ₂) ₂], demineralize su	320
Sb ₂ S ₃	SbCl ₃ , [CS(NH ₂) ₂], asetik asit,	250
Sb ₂ S ₃	SbCl ₃ , tiyoasetamid, tartaric acid	300
Sb-Se	SbCl ₃ , SeO ₂ , asetik asit, formaldehit	150±250
Sb ₂ S ₃	SbCl ₃ , thioacetamide, ogzalik acid	300
Üçlü		
CuInS ₂	CuCl, InCl ₃ , (CS(NH ₂) ₂), demineralize su	360
CuInSe ₂	CuCl, InCl ₃ , (CSe(NH ₂)), demineralize su	350
Cd _x Zn _{1-x} S	CdCl ₂ , ZnCl ₂ , (H ₂ NCSNH ₂), demineralize su	450
Cd _{0.8} Zn _{0.2} S	CdCl ₂ , ZnCl ₂ , (H ₂ NCSNH ₂), demineralize su	400
In:Cd _{0.8} Zn _{0.2} S	CdCl ₂ , ZnCl ₂ , InCl ₃ , (H ₂ NCSNH ₂), demineralize su	400
CdSb ₂ S ₄	CdCl ₂ , SbCl ₃ , (H ₂ NCSNH ₂), demineralize su	200
K-Sb-S	K.SbO.C ₄ H ₄ O ₆ , (H ₂ NCSNH ₂), demineralize su	125±250
Cd _{0.8} Al _{0.2} S	CdCl ₂ , AlCl ₃ , (H ₂ NCSNH ₂), demineralize su	350
Dörtlü		
Cu ₂ ZnSnS ₄	CuCl, ZnCl ₂ , SnCl ₄ , (CH ₃ NH) ₂ CS, etanol, demineralize su	280±360

Tablo B.1. devamı

Malzeme	Çözelti içeriği	Taban Sıcaklığı (°C)
Süper İletken Oksitler		
Y-Ba ₂ -Cu ₃ -O _{7-x}	Y ₂ (NO ₃) ₂ , Ba(NO ₃) ₂ , Cu(NO ₃) ₂ , gliserol, demineralize su	300
AgNO ₃ :YBa ₂ Cu ₄ O ₈	Y ₂ (NO ₃) ₂ , Ba(NO ₃) ₂ , Cu(NO ₃) ₂ , AgNO ₃ , demineralize su	805
Hg-Ba-Ca-Cu-O	HgCl ₂ , Ba(NO ₃) ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , Cu(NO ₃) ₂ , isopil alkol, [propan-2-ol-C(CH ₃) ₂ CHOH]	350
Hg-Ba ₂ -Ca ₂ -Cu ₃ -O _y	Ba(NO ₃) ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , Cu(NO ₃) ₂ , Hg buharı, demineralize su	100±120
Hg _{1-x} Pb _x Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8-δ}	Ba(NO ₃) ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , Cu(NO ₃) ₂ Hg buharı, Pb buharı, demineralize su	815

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul’ da doğdu. Orta okul ve lise öğrenimini 1990-1997 yılları arasında Burak Bora Anadolu Lisesi’ nde tamamladı. 1997 yılında İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliğini kazandı ve 2001’ de mezun oldu. 2001 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilimdalı altındaki, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği yüksek lisans programına başladı. Halen aynı programda tez aşamasında öğrenime devam etmektedir.

