



**T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TiO₂ İNCE FİLMLERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL
VE TRIBOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Seray ÖZKAN

**Danışman
Doç. Dr. Ercüment YÜZÜAK**

**RİZE
2022**

KABUL VE ONAY

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında, Doç. Dr.ERCÜMENT YÜZÜAK danışmanlığında, Seray ÖZKAN tarafından hazırlanan *TiO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Triboelektrik Özelliklerinin İncelenmesi* adlı bu tez çalışması, 09/08/2022 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı	İmza
Başkan	:	
Üye	:	
Üye	:	

ETİK BEYAN

Enerji Sistemleri Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programından mezun olmak üzere teslim ettiğim “TiO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Triboelektrik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tezim, bilim ve araştırma etiği prensiplerine riayet edilerek tarafımdan yazılmıştır.

Tez çalışmamda, başka kaynaklardan aktarılan bütün bilgi ve alıntılar, Enstitünüz Tez Yazım Kılavuzuna uygun olarak açıkça gösterilmiştir. Kaynağı gösterilenler dışında kalan bütün bilgiler uygun araştırma yöntemi kullanılarak tarafımdan edinilmiş ve esere bu şekilde yansıtılmıştır. Şahsıma ait olmayan hiçbir bilgi, kasıt veya kusurlar, şahsıma aitmiş gibi gösterilmemiştir. İnternet kaynakları dâhil, sahibine/kaynağına atıf yapılmaksızın hiçbir bilgi kullanılmamıştır. Aksinin ortaya çıkması halinde doğacak bütün hukuki, idari, akademik ve etik sorumluluk tarafıma ait olacaktır. Eserin tesliminden sonra herhangi bir zamanda, bilim etiğine aykırılık tespit edilmesi ve / veya eserimle ilgili intihal veya intihal şeklinde anlaşılabilecek bir durumun ortaya çıkması halinde; Üniversiteniz ve eğitim kadronuzun hiçbir şekilde sorumlu tutulmayacağını hür irademle kabul, beyan ve taahhüt ederim.

09/08/2022

Seray ÖZKAN

ÖN SÖZ

Enerji üretmek için çevredeki enerjiyi toplamak, artmaya devam edecek olan enerji ihtiyacının karşılanması için farklı bir yaklaşımdır. Mekanik enerji, çevremizde en çok bulunan enerji kaynağıdır ve bu kapsamda birçok mekanizma geliştirilmiştir. Triboelektrik mekanizması, yüksek çıkış gücü, düşük maliyet, kolay üretim ve daha geniş malzeme seçimi ile diğer mekanizmalardan ayrılmaktadır. Bu çalışmada triboelektrik nanogeneratörlerin ince film üzerine farklı parametrelerde üretilmesi ve ölçüm sonuçları yer almaktadır.

Tez çalışmam süresince, bana olan güvenini kaybetmeden, araştırmalarımın her aşamasında öneri ve yardımlarını esirgemeyen, değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Ercüment YÜZÜAK'a;

Birlikte çalışmaktan son derece büyük zevk aldığım, görüş ve deneyimleriyle bana yeni ufuklar açan, hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Gizem DURAK YÜZÜAK'a;

Fonksiyonel Malzemeler Araştırma Grubumuzdan arkadaşlarım; Remziye ALTUNTAŞ'a, Cansu KARAGÖZ'e, Mehmet ÇETİN'e, ve Emre ÖZEKİNCİ'ye verdikleri destek için teşekkür ederim.

Bu çalışma, 119M972 proje numarası ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

Yüksek lisans eğitimi konusunda beni cesaretlendiren sevgili anneme teşekkürü borç bilirim.

Seray ÖZKAN

2022/RİZE

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	I
ETİK BEYAN.....	II
ÖN SÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VI
ABSTRACT.....	VII
KISALTMALAR.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	X
ŞEKİLLER LİSTESİ	XI
GİRİŞ	1
1. YARIİLETKEN MALZEMELER	3
1.1. İçsel ve Dışsal Yarı İletkenler	5
1.2. Band Diyagramları	7
1.3. Doğrudan ve Dolaylı Band Aralığı	9
1.4. Katkılama ve Taşıyıcı Yoğunlukları	10
1.4.1. n-tipi Yarıiletken	10
1.4.2. p-tipi Yarıiletken	11
1.5. Titanyum Dioksit (TiO ₂)	13
1.6. Mekanik Enerji.....	16
1.6.1. Mekanik Enerji Üreten Mekanizmalar	17
1.7. Elektrik Enerjisinin Gelişimi.....	23
1.7.1. Alternatif Akım ve Doğru Akım	24
1.7.2. Elektronik Sabit Akımın Enerji Talebi.....	24
2. TRIBOELEKTRİK NANOJENERATÖR (TENJ) TEMELİ.....	25
2.1. Triboelektrifikasyonun Temel Fiziği	26
2.2. Triboelektrik Serisi.....	28
2.3. Triboelektrik Nanogeneratör (TENJ).....	30
2.4. TENJ'nin Çalışma Modları	33
2.4.1. Dikey Temas Ayırma Modu	34
2.4.2. Yanal Kayma Modu	37
2.4.3. Tek Elektrot Modu	39

2.4.4. Serbest Triboelektrik Katman Modu	40
2.5. TENJ'lerin Standardizasyonu İçin Performans Değeri (FOM)	42
3. MATERYAL METOT	44
3.1. Manyetik Alan Sıçratma Metodu	44
3.2. İnce Filmlere Isıl İşlem Uygulanması	52
3.3. X-ışını Kırınım Metresi (XRD).....	52
3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	58
3.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	59
3.6. Elektriksel Direnç ve Zaman Ölçümleri	62
3.7. Triboelektrik Ölçüm Sistemi.....	63
3.8. Bulgular.....	66
3.8.1. Manyetik Alanda Sıçratma Sisteminde Kullanılan Hedef Malzemesi Bulguları	66
3.8.2. İnce Filmlerin XRR ve SEM Sonuçları	69
3.8.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu Bulguları	73
3.8.4. Elektriksel Bulgular	74
3.8.5. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	86
3.8.6. Triboelektrik Bulgular	89
3.8.7. Si/TiO ₂ -PET/ITO Prototip Ölçüm Bulguları.....	94
4. SONUÇ.....	103
KAYNAKÇA.....	106

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ana Bilim Dalı : Enerji Sistemleri Mühendisliği

Tez Türü : Yüksek Lisans

Danışman : Doç. Dr. Ercüment YÜZÜAK

Hazırlayan : Seray ÖZKAN

Yıl : 2022

Sayfa Sayısı : 126

ÖZET

TiO₂ İNCE FİLMLERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE TRIBOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mikro veya nanosistemlerin büyümesi ve onları otonom hale getirme ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır. Bu artışla oluşan enerji ihtiyacını karşılamak için birçok çalışma yapılmaktadır. Özellikle elektrostatik mekanik enerji toplayıcılar (E-MET), nesnelerin internet (IOT) ve giyilebilir cihazlar için umut verici çözüm olarak kabul edilmektedir. Elektrostatik mekanik enerji toplayıcılar (E-MET) ailesine ait triboelektrik nanojeneratör (TENJ) olarak adlandırılan triboelektrik tabanlı elektret jeneratörü, uygulama alanı olarak orijinal enerji toplama cihazının çok ötesinde olup, kendi kendine çalışan nanosistemler, kendi kendine çalışan elektrokimya, insan-makine etkileşimi gibi çeşitli alanlara yayılmıştır. TENJ'lerin temel çalışma mekanizması, mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi sırasında temaslı elektrifikasyon ve elektrostatik indüksiyonun birleştirilmesini içermektedir. TENJ'ler düşük maliyet, çeşitli yapı, istikrarlı çıktı ve yüksek enerji dönüşüm verimliliği avantajlarına ek olarak, çevre dostu, geniş uygulama aralığı özellikleriyle de karakterize edilebilmektedir. Bu tez çalışmasında manyetik alan sıçratma yöntemiyle Si-altaş üzerine TiO₂ ince filmler; sıçratma gücü (50 W, 75 W ve 100 W), sıçratma basıncı (5 mTorr, 8 mTorr, 10 mTorr, 12 mTorr, 15 mTorr), kısmi O₂ basıncı (%5, %10, %15) ve kalınlık (5 nm, 10 nm, 25 nm, 50 nm, 75 nm ve 100 nm) parametreleri kullanılarak büyütülmüştür. En iyi triboelektrik malzeme performansını, 75 W gücünde, 10mTorr basıncında, %10 O₂ kısmi basıncı altında 900 °C tavllanmış 100 nm kalınlıktaki TiO₂ ince film göstermiştir.

Bu tez çalışması ile son zamanlarda TENJ'ler için aktif katmanlar ve çalışma mekanizmalarını aydınlatmak için cihaz konfigürasyonları olarak yeni materyaller geliştirmeye yoluyla TiO₂ yarıiletken malzemeye odaklanılmıştır. Temas ayırma moduyla verimli bir şekilde toplanması için TENJ'ler için pozitif tip bir sürtünme katmanı olarak bir polietilen tereftalat/indiyum kalay oksit (PET/ITO) filmi kullanmıştır. Farklı üretim parametreleri ile elde edilen TiO₂ tabanlı temas ayırma kipte çalışan TENJ' den, mükemmel mekanik stabiliteye ve en yüksek tepe güç yoğunluğuna (27 $\mu\text{W m}^{-2}$) sahip 55 V'luk bir çıkış voltajı elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Triboelektrik, triboelektrik nanojeneratör, ince film, TiO₂

Recep Tayyip Erdogan University Institute of Graduate Studies

Department : Energy Systems Engineering

Thesis Type : Master

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK

Author : Seray ÖZKAN

Year : 2022

Pages : 126

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRICAL AND TRIBOELECTRIC PROPERTIES OF TiO₂ THIN FILMS

The growth of micro or nanosystems and the need to make them autonomous are increasing day by day. Many studies are being carried out to solve the energy needs resulting from this increase. It is considered a promising solution, especially for electrostatic mechanical energy harvesters (E-MET), the internet of things (IoT), and wearable devices. The triboelectric based electret generator (TENJ), which belongs to the electrostatic mechanical energy harvesters (E-MET) family, is far beyond the original energy harvesting device in terms of application, and it has various fields such as self-powered nanosystems, self-operated electrochemistry, and human-machine interaction. The basic working mechanism of TENJs involves combining contact electrification and electrostatic induction while converting mechanical energy into electrical energy. In addition to the advantages of low cost, diverse construction, stable output, and high energy conversion efficiency, TENJs can also be characterized by environmental friendliness and a wide application range. This thesis is including that, TiO₂ growth on Si-substrate by the magnetron sputtering method was investigated with varying sputtering power (50 W, 75 W, and 100 W), sputtering pressure (5 mTorr, 8 mTorr, 10 mTorr, 12 mTorr, 15 mTorr), partial pressure of O₂ (%5, %10, %15) and thickness (5 nm, 10 nm, 25 nm, 50 nm, 75 nm, and 100 nm) parameters. The best triboelectric material performance was demonstrated by a 100 nm thick TiO₂ thin film annealed at 900 °C under a partial pressure of %10 O₂ at 75 W power and 10 mTorr pressure.

This thesis has recently focused on the TiO₂ semiconductor material by developing new materials for TENJs as active layers and device configurations to elucidate their working mechanisms. It used a polyethylene terephthalate/indium tin oxide (PET/ITO) film as a positive-type friction layer for the TENJs for efficient collection by the contact separation mode. The TENJ operating in the TiO₂ based contact separation mode, obtained with different production parameters, has an output voltage of 55 V with excellent mechanical stability and the highest peak power density (27 $\mu\text{W m}^{-2}$).

Keywords: Triboelectric, triboelectric nanogenerator, thin film, TiO₂

KISALTMALAR

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
A_{hkl}	: Soğurma sayısı
B	: Manyetik alan
C_s	: Metal-metal ayırma mesafesine dayalı zamanı
CS	: Dikey temas-ayırma modu
CE	: Temas elektrifikasyonu
D	: Parçacık boyutları
$d\Phi$	: Manyetik akıdaki değişim
E_g	: Yarıiletkenin bant aralığı enerjisi
E_v	: Valans bandının enerji seviyesi
E_c	: İletim bandının enerji seviyesi
ESD	: Elektrostatik boşalma
FT	: Bağımsız triboelektrik tabaka
FOM	: TENJ'lerin standardizasyonu için performans değeri
F_{hkl}	: Bragg yansıması için yapı faktörü
hkl	: Miller indisleri
ITO	: İndiyum kalay oksit
k	: Dalga vektörü
K_B	: Boltzmann sabiti
LS	: Yanal kayma modu
L_{hkl}	: Lorentz katsayısı
MFP	: Ortalama serbest yol
m_e^*	: Elektronun etkin kütlesi
m_h^*	: Boşluğun etkin kütlesi
N_d^+	: İyonize vericilerin konsantrasyonu
N_d^-	: İyonize alıcıların konsantrasyonu
Nm	: Nanometre
PET	: Polietilen tereftalat
P_{hkl}	: Kutuplanma katsayısı
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
PVDF	: Poliviniliden florür
S	: Skala faktörü
SE	: Tek elektrot modu
TENJ	: Triboelektrik nanojeneratör
TE	: Triboelektrifikasyon
T	: Mutlak sıcaklık
V	: İndüklenen gerilim
XRD	: X-Işını Kırınım yöntemi
y_i^b	: Taban sayımı
Q	: Yük miktarı
ρ	: Özdirenç
q	: Elektronik yükün mutlak değeri
ϕ	: İş fonksiyonu
μm	: Mikrometre

Φ : Yansima profil fonksiyonu



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin öz dirençleri iletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin öz dirençleri	4
Tablo 2. TiO_2 fazları ve birim hücre parametreleri	14
Tablo 3. İnsan hareketleri ve mekanik güç değerleri	16
Tablo 4. Triboelektrik Serisi	29
Tablo 5. TiO_2 alaşım hedefinin Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen kristal yapı bilgileri	67
Tablo 6. TiO_2 ince filmlerin kalınlığa bağlı olarak değişen farklı büyütmelemlerde ki taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları	67
Tablo 7. TENJ'lerin çalışma modu, uygulama alanı, güç çıkışı ve açık devre gerilimlerinin karşılaştırılması	100

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Elektriksel özelliklerine göre yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemeler	4
Şekil 2. İletken, yarıiletken ve yalıtkan materyaller için enerji band diyagramı	8
Şekil 3. A) Doğrudan ve b) dolaylı band aralıkları.....	10
Şekil 4. n-tipi a) yarıiletkenin oluşumu ve b) enerji band diyagramı	11
Şekil 5. p-tipi a) yarıiletkenin oluşumu ve b) enerji band diyagramı	12
Şekil 6. TiO_2 kristal yapıları ve basit hücre görseli	14
Şekil 7. Piezoelektrik, moleküler bir model kullanılarak açıklanmıştır. a) Herhangi bir dış kuvvet olmadan kesintisiz bir halde bulunan bir molekül. b) Uygulanan harici bir kuvvet F_k nedeniyle molekül polarize olur. c) Harici bir kuvvet uygulandığında polariz	18
Şekil 8. a) Ayakkabı bazlı enerji toplama cihazının şematik gösterimi b) Cihazın prototip fotoğrafı.....	18
Şekil 9. PET substrat üzerinde zno film bazlı piezoelektrik nanogeneratörün şematik diyagramı	19
Şekil 10. Süper esnek piezoelektrik	19
Şekil 11. Düzlemsel hareket için serpantin yayları kullanan düz enerji toplama makinesi	21
Şekil 12. Protez uzuvlardaki uygulamalar için insan yürüyüşü sırasında enerji toplamak için biyomekanik enerji hasat makinesi	22
Şekil 13. A-f Elektrostatik enerji hasat makineleri için kullanılan çeşitli konfigürasyonlar. Oklar, sabit ve hareketli parça arasındaki bağıl hareket yönünü gösterir	22
Şekil 14. CYTOP elektret kullanan titreşimli enerji hasat makinesi	23
Şekil 15. Paralel plakalı kapasitör modeli	33
Şekil 16. TENJ çalışma modlarının şemaları. (a) Temas ayırma modu. (b) Kayan mod. (c) Tek elektrot modu. (d) Serbest triboelektrik katman modu	34
Şekil 17. Temas ayırma modunun çalışma mekanizması (a) Dış kuvvetin iki yalıtkanı temas ettirdiği ve yüzeylerde triboelektrik yük oluşumuna neden olduğu presleme adımı. (b) Serbest bırakma adımı elektrotlar arasında indüklenen elektron akışına yol	

açar. (c) Dış kuvvet tarafından yeniden bastırma, potansiyel fark varyasyonu nedeniyle elektron geri akışına yol açar. (d) Elektron akışının dengeye ulaştığı yakın temas aşaması.....	35
Şekil 18. Bir kontak modlu TENJ'in temel yapısı ve modeli: (a) dielektrikten dielektriğe kontak modu TENJ; (b) iletken den dielektrik temas modu TENJ	36
Şekil 19. Kayar modun çalışma mekanizması (a) Dış kuvvet yoluyla yanal kayma, indüklenmiş elektron akışını başlatır. (b) Yalıtkanların tamamen ayrılması, elektron akışı doygunluğu ile sonuçlanır. (c) Geriye doğru kayma, elektrostatik potansiyel düşüşünü dengelemek için elektron geri akışı sağlar. (d) Elektrostatik potansiyel farkının sıfır olduğu tam temas adımı.....	37
Şekil 20. Bir yanal kayma TENJ'nin teorik modeli(a) dielektrikten dielektriğe kayan mod TENJ; (b) iletken den dielektriğe kayan mod TENJ	38
Şekil 21. Tek elektrot modunun çalışma mekanizması	40
Şekil 22. (a) Dielektrik CFTENJ, (b) dielektrik SFTENJ ve (c) dielektrik-dielektrik temas modu SETENJ'nin tipik modelleri	41
Şekil 23. MFP'nin basınçla değişimi.....	46
Şekil 24. Manyetik alan sıçratma yönteminin çalışma mekanizması	47
Şekil 25. Düzlemsel manyetik alan sıçratma mekanizması.....	48
Şekil 26. a) Manyetik alan sıçratma cihazı ve b) ısıl işlemin gerçekleştiği örnek tutucusu deney düzeneği.....	51
Şekil 27. a) Bragg yasasının şematik gösterimi ve b) çalışmada kullanılan X-ışını kırınım metresinin resmi.....	53
Şekil 28. Ölçülen ve hesaplanan X-ışını reflektometre desenleri, ana grafiğin içinde grafik ise 0,6 ile 2,2° arasına yakınlaşarak gösterimi	57
Şekil 29. Bu çalışmada kullanılan JEOL 6510 model SEM ve b) FEI Quanta 200 Alan Emisyonlu SEM.....	59
Şekil 30. a)Atomik kuvvet mikroskobu çalışma görseli ve b) kullanılan AFM cihazı	61
Şekil 31. Zamana bağlı elektriksel ölçümlerin gerçekleştiği cihaz ve I-V ölçümlerinde kullanılan cihaz.....	62

Şekil 32. a) Raylı linner motor, reciprokan hareket sağlayıcı ve yatay - dikey deney düzenekleri, b) TENJ'in çıkış akımını düzgün ölçebilmek için tasarlanan düşük gürültülü akım preamplifikatörü c) Elde edilen zamana bağlı gerilim grafiği	65
Şekil 33. Manyetik alan sıçratma yönteminde kullanılan tio ₂ hedef malzemesi.....	66
Şekil 34. TiO ₂ alaşım hedefin X-ışını kırınım deseni ve arıtım sonucu	66
Şekil 35. TiO ₂ kristal yapısı (ICSD #16636)	67
Şekil 36. a) Haritalandırma sonucun Ti ve O ₂ dağılımını veren SEM görüntüsü ve b) ağırlıkça kompozisyonunun tanımlandığı EDX spektrumu, c) 1 µm ve d) 10 µm büyütme ile elde edilen elektron mikroskobu görüntüleri	68
Şekil 37. TiO ₂ ince filmin XRR deseni ve uyum sonucu	69
Şekil 38. Isıl işlem öncesi tanecik boyutu grafikleri.....	72
Şekil 39. Isıl işlem sonrası parçacık boyutu grafikleri.....	73
Şekil 40. 100 nm ince film için AFM görüntüleri a) ısıl işlem öncesi, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C	74
Şekil 41. 100 nm ince film için pürüzlülük ve 3B grafikleri a) ısıl işlem öncesi, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C	75
Şekil 42. Sıçratma gücüne göre voltaj-zaman grafiği.....	76
Şekil 43. Sıçratma basıncına göre voltaj-zaman grafiği	77
Şekil 44. Kısmi O ₂ değerlerine göre voltaj-zaman grafiği.....	77
Şekil 45. Farklı kalınlık değerlerine göre voltaj-zaman grafiği.....	78
Şekil 46. Isıl işlem görmüş ince filmlerin voltaj-zaman grafiği	78
Şekil 47. Sıçratma basıncına göre akım-zaman grafiği	79
Şekil 48. Kısmi değişken O ₂ oranlarına göre akım-zaman grafiği	80
Şekil 49. İnce film kalınlıklarına göre akım-zaman grafiği.....	80
Şekil 50. İnce film kalınlıklarının farklı sıcaklıklara göre akım-zaman grafiği	81
Şekil 51. Sıçratma gücüne göre I-V grafiği	82
Şekil 52. Sıçratma basıncına göre I-V grafiği.....	83
Şekil 53. Kısmi değişken O ₂ değerlerine göre I-V grafiği.....	84
Şekil 54. Farklı kalınlıklarda üretilen ince filmlerin I-V değerleri.....	85
Şekil 55. Farklı sıcaklıklar ısıl işlem görmüş ince filmlerin I-V grafiği.....	86
Şekil 56. Sıçratma gücüne göre X-ışını desenleri.....	87

Şekil 57. Sıçratma basıncına göre X-ışını desenleri	87
Şekil 58. Kısmi O ₂ değerlerine göre X-ışını deseni.....	88
Şekil 59. Isıl işlem görmüş ince filmlerin X-ışını deseni	88
Şekil 60. 100 nm kısa devre akımı-zaman grafiği	89
Şekil 61. 500 °C ısıtıl işlem sonrası kısa devre akımı-zaman grafiği	90
Şekil 62. 700 °C ısıtıl işlem sonrası kısa devre akımı-zaman grafiği	90
Şekil 63. 900 °C ısıtıl işlem sonrası kısa devre akımı-zaman grafiği	91
Şekil 64. 100 nm açık devre voltajı-zaman grafiği	92
Şekil 65. 500 °C ısıtıl işlem sonrası açık devre voltajı -zaman grafiği	92
Şekil 66. 700 °C ısıtıl işlem sonrası açık devre voltajı -zaman grafiği	93
Şekil 67. 900 °C ısıtıl işlem sonrası açık devre voltajı -zaman grafiği	94
Şekil 68. TiO ₂ -ITO/PET prototip triboelektrik nanojeneratörün değişen yük direncine bağlı çıkış gücü eğrisi	95
Şekil 69. TiO ₂ -ITO/PET prototip triboelektrik nanojeneratörün zamana bağlı yük eğrisi.....	96
Şekil 70. TiO ₂ -ITO/PET triboelektrik nanojeneratörün farklı frekanslardaki zamana bağlı kısa devre akımı grafiği	98
Şekil 71. TiO ₂ -ITO/PET triboelektrik nanojeneratörün çıkış gücü değerleri	99
Şekil 72. (a) Polietilen tereftalat PET/indiyum kalay oksit (ITO) ile temas halinde yarıiletken tabaka (TiO ₂)/Si(100) içeren temas ayırma modu TENJ'nin şeması ve (b) proje çalışmasında kullanılan Faraday kafesi içinde tribo-ölçüm istasyonu	104

GİRİŞ

Dünyanın enerji sorununa çözüm üretebilmek için bilim adamları yıllardır yaptıkları farklı araştırmalarla yeni enerji türlerinin keşfi üzerine çalışmaktadırlar. Son 15 yıl içerisinde nanoteknolojinin hızla hayatımıza girmesi ile aygıtların küçülmesi enerji sorununu ortadan kaldırmamakla beraber, bu aygıtları uzun süre kullanmamızı sağlayacak olan güç ihtiyaçları da eksilmeden devam etmektedir. Ancak bilinen fiziksel ve kimyasal yaklaşımlar doğrultusunda geleneksel yöntemlerle bu sürekliliğini sağlamak mümkün değildir. Bu nedenle farklı enerji türlerini değerlendirebilecek yeni yaklaşımlar kullanarak elektrik enerjisi elde etmek, günümüz yenilenebilir ve temiz enerji sorunlarının başında yer almaktadır. Bu nedenle alternatif enerji türlerinden verimli şekilde yararlanabilecek yeni teknolojilerin ve bu teknolojiler içerisinde kullanılacak olan malzemelerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalara hız verilmiştir.

Son yıllarda yapılan çalışmaların başında, triboelektrik etki (TEE) prensibine dayalı atık enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülebileceği, göreceli olarak kolay ve ucuz sistemlerin geliştirilmesi gelmektedir. TEE, bir çeşit temaslı elektriklenme olarak adlandırılan, uygun malzemelerin sürtünme yolu ile elektriksel olarak yüklenmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Ucuz, basit ve etkin yaklaşım çerçevesinde sürtünme ile yüklenme sürecini kullanarak mekanik enerjinin elektriksel güce dönüştürülerek küçük elektronik cihazların çalıştırılabilmesine olanak sağlamaktadır. İki yüzey arasında sürtünmeyle oluşan mekanik deformasyon ile nano boyuttaki yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak iki yüzeyde eşit fakat zıt işaretli yükler üretilmektedir. Zıt işaretli bu yükler birbirinden uzaklaştırıldığında metal elektrotlar üzerinden bir elektron akışı meydana gelmektedir. Bu elektron akışı anlık potansiyel değişimine bağlı olarak bir güç üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu etkinin büyüklüğünü arttırmak için yüzey yük yoğunluğunu arttırmak gerekmektedir. Bu da etkili temas yüzeyi alanı, mikro ve nano yapı koşulları değiştirilerek yapılabilir. Özellikle, şu zamana kadar yapılan birçok çalışmada triboelektrik etki gösteren katmanlarda polimer yüzeyleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Ancak polimer yapılar üretilmesi kolay olmasına rağmen uzun süreli kullanımda kolayca deforme olduklarından dolayı istenilen performansı sağlayamamaktadır. Bu soruna çözüm olarak, uzun süreli performansı sağlamak ve polimerlerden daha hızlı elektron kaybetme özelliği olan

yarıiletkenlerin kullanılması verimliliği arttıracak en önemli parametredir. Yarıiletken teknolojilerinde sıkça kullanım alanına sahip olan titanyum dioksit (TiO_2), n-tipinde olup geniş ve indirek yasak bant aralığına sahiptir. Son yıllarda, dalga boyu spektrumunun çok geniş bir bölgesinde yüksek bir geçirgenlik değerine sahip olduğu için araştırmalarda büyük önem arz etmiştir. Bundan dolayı son yıllardaki araştırmalarda büyük önem kazanmıştır. Büyütme koşullarına bağlı olarak farklı fazları bulunmaktadır. Oksijen ortamında yapılan büyütme ile üretilen TiO_2 ince filmlerin 280 °C alttaş sıcaklığı uygulandığında dielektrik özelliği en yüksek olan tetragonal fazda kristallendiği bilinmektedir. Triboelektrik katman olarak ise; elektron ilgisi SnO_2 ve ZnO kadar yüksek olmasa da (1,59 eV) enerji bant aralığı 3,2 eV olduğu için triboelektriklenme katmanı olarak tercih edilmektedir (Mohammadpour).

Önerilen tez çalışmasında triboelektrik katman olarak TiO_2 sürtünme yüzeylerinde kullanılacak yarıiletken malzeme olarak seçilmiştir. Manyetik alanda sıçratma sistemi kullanılarak Si-alttaş üzerine büyütülen ince filmler, değişen büyütme parametrelerine göre değişen yapısal, elektriksel ve triboelektrik etki özellikleri incelenmiştir. Üretilen triboelektrik sürtünme katmanının yapısal özellikleri XRD-SEM-AFM, elektriksel özellikleri de direnç ölçüm sistemi-zaman ölçüm sistemi kullanılarak elde edilen veriler sunulmuştur. Triboelektrik etki özellikleri de zamana bağlı gerilim ve akım ölçümleriyle belirlenmiştir.

1. YARIİLETKEN MALZEMELER

Gelişen teknolojinin temelini oluşturan malzemeler, yarıiletkenlerdir. Yarıiletkenler, teknolojik cihazlarda ana bileşen olan; diyot, güneş pilleri, transistör ve FET gibi elektronik devre elemanlarında kullanılmaktadır. Katıların önemli bir kısmını oluşturmakla birlikte yarıiletken tarihi, E. Becquerel ve Faraday'a kadar uzanmaktadır. E. Becquerel 1835 yılında aynı elektrolitik sıvı içerisinde bırakılmış iki elektroddan birinin üzerine ışık düşürerek, bu elektrotlar arasında potansiyel farkının oluştuğu sonucuna varmıştır. 1915 yılında galen dedektörler kullanılmaya başlanmış ve Schottky 1923 yılında kuru redresörlerin teorisini yayınlamasıyla yarıiletkenlerin incelenmesine dair ilk adım atılmıştır (Schottky, 1923).

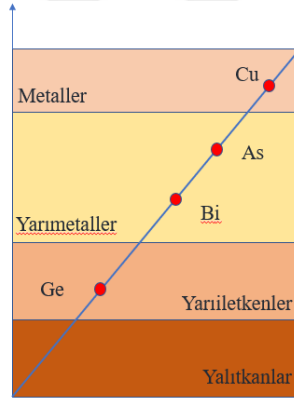
Metallerden yalıtkanlara uzanan geniş bir alana hitap eden yarıiletkenlerin özdirençleri oda sıcaklığında 10^{-2} - $10^9 \Omega\text{-cm}$ arasında yer almaktadır. Bu değer, iyi iletkenler olarak adlandırılan $10^{-10} \Omega\text{-cm}$ değeriyle, yalıtkanlar olarak bilinen $10^{22} \Omega\text{-cm}$ değeri arasındadır. Sıcaklık, bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini direkt etkilemektedir. Sıcaklık yükseldiğinde özdirençin küçülmesi en ayırt edici özelliğidir. Bu özellik; metallerdeki özdirenç esas olarak foton saçılmasından gelen, durumdan tamamıyla farklıdır. Yarıiletkenlerdeki yabancı madde konsantrasyonu arttıkça, özdirenç küçülmekte, metallerde ise yarıiletkenlerin aksine, saflık arttıkça özdirençte küçülme görülmektedir (Dikici, 2012). Bu durum yarıiletkenlerin iletkenler üzerinde ayırt edici en önemli özellik olmakla birlikte yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında yani $T = 0 \text{ K}$ 'de iyi bir yalıtkandır. Oda sıcaklığında iletkenlerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların özdirençleri Tablo 1'deki gibi verilirken Şekil 1'de maddelerin elektriksel özellikleri verilmiştir.

Yeryüzünde, 109 element ve her elementin özelliklerini belirleyen en küçük yapıtaşı olan atomlar bulunmaktadır. Bilinen bütün elementlerin atomik yapıları birbirinden farklıdır ve atomların birleşmesi ile elementler meydana gelmektedir. Klasik Bohr modeline göre atom, elektron, proton ve nötron olmak üzere üç temel parçacıktan oluşmaktadır. Nötron ve protonlar merkezdeki çekirdekte bulunur.

Tablo 1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin özdirençleri İletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin özdirençleri

	$\rho_{iletken}$	$10^{-10} \Omega\text{-cm}$
Özdirenç (ρ)	$\rho_{yarı iletken}$	$10^{-2} - 10^9 \Omega\text{-cm}$
	$\rho_{yalıtkan}$	$10^{22} \Omega\text{-cm}$

Çekirdek artı ve elektronlar negatif yükü çekirdeğin etrafında sabit bir yörüngede dolaşır. Atomik yapı, malzemenin elektrik enerjisine karşı hassasiyetini belirler. Genel bir atomik yapı; merkezde bir çekirdek ve çekirdeği çevreleyen yörüngelerden oluşmaktadır. Materyalin iletken veya yalıtkan olmasında atomik yörüngede bulunan elektron sayısı etki etmektedir.



Şekil 1. Elektriksel özelliklerine göre yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemeler

Elektronlar çekirdekten uzak konumda yer alır ve çekirdekten ayrılma eğilimindedir. Elektron negatif yüklü, çekirdek pozitif yüklüdür ve elektronun ayrılma eğilimini dengeleyecek güçtedir. Çekirdekten uzakta olan elektronun negatif yükü daha fazladır. Bir atomun en dıştaki kabuğu, en yüksek enerji seviyeli elektronlara sahip olduğu için atomdan ayrılmaya daha eğilimli bir hale gelmektedir. Valans (atomun değerini ayarlayan elektronlar) elektronları kimyasal reaksiyona ve malzemenin yapısına katkı sağlar (Hook & Hall , 1999). Atomun en dış kabuğundaki elektronlar “valans elektron” olarak adlandırılmakta ve bu elektronların bulunduğu alana ise valans bandı denmektedir. Atom sayısı arttıkça etkileşim miktarı artan bir kristalde ve enerji düzeyleriyle beraber band yapısı oluşur. Eğer en yüksek işgal

edilmiş durum ile en düşük işgal edilmiş durum arasında büyük bir enerji farkı varsa yasak band aralığı ortaya çıkar. Bir yarıiletkenin iki tür mobil yük taşıyıcısı bulunmaktadır. Bunlar negatif yüklü elektronlar ve pozitif yüklü deliklerdir. Bu yük taşıyıcıların konsantrasyonları sırasıyla n ve p ile gösterilmektedir. Periyodik tablonun IV. grubuna ait olan temel yarıiletkenlere (silikon gibi), kasıtlı olarak III ve V gruplarından safsızlıklar eklenmektedir ve bu safsızlıklar katkı maddesi olarak adlandırılmaktadır.

Her verici atomun kendisine çok zayıf bir şekilde bağlı olan fazladan bir elektronu vardır. Oda sıcaklığında, yeterli termal enerji mevcuttur, böylece zayıf bağlı elektron vericiden ayrılarak vericiyi pozitif yüklü bırakır (Inkson, 1976). Bu, yarıiletkendeki serbest yük taşıyıcılarına ek bir elektron ve yarıiletkende sabit bir yerde pozitif bir iyonik yüke katkıda bulunur. Benzer şekilde, bir alıcı atom bir elektronu yakalar, böylece hareketli bir delik oluşturur ve kendisi negatif olarak yüklenir. Herhangi bir katkı maddesi içermeyen bir yarıiletkene içsel yarıiletken denir. Katkılı bir yarıiletken, dışsal bir yarıiletken olarak adlandırılır.

1.1. İçsel ve Dışsal Yarı İletkenler

İçsel yarıiletkenler, atom başına dört değerlik elektronu olan elementlerdir, yani periyodik tablonun "Grup-IV" ünde meydana gelen silikon (Si) ve germanyum (Ge) gibi elementlerdir. Her atomun dört değerlik elektronu olduğundan, bu değerlik elektronlarının her biri, komşu bir atomdaki değerlik elektronlarından biriyle kovalent bir bağ oluşturur. Bu şekilde, tüm değerlik elektronları kovalent bir bağda yer almaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak, bir dizi elektron kovalent bağlarını kırmakta ve iletimde yer almaktadır. Bununla birlikte, katkılama adı verilen bir işlemde, yarıiletkene az miktarda safsızlık ekleyerek bir yarıiletkenin iletkenlik yeteneğini büyük ölçüde artırmak mümkündür (Weller, 1971).

Saf bir yarıiletkende bir bütün olarak yük nötr olmalıdır. İyonize vericilerin konsantrasyonunu N_d^+ ile ve iyonize alıcıların konsantrasyonunu N_d^- ile gösterilirse, yarıiletkenin herhangi bir noktasında net yük yoğunluğu Denklem 1'deki gibi yazılabilmektedir.

$$\rho = q(N_d^+ - N_d^- + p - n) \quad (1)$$

Burada q elektronik yükün mutlak değeridir. İçsel bir yarıiletken ρ her yerde sıfır olacaktır. Elektronlar ve delikler termal olarak üretilir, yarıiletkenin bant aralığına eşit enerjinin mevcudiyeti, bir elektron-delik çiftinin üretilmesiyle sonuçlanır. Aynı anda elektronlar ve delikler, yarıiletkenin bant aralığına eşit olan enerjiyi vererek birbirlerini yok etmek için yeniden birleşebilirler. Burada tersinir reaksiyon (Denklem 2) söz konusudur:



Burada E_g , yarıiletkenin bant aralığı enerjisidir. Kütle eylemi yasasını yukarıdaki reaksiyona uygulandığında, boşlukların ve elektronların denge konsantrasyonu için Denklem 3 gibi yazılır:

$$n \cdot p = \text{sabit değer} \quad (3)$$

Yukarıdaki ilişki, katkılı olduğu kadar içsel yarıiletkenler için de geçerlidir. Ama içsel bir yarıiletken için Denklem 4 yazılır.

$$n = p \equiv n_i \quad (4)$$

n ve p 'yi bağlayan denklemdeki sabit n_i^2 olmalıdır. Böylece, dengedeki bir yarıiletken için Denklem 5 yazılır.

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (5)$$

n ve p bağımsız olmadığı için, ancak yukarıdaki ilişki tarafından sınırlandırılırsa, Fermi potansiyeli olarak tek bir bağımsız değişken Denklem 6' daki gibi tanımlanmaktadır.

$$\Phi_F \equiv \frac{K_B T}{q} \ln \frac{p}{n_i} = \frac{K_B T}{q} \ln \frac{n_i}{n} \quad (6)$$

K_B 'nin Boltzmann sabiti olduğu yerde, T mutlak sıcaklıktır ve q , elektronik yükün mutlak değeridir. Oda sıcaklığında, KBT/q yaklaşık 26 mV'dir ve n_i , silikon için 10^{10} cm^3 mertebesinde. Elektron ve delik konsantrasyonları ise Denklem 7 ve 8'de verilmiştir.

$$n = n_i e^{-\frac{q\Phi_F}{K_B T}} \quad (7)$$

$$p = n_i e^{\frac{q\Phi_F}{K_B T}} \quad (8)$$

Bu ilişkileri basitleştirmek için boyutsuz bir Fermi potansiyeli Denklem 9'daki gibi tanımlanır.

$$u_F \equiv \frac{q\Phi_F}{K_B T} = \ln\left(\frac{p}{n_i}\right) = \ln(n_i/n) \quad (9)$$

$$n = n_i e^{-u_F}$$

$$p = n_i e^{u_F}$$

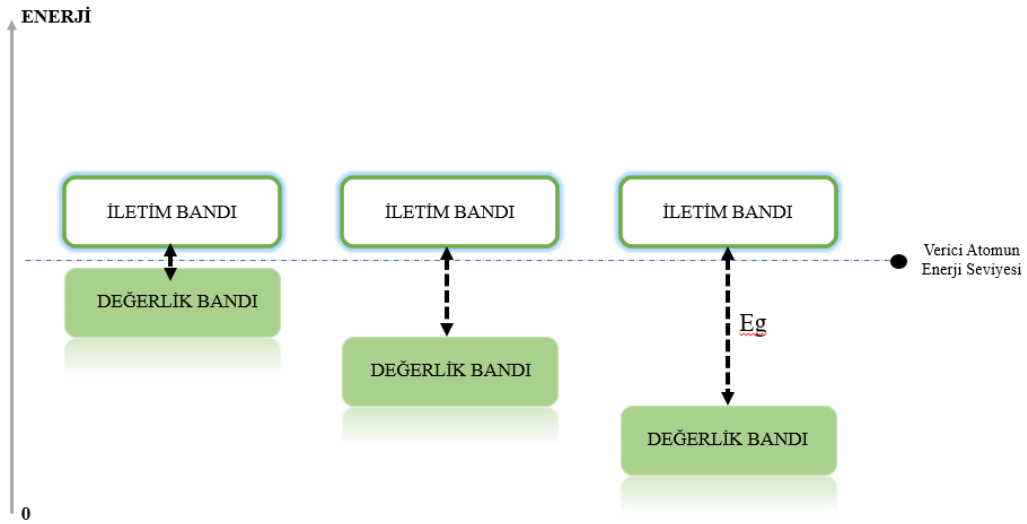
Genel olarak, bir yarıiletken sadece bir tür safsızlık ile katkılanmaktadır. Katkılı bir yarıiletken, deliklerden çok daha fazla elektrona sahip olmaktadır (Shaheen, 2011). Bu tip bir yarıiletkene n tipi denir ve elektronlar bu tip yarıiletkende çoğunluk taşıyıcılarıdır. Benzer şekilde, alıcılarla katkılı bir yarıiletkende delikler çoğunluk taşıyıcılarıdır ve p tipi olarak adlandırılır. Her iki tip katkı maddesi de mevcutsa, daha yüksek konsantrasyonda bulunan, yarıiletkenin 'tipini' belirler. Net katkılama, daha bol ve daha az bol olan katkı maddelerinin konsantrasyonlarındaki fark olarak tanımlanır.

1.2. Band Diyagramları

Bölüm 1.1'de bahsedilen kavramlar genellikle bant diyagramları yardımıyla görselleştirilmektedir. Bir yarıiletkendeki atomların düzenlenmesi, izin verilmeyen belirli elektron enerjileriyle sonuçlanır. Böylece, enerji aralığı, yasak boşluklarla dönüşümlü olarak izin verilen enerji değerlerinin bantlarına bölünür. Neredeyse elektronlarla dolu olan bu tür en yüksek bant, değerlik bandı olarak adlandırılır. Bu banttaki boş seviyeler deliklere karşılık gelir. Kararlılık için elektronlar mevcut en düşük enerji seviyesini arar. Daha düşük bir enerjide bir boşluk varsa daha yüksek bir enerjide bir elektron bu seviyeye düşecektir. Böylece boşluk daha yüksek bir seviyeye

yükselir. Bu durumda, delikler mevcut en yüksek elektron enerjisini arar. Valans bandının hemen üzerindeki banda iletim bandı denir (Gao, 2010). Bir yarıiletkende bu kısmen doldurulmuştur. Bir yarıiletkendeki iletme, iletim bandındaki elektronlar (normalde iletim bandındaki en düşük enerjide bulunurlar) veya valans bandındaki delikler (değerlik bandındaki en yüksek elektron enerjisinde bulunur) neden olur. Bant diyagramları, yarıiletkendeki konumun bir fonksiyonu olarak elektron enerjilerinin grafikleridir.

Şekil 2’de görüldüğü gibi yalıtkan malzemelerde yasak band aralığı geniş olduğu için elektrik iletimi söz konusu değildir. Valans bandı ve iletim bandı üst üste olup arada yasak band aralığının bulunmadığı malzemeler de iletken olarak adlandırılır. Yasak band aralığının bulunduğu ancak bir uyarılma ile valans bandındaki elektronların iletim bandına geçerek iletken olan malzemelere yarıiletken malzemeler denir. Yarıiletken malzemelerde, iletkenliğin oluşması için iletim bandına geçen elektronlar valans bandında işgal edilmemiş elektron boşluğu (hol) bırakırlar ve başka elektronlar bu holleri doldurunca hol hareket etmiş olur. Elektronlar ile karşılıklı hareket eden holler, pozitif yüklü parçacık gibi davranır.



Şekil 2. İletken, yarıiletken ve yalıtkan materyaller için enerji band diyagramı

Yarıiletkenlerin katıhal teknolojilerinde kullanılabilmesi ve elektronların iletim bandına geçmesi için verilen enerjinin, yarıiletkenlerin sıvılaşması için gereken enerjiden az olması gerekmektedir. Sıklıkla kullanılan yarıiletkenlerin yasak band aralığı en çok 2 eV civarındadır. Ancak 2 eV’tan büyük band aralığına sahip

yarıiletken malzemelerde mevcuttur. En çok kullanılan yarıiletkenler, IV. gruba ait Si ve Ge'dur.

Yarıiletkeni karakterize ederken iletim bandı ve valans bandının tanımlanması gerekir. Bir yarıiletkenin en basit bant yapısı Şekil 2'de gösterilmiştir. İletim bandının enerjisi Denklem 10'daki gibidir.

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (10)$$

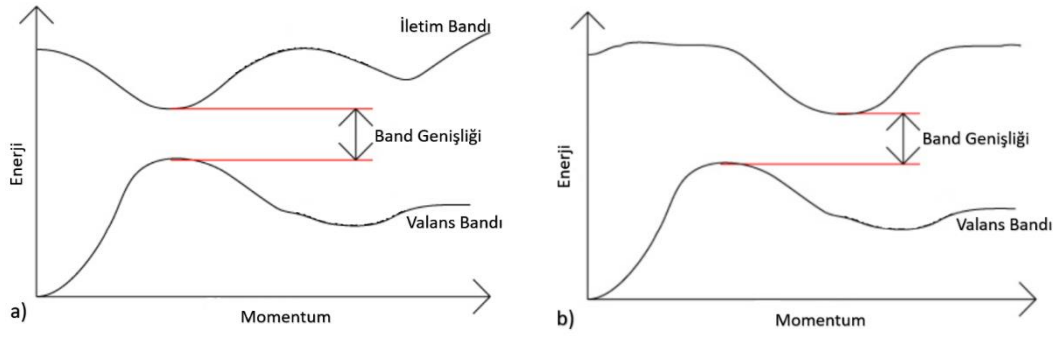
burada k dalga vektörüdür ve m_e^* elektronun etkin kütlesidir. E_g enerjisi, enerji boşluğunu temsil eder. Sıfır enerji seviyesi, valans bandının en üstünde yer alacak şekilde seçilmiştir. Valans bandının enerjisi Denklem 11'deki gibi yazılır.

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (11)$$

Burada m_h^* deliğin etkin kütlesidir. Valans bandı yine standart ters çevrilmiş formula temsil edilir, çünkü deliklerin çoğunun bulunduğu bandın yukarısına yakın bölge dikkate alınır. Birincil bant yapısı parametreleri bu nedenle elektron, delik kütleleri ve bant aralığı sırasıyla m_e, m_h ve E_c 'dir.

1.3. Doğrudan ve Dolaylı Band Aralığı

Yarıiletkenler, valans bandından iletkenlik bandına elektronların geçiş durumlarına göre doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki gruba ayrılır (Şekil 3). İletim bandındaki en düşük enerji durumunun momentumu ile değerlik bandının en yüksek enerji durumunun momentumu aynıysa, materyalin doğrudan bir bant aralığı vardır. Bu durumun tam tersi olduğunda malzemede dolaylı bir bant aralığı bulunmaktadır. Doğrudan bant aralığına sahip malzemelerde değerlik elektronları, enerjisi bant aralığından daha büyük olan bir foton tarafından doğrudan iletim bandına uyarılabilir.



Şekil 3. a) Doğrudan ve b) dolaylı band aralıkları

Buna karşılık, dolaylı bir bant aralığına sahip malzemeler için, değerlik bandının tepesinden iletim bandının altına bir geçişte hem bir foton hem de fonon yer almalıdır (Yuan, 2018). Bu nedenle, doğrudan bant aralığı malzemeleri daha güçlü ışık yayma ve emme özelliklerine sahiptir. Doğrudan bant aralığı malzemeleri fotovoltaikler (PV'ler), ışık yayan diyotlar (LED'ler) ve lazer diyotlarda kullanılmaktadır. Dolaylı bant aralığı malzemeleri ise uygun özelliklere sahip olduğunda PV'lerde ve LED'lerde sıklıkla kullanılır.

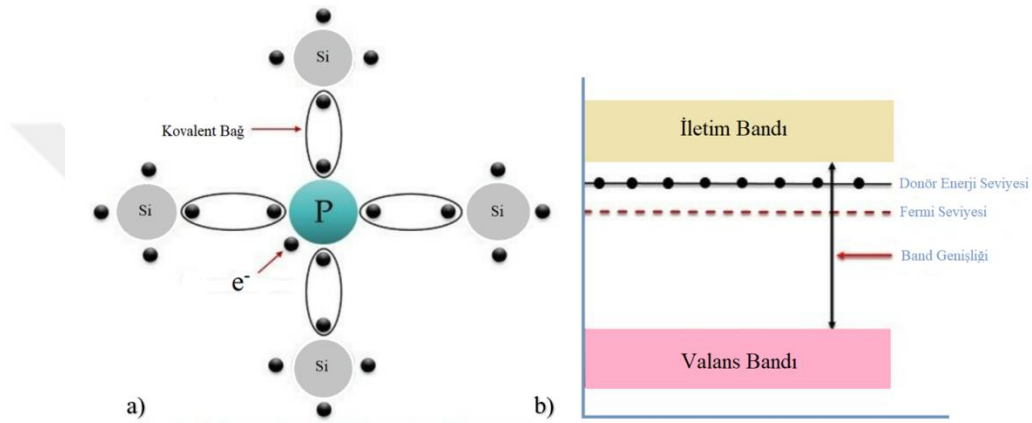
1.4. Katılama ve Taşıyıcı Yoğunlukları

Yarıiletkenleri faydalı kılan şey, bir yarıiletkende valans bandındaki deliklerin ve iletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğunu değiştirmenin kolaylıkla mümkün olmasıdır. Başka bir deyişle, fermi seviyesi değerlik bandının tepesine yakın bir yerden iletim bandının altına yakın veya arada herhangi bir yere yerleştirilebilir. Bunu yapmanın bir yolu, yarıiletkeni katılama yapmaktır (Başka bir yol, yarıiletken içindeki elektrostatik potansiyeli değiştirmek için bir geçit kullanmaktır).

1.4.1. n-tipi Yarıiletken

Şekil 4'te, Si atomlarının yerine küçük bir katkı atomu konsantrasyonu koyarak bir yarıiletken gösterilmiştir. Şekil 4, her Si atomunun en yakın dört komşuyla kimyasal bağlar oluşturduğu üç boyutlu bağı göstermeyi amaçlamaktadır. Bir Si atomu (dört değerlik elektronlu periyodik tablonun IV. sütununda), V sütunundaki fosfor veya arsenik gibi beş değerlik elektronlu bir element ile değiştirilirse, katkı maddesi dört silikon komşusu ile kovalent bağlar oluşturur, ancak beşinci değerlik elektronu

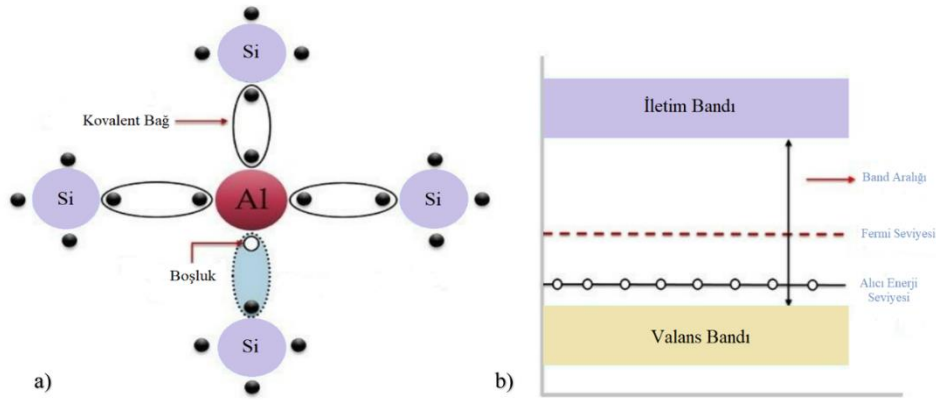
geride kalır ve zayıf bir şekilde bağlıdır (Koizumi, 2006). Bu, her bir katkı maddesi atomu başına, iletim bandına girip elektrik iletmeye başlayabilen ekstra bir "serbest" elektron olduğu anlamına gelir. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerdeki katkı maddesi atomlarına verici denir. Bant teorisi açısından, vericilerden gelen serbest elektronların iletim bandının enerjilerine yakın bir enerji seviyesine sahiptir. Enerji boşluğu küçük olduğundan, elektronlar iletim bandına kolayca atlayabilir ve bir akım iletmeye başlayabilir.



Şekil 4. n-tipi a) yarıiletkenin oluşumu ve b) enerji band diyagramı

1.4.2. p-tipi Yarıiletken

Şekil 5, periyodik tablonun III. sütunundan bir katkı maddesi ile bir Si atomu ile ikame edilmesini göstermektedir. Bu durumda, katkı maddesinin üç değerlik elektronu vardır, bu nedenle dört komşudan üçü ile kovalent bağ oluşur. Yakındaki bir Si:Si bağından bir elektronu hareket ettirmek ve onu katkı maddesi bölgesine yerleştirmek ve eksik kovalent bağı doldurmak için çok az bir termal enerji yeterlidir. Eksik Si:Si bağı söz konusudur, bu yüzden değerlik bandında bir delik oluşur. Si kafesine küçük miktarlarda sütun V veya sütun III safsızlıkları ekleyerek, iletim bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki deliklerin miktarı kontrol edilebilmektedir.



Şekil 5. p-tipi a) yarıiletkenin oluşumu ve b) enerji band diyagramı

Bir yarıiletkendeki elektronların ve deliklerin konsantrasyonu, katkı maddelerinin yoğunluğu ile belirlenir. N_D cm^{-3} 'e eşit bir sütun V verici konsantrasyonuna ve N_A cm^{-3} 'e eşit bir sütun III alıcı konsantrasyonuna sahip olduğu göz önünde bulundurulur. Ayrıca termal enerjinin bu katkı maddelerini iyonize etmek için yeterli olduğunu, böylece iyonize katkı maddelerinin konsantrasyonunun $N_D^+ = N_D$ ve $N_A^- = N_D$ olduğu varsayılır. İçsel bir yarıiletken için, iletim bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki deliklerin konsantrasyonu $n_0, = p_0 = n_i$ 'dir. Bu konsantrasyonlar, yarıiletkene katkılama yapılarak değiştirilebilir.

Yarıiletkendeki net yük Denklem 12'de verilmiştir.

$$\rho = q(p_0 - n_0 + N_D - N_A) \quad \text{C/cm}^3 \quad (12)$$

Elektronlar ve delikler hareketli olduğundan (katkı maddesi atomları kafes içinde sabittir ve hareket edemezler), net yükü iptal etmek ve yarıiletkeni nötr hale getirmek için hareket edeceklerdir. Bu durum Denklem 13'te ifade edilmiştir.

$$\rho = q(p_0 - n_0 + N_D - N_A) = 0 \quad (13)$$

Katkı maddeleri iyonize etmek için yeterince yüksek bir sıcaklıkta ve $N_D - N_A \gg n_i$ olan bir dış yarıiletkende ise Denklem 14 ve Denklem 15'teki gibi eşitlik söz konusudur.

$$n_0 \approx N_D - N_A \quad (14)$$

$$p_0 = n_i^2/n_0 \quad (15)$$

Dışsal bir p-tipi yarıiletken durumunda ($N_A - N_D \gg n_i$), benzer ifadeler bulunur.

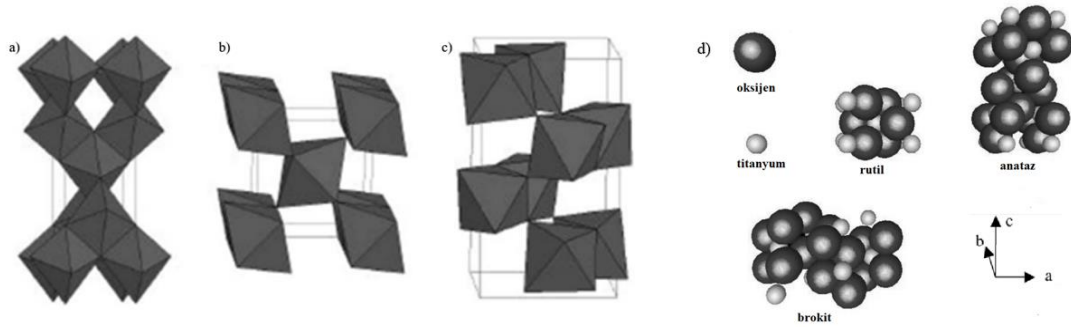
1.5. Titanyum Dioksit (TiO₂)

Titanyum dioksit (TiO₂), çok çeşitli yaygın ve yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılan bir malzemedir. Ucuzdur, kimyasal olarak kararlıdır, toksik değildir ve bu özelliklere ek olarak biyo-uyumludur. Titanyum dental, ortopedik ve osteosentez uygulamalarında implant materyali olarak başarıyla kullanılmaktadır ve doğal oksidi çoğunlukla titanyum dioksitten oluşmaktadır (Nair, 2013). TiO₂ tozu, boyada beyaz pigment olarak, toksik olan kurşun oksitinin yerine ve diş macununda kullanılmaktadır. Şeffaf tek kristaller veya ince filmler, TiO₂'yi optik uygulamalar için uygun hale getiren yüksek bir kırılma indeksine sahiptir (Fröhlich, 2013). TiO₂ ve SiO₂'den oluşan çoklu katmanlar, tüm görünür aralıkta yansıma önleyici kaplamalar yapmak için tasarlanmıştır (Kumar, 2020). TiO₂, fotokataliz için, örneğin çözünmüş organik moleküllerin oksidasyonu yoluyla su arıtımında (Choi, 2010) yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO₂'den yapılan elektrotlar, elektrokromik cihazlarda ve boyaya duyarlı güneş pillerinde (Saidi, 2016) kullanılır. Gözenekli TiO₂ tabakasına sahip katı hal fotovoltaiik güneş pilleri umut verici sonuçlar göstermektedir. Pd-TiO₂ diyotları hidrojen gazı sensörü olarak kullanılmaktadır (Shimizu, 2008) ve günümüzde TiO₂, otomobil endüstrisinde kullanılan lambda probalarında ZrO₂'nin yerini alabilmektedir (Rajabbeigi, 2005). Bu nedenle, tek kristaller, seramikler ve ince filmler gibi çeşitli formlar altında titanyum dioksit birçok farklı alanda araştırmalara ayrılmıştır. Titanyum oksit, ortam koşulları altında bilinen Tablo 2'de gösterildiği gibi üç yapıya sahiptir. Bunlar; rutil, anataz ve brokittir. Rutil yapısı en kararlı olanıdır (Troitzsch, 2005) ve aynı zamanda üzerine en çok araştırma yapılandır. Anataz formunun yoğunluğu 3,894 gr/cm³'tür. Temel bağ kuvveti kovalent bağ yapısındadır. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi 3,2 eV olup 388 nm'dir.

Tablo 2. TiO₂ fazları ve birim hücre parametreleri

Faz	Kristal sistemi	Birim hücre parametreleri (nm)			Yoğunluk (g/cm ³)
		a	b	c	
Rutil	Tetragonal	0.4594		0.2958	4.21
Anataz	Tetragonal	0.3785		0.9514	4.06
Brokit	Rombik	0.9148	0.5447	0.5145	4.13

Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3,0 eV olup 413 nm'dir (Eucken, 1934). Anatazda, rutile göre Ti-Ti mesafeleri daha fazlayken Ti-O mesafeleri, daha kısadır. Bu durum, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarında farklılığa sebep olmaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu 3,894 g/cm³, rutilin kütle yoğunluğu 4,250 g/cm³'tür (Hartnagel, 1997). Anataz ve rutil, tetragonal kristal yapısına sahiptir. Rutil; tetragonal sistemde kristallenir. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Brookite ise ortorombik bir yapıya sahiptir. Şekil 6'da TiO₂ kristal yapıları (a.anataz, b.rutil, c.brokit) ve basit hücre görseli verilmiştir.

**Şekil 6.** TiO₂ kristal yapıları ve basit hücre görseli

Kaynak: Bally,1999

Rutil faz yüksek sıcaklıklarda kararlı fazdır ancak anataz ve brokit genellikle nano ölçekte doğal veya sentetik halde bulunur. Isıl işlem sırasında parçacıkların büyümesi sonunda takip eden dönüşümler görülmektedir. TiO₂ nanopartiküllerin kristal yapısı hazırlanma metoduna göre değişim göstermektedir. Küçük

nanopartiküller için (<50 nm) anataz fazı daha kararlı olup 700 °C üzerinde rutil fazına dönüşmektedir. Anataz ve/veya brokit yapısına sahip nanopartiküller belirli boyuta ulaşıncaya rutil fazına dönüşmektedirler. Rutil dönüşümü bir kez başladığında anataz fazına göre çok daha hızlı biçimde büyümektedir.

Faz dönüşüm dizilimi ve termodinamik kararlılık partikül boyutuna bağlıdır ve en kararlı faz 35 nm'den büyük partiküller için rutil, 11 ile 35 nm arası partikül boyutu için brokit ve 11 nm'den küçük partiküller için anatazdır. Anatazdan rutil fazına dönüşüm 700 – 800 °C aralığında olmaktadır. Artan sıcaklıkla beraber anataz ve rutil partikül boyutları artmaktadır, fakat rutilin büyüme hızı anataza göre oldukça yüksek olmaktadır. Rutil partikülleri çekirdeklenmeden sonra hızla büyürken, anataz partikül boyutu pratik olarak değişmemektedir. Başlangıç partikül boyutunun küçülmesiyle dönüşüm sıcaklığı başlangıcı düşmektedir.

TiO₂ tek kristaller, tozlar, seramikler ve ince filmler olarak sentezlenebilir. Geçiş metal oksitleri genellikle stokiometrik değildir, atmosfere yakın oksijen basıncında oksijen boşlukları TiO₂'deki baskın kusurdur (Park, 2018). Oksijen eksikliği, malzemede elektrik iletkenliğinde bir artışa neden olan aşırı elektronlar getirir (Shi, 2011). Oksijen boşlukları elektron verici olarak hareket eder, bu nedenle de TiO_{2-x}, elektron alıcıları içeren ve yük taşıyıcıların elektronlardan ziyade delikler olduğu p-tipi yarıiletkenlerin aksine n-tipi bir yarıiletkendir. TiO_{2-x} hem zayıf bir yalıtkan hem de mütevazı bir yarıiletkendir. Bu nedenle, istenen uygulamaya bağlı olarak, elektriksel iletkenliği artırmak veya azaltmak için oksijen boşluğu konsantrasyonunu kontrol etmek veya TiO₂ içine yük taşıyıcıları (katkılama) eklemek için çeşitli yöntemlere başvurulmaktadır. Son 40 yılda periyodik tablodaki atomların neredeyse yarısı TiO₂'ye dahil edilmiştir. Örneğin iki nano-kristal titanyum dioksit ince filmlerin elektronik özellikleri, TiO₂'ye niyobyum veya tantal atomları dahil edildiğinde, elektron vericileri olarak hareket ederler, bu da elektriksel iletkenliğin artmasına neden olur. Krom, manganez ve demirin, konsantrasyonları ile oksijen boşluk konsantrasyonu arasındaki orana bağlı olarak TiO₂ elektrik iletkenliğini artıran veya azaltan elektron alıcıları olarak bildirilmektedir. Bu birleşmeler sadece TiO₂'nin elektriksel iletkenliğini değiştirmekle kalmaz, aynı zamanda TiO₂'nin yapısını ve morfolojisini de etkiler. Örneğin, silikon katılımı anataz yapısını desteklerken, kalay

katılımı rutil yapıyı destekler (Bally, 1999). Seryum gibi büyük atomlar kristal kafesi kırarak amorf TiO₂ ile sonuçlanmaktadır.

1.6. Mekanik Enerji

Dönüşümü ve kullanımı, çevreye olan etkiyi en aza indiren, büyüyen ve giderek daha fazla talep gören temiz üretim biçimi; sürdürülebilir enerji üretimidir. Güneş, rüzgar, jeotermal, okyanus, termal ve gelgit gibi yenilenebilir enerji kaynakları bu kapsam içerisine girmektedir. Enerji üretmek için, çevredeki enerjiyi toplamak ise farklı bir yaklaşımdır. Mekanik enerji çevremizde en çok bulunan enerji kaynağıdır. İnsanların hareketi, nefes alıp verme, kalp atışı, araç hareketi ve titreşimlerde bu enerji mevcuttur. Bu mekanik enerji, birbirine dönüşümün sonucudur. Başka bir forma depolanan kimyasal enerji, bir metabolizma kullanılarak harekete dönüştürülür ve depolanan enerji mekanik enerjiye dönüşür. Örneğin taşıtın hareketi halinde yakıt yakarak enerji elde edilir. Bu enerji belirli bir yaşam için günlük yaşamın parçası olarak yapılan faaliyetlerde Tablo 3'te de gösterildiği gibi bir yere taşınmak, nesneyi kaldırmak, farklı vücut organlarına kan pompalamak gibi bu alanlarda enerji gereksinimi için kullanılmaktadır.

Tablo 3. İnsan hareketleri ve mekanik güç değerleri

Aktivite	Mekanik Güç
Kan akışı	0,93 W
Nefes alıp verme	1 W
Tırmanma hareketi	3 W
Parmak hareketi	6,9-19 mW
Yürüme	67 W

Bu kapsamda piezoelektrik, elektrostatik, elektromanyetik, elektrokimyasal veya triboelektrik jeneratörler gibi çeşitli mekanik enerji toplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bu cihazlar, ortamda bulunan titreşimler veya düşük frekanslı insan hareketleri gibi mekanik girdileri elektriğe dönüştürebilir.

Piezoelektrik çevreden enerji üretmek için en popüler stratejilerden biridir. Mekanik enerji ve piezoelektrik olarak bilinen malzemenin özelliğine dayanır. Son

yıllarda, piezoelektrik enerji toplama makinelerinin üretilmesi için nanofabrikasyon teknikleri kullanılmıştır. Bu özellikteki malzemelerden bazıları; Zirkonyum titanat (PZT), çinko oksit (ZnO) ve alüminyum nitrat (AlN)'tır. Bu malzemeler mikro elektromekanik sistem bazlı üretilir ve makro ölçekli piezoelektronik enerji üretimi cihazda kullanılır (Halvorsen, 2009).

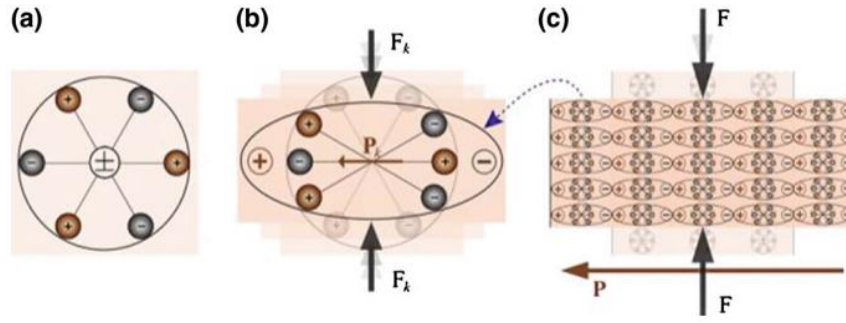
Mekanik enerji üretiminde son zamanlarda üzerinde yoğunlaşılacak konu triboelektriktir. Triboelektrik mekanizması diğer mekanizmalara göre önemli avantajlara sahiptir. Yüksek çıkış gücü, düşük maliyet, kolay üretim ve daha geniş malzeme seçimi triboelektriği diğer mekanizmalardan ayıran özelliklerindendir. Triboelektrik enerji üretimi iki prensiple çalışmaktadır. İlki triboelektrik etki diğeri ise elektrostatik indüksiyondur. Harici güce ihtiyaç duymadan çalışabilen sensör sistemleri için kendi kendini güçlendiren triboelektrik etki prensibini kullanmaktadır. Herhangi bir teknolojinin kitlelere götürülebilmesi ve ticarileşmesi için düşük maliyetle ölçeklenmesi oldukça önemlidir. Gelecekte kendi kendini besleyen sistemlerin uygulanması öncelikli olarak şüphesiz sağlık, güvenlik sistemleri, uzaktan hasta izleme ve rehabilitasyon uygulamaları olacaktır.

1.6.1. Mekanik Enerji Üreten Mekanizmalar

Ortamda bolca bulunan mekanik enerji, farklı mekanizmalar geliştirilerek elektrik üretimi için kullanılmıştır. Bu mekanizmalar; piezoelektrik, elektromanyetik ve elektrostatiktir.

1.6.1.1. Piezoelektrik Enerji Üretimi

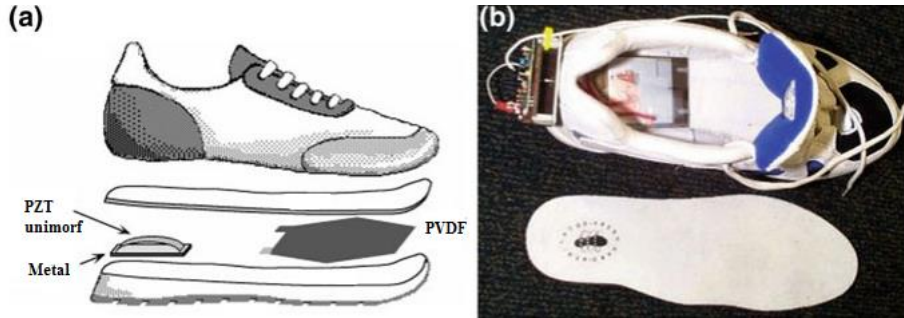
En yaygın piezoelektrik özellik gösteren malzemeler; kuvars, kurşun zirkonat titanat (PZT), alüminum nitrür (AlN), çinko oksit (ZnO) ve poliviniliden florür (PVDF) gibi malzemelerdir. Piezoelektrik etki Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekil 7a'da molekülün uyarılmamış olduğu gösterilmiştir. Ancak harici bir F_k uygulandığından, Şekil 7b'de gösterildiği gibi küçük bir dipol P_k oluşumuna yol açan yük dengesizliklerine neden olmuştur. Toplu olarak, tüm bu küçük dipoller malzemede bir dipol (P) oluşturur (White, 2001). Bu olay piezoelektrik olarak bilinmektedir. Piezoelektrik malzemeler için pratik uygulamada birçok tasarım PEH cihazları vardır (Roundy, 2004).



Şekil 7. Piezoelektrik, moleküler bir model kullanılarak açıklanmıştır. a) Herhangi bir dış kuvvet olmadan kesintisiz bir halde bulunan bir molekül. b) Uygulanan harici bir kuvvet F_k nedeniyle molekül polarize olur. c) Harici bir kuvvet uygulandığındaki polariz

Kaynak: Ikeda, 1996

Kymissis MIT Medya laboratuvarında ilk kez 1998 yılında giyilebilir uygulamalar için PZT ve PVDF kullanarak ayakkabı bazlı enerji üretim sistemi uygulamıştır (Kymissis, 1998). Şekil 8’de verilen ayakkabı bazlı cihaz radyo frekansı için yeterli güç üretmiştir. Priya tarafından piezoelektrik bimorf elemandan oluşan ultra düşük bir başlangıç hızı yel değirmeni yapmıştır (Priya, 2005). Piezoelektrik yel değirmeni prototipi, 1-12 mil/saat rüzgar hızında çalıştırılmış ve 6,7 k Ω ’lık eşdeğer bir yükte 10 mph rüzgar hızında 7,5 mW’lık bir güç ölçülmüştür.

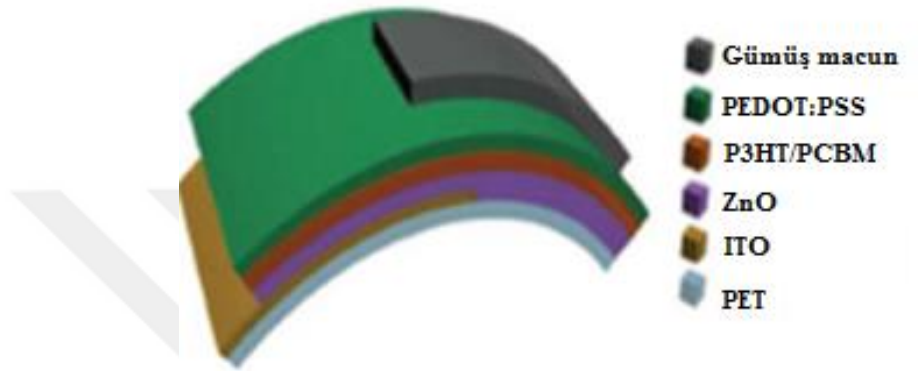


Şekil 8. a) Ayakkabı bazlı enerji toplama cihazının şematik gösterimi b) Cihazın prototip fotoğrafı

Kaynak: Kymissis, 1998

ZnO nanotel bazlı enerji toplayıcı ilk kez Wang ve Song tarafından hizalanmış nanoteller dizisi kullanılarak gösterilmiştir (L. Wang, 2006). Nanoteller, temas modunda iletken bir atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ucu ile saptırılmıştır (Wang,

2006). Konseptin pratik uygulamasını geliştirmek için, Pt kaplı AFM uçlarının yerini mikrofabrik zikzak şekli Pt elektrotları almıştır. Chung ve arkadaşları, (Chung, 2012) basit reaktif çinko hidroks-kondenzasyon işlemi kullanılarak bir polietilen tereftalat (PET) alttaşı üzerinde ZnO ince film üretmiştir. Bu cihazın, insan tarafından giyilebilir enerji toplama cihazları için uygun olduğu gösterilmiştir (şekil 9).



şekil 9. PET substrat üzerinde ZnO film bazlı piezoelektrik nanojeneratörün şematik diyagramı

Kaynak: Chung, 2012

Lee ve arkadaşları esnek ve uyumlu bir ZnO nanotel bazlı piezoelektrik malzeme üretmiştir (Lee, 2013). Polimetil metakrilat (PMMA) ile kaplanmış bir alüminyum (Al) folyodur. Bu cihaz rüzgar enerjisiyle oluşan çırpınma hareketini kullanarak, 50 mV ve 200 nA kadar akım üretebilmektedir (şekil 10).



şekil 10. Süper esnek piezoelektrik

Kaynak: Lee S. B., 2013

Lin ve arkadaşları PDMS yüzeyine ZnO nanoteller büyütülmüş, şeffaf bir esnek nanojeneratörü önermiştir (Lin, 2013). Bu cihazın çıkış voltajı 8V ve 0,5 nA'dır. Güç çıkış yoğunluğu 5,3 mW/cm³'tür. Cihaz araç hızını gözlemleyip, araç ağırlığını tespit ederek kendi kendine çalışan bir sensör olarak gösterilmiştir. Piezoelektrik malzemeler için yeni imalat teknikleri alanındaki atılımların giyilebilir ve esnek alanda uygulamaları bulunmuştur. Ancak sınırlı malzeme seçimi ve karmaşık imalat teknikleri hala piezoelektrik enerji toplamak için önemli zorluklardan biri olmaya devam etmektedir.

1.6.1.2. Elektromanyetik Enerji Üretimi

Elektromanyetik mekanik enerji üretimi Faraday'ın indüksiyon kanununa göre çalışmaktadır. Elektrik motorları, transformatörler, indüktörler ve jeneratörler bu temel çalışma prensibine dayanmaktadır. Faraday'ın kanununa göre; bir devrede indüklenen emk, devreden geçen manyetik akının zamanla değişimi ile doğru orantılıdır (Denklem 16).

$$V = - \frac{d\Phi}{dt} \quad (16)$$

Burada; V indüklenen gerilim, $d\Phi$ manyetik akıdaki değişim, dt zamandaki değişimi ifade etmektedir.

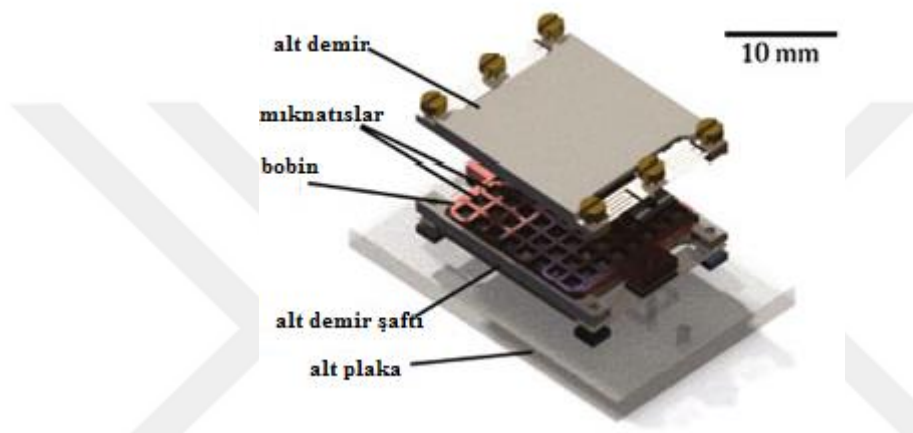
Denklem 16'da toplam akı ifade edilmiştir. B manyetik alan, A_i alan, i Bobin ve n toplam bobin sayısıdır.

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \int_{A_i} B \cdot dA \quad (17)$$

Faraday'ın yasası, yakıt hidroelektrik ve diğer geleneksel kaynaklar büyük ölçekli ticari jeneratörlerde güç kullanarak, güç üretmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Aynı prensip mekanik enerjiyi çok küçük ölçekte toplamaktadır.

Williams ve arkadaşları samaryum-kobalt daimi mıknatıs ve düzlemsel altın (Au) bobinler ile ilk mikro ölçekli elektromanyetik enerji toplayıcıdan birini önermiştir (Williams, 2001). Lee ve arkadaşları lazer kullanarak bir imalat tekniği olan mikro işleme ile AA pil boyutunda elektromanyetik enerji üretimi makinesi geliştirmiştir (Lee J. M., 2003) ve aynı grup enerji toplayabilen, elektromanyetik enerji

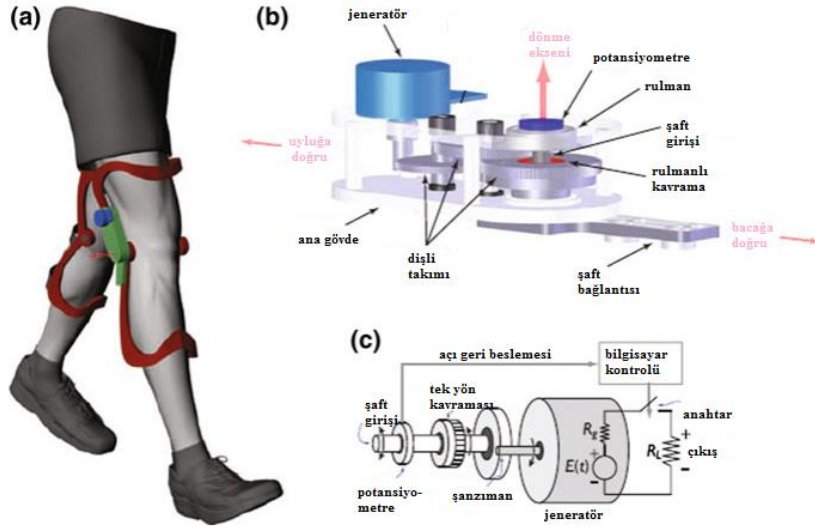
üreten makine geliştirmişlerdir. Kulkarni ve arkadaşları elektrik alan altında biriktirmeye sahip bakır bobinler ve NdFeB manyetikler kullanarak bir mikro enerji üreten makine geliştirmişlerdir (Kulkarni, 2008). Cihaz küçük bir hacme sahipti ve 1 cm³ ve 110 Ω yük direnciyle 8,829 m/s² hızda, 586 nW'lık bir güç üretmiştir. Cepnik ve Wallrabe mikro üretimli serpantin yayları kullanan düz bir elektromanyetik enerji üreten makineyi düzlem içi hareket için tasarlamıştır (Cepnik, 2011). şekil 11'de verilen cihaz ortalama 1 m/s² hızlanmada 12 μ W güç üretmiştir.



şekil 11. Düzlemsel hareket için serpantin yayları kullanan düz enerji toplama makinesi

Kaynak: Cepnik, 2011

Donelan ve arkadaşları, elektromanyetik enerji toplama tekniği kullanarak biyomekanik enerji üreten makinesinin tam bir prototipini göstermişlerdir (Donelan, 2008). Cihaz elektrikli protez uzuvlar ve şarj uygulamaları için tasarlanmıştır. şekil 12'de verilen cihaz elektromanyetik mekanizmaya dayalı enerji üreten makineleri piezoelektrik ile karşılaştırıldığında çok düşük cihaz empedansına sahiptir. Büyük ölçekli üretim için elektrostatik ve triboelektrik enerji üretim cihazları uygundur, ancak cihazın boyutu küçüldükçe bobin ve mıknatıs büyük bir sorun haline gelmektedir.

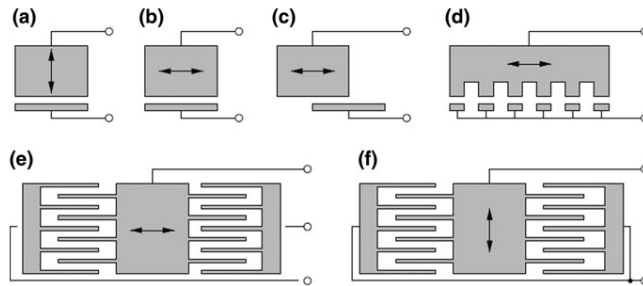


Şekil 12. Protez uzuvlardaki uygulamalar için insan yürüyüşü sırasında enerji toplamak için biyomekanik enerji hasat makinesi

Kaynak: Donelan, 2008

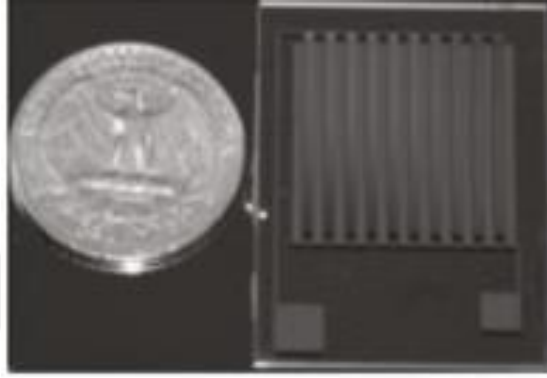
1.6.1.3. Elektrostatik enerji üretimi

Elektrostatik enerji üreten makineler değişken plaka prensibi ile çalışır. Çevrede mevcut olan mekanik enerji kondansatör sistemini oluşturan iki paralel plaka arasındaki boşluk ile toplanır. Bu iki plakanın boşluk veya kısmen pozisyonundaki değişiklik harici yük iki plakaya bağlanır. Fiziksel mekanizması iki plaka arasındaki göreceli hareket şekline dayanarak elektrostatik enerjiye dayanmaktadır (Şekil 13) Elektrostatik enerji üreten makineler kategorilere ayrılmaktadır. İlki voltajlama için dış voltaj beslemesi ve elektrotlar kullanarak besleme. İki paralel plaka arasında potansiyel fark yaratmak için dış voltaj kaynağı kullanılır. İkinci tip cihazda potansiyel oluşturmak için elektrotlar kullanılır. Elektrotlar esasen sabit mıknatısa benzer kalıcı elektrik polarizasyonu ile dielektrik malzemelerdir.



Şekil 13. a-f Elektrostatik enerji hasat makineleri için kullanılan çeşitli konfigürasyonlar. Oklar, sabit ve hareketli parça arasındaki bağıl hareket yönünü gösterir

Bolond ve arkadaşları mikro üretilmiş teflon elektrot bazlı rotasyon mekanizmasını kullanan enerji üretimini önermiştir (Boland, 2003). Dönen elektrostatik enerji üreten makine 25 μ W'lık bir güç üretmiştir. Tsutsumino ve arkadaşları, CYTOP tabanları elektrot kullanmıştır. 38 μ W güç üretebilen titreşim enerjisini toplamak için son grup amidosilil eklenerek elektrotların yüzey yük yoğunluğunu geliştirdiler (Tsutsumino, 2006). Şekil 14'te verilen geliştirilmiş cihazdan 0,7 mW kadar güç elde etmişlerdir.



Şekil 14. CYTOP elektret kullanan titreşimli enerji hasat makinesi

Kaynak: Tsutsumino, 2006

Elektrostatik enerji üreten makineler düşük enerji çıkışı nedeniyle diğer mekanizmalar kadar popüler değildir. Ayrıca elektrot ve daha az elektrostatik enerji üretim makineleri için kendi kendine çalışan kablosuz düğümler için uygun olmayan voltaj kaynakları dezavantajıdır. Öte yandan, elektrot esaslı elektrostatik enerji üretim makineleri, sadece yükleri sınırlı bir süre için korur.

1.7. Elektrik Enerjisinin Gelişimi

MÖ 2600' den önce doğadaki elektriğin keşfinden sonraki yüz yıllar boyunca elektrik enerjisinin gelişimi, insan toplumunun ilerlemesini ve refahını büyük ölçüde hızlandırmıştır. Özellikle son yüzyıllarda, elektrikle ilgili çok sayıda çalışma yapılmış ve insanlar, Benjamin Franklin'in gök gürültüsü bulutlarından çekilen elektrikle gerçekleştirilen ünlü deneyi gibi, elektriğin nasıl kullanılacağını gerçekten anlamış ve bu alanda çalışmaları arttırmıştır. 1831'de Michael Faraday elektromanyetik indüksiyon etkisini keşfetmiş ve ardından sabit bir elektrik akımı üretmiştir. Elektrik,

yalnızca ikinci sanayi devriminin ana itici gücü değil, aynı zamanda üçüncü bilim ve teknoloji devriminin temelidir.

1.7.1. Alternatif Akım ve Doğru Akım

Alternatif akım ve doğru akım elektrik, statik veya hareketli elektrik yükleriyle ilişkili temel fiziksel olgudur. Elektrik yüklerinin yönlü hareketi elektrik akımını oluşturur. Zamanla büyüklüğü ve yönü değişen elektrik akımına alternatif akım (AC), yönü zamanla değişmeyen elektrik akımına doğru akım (DC) denir. AC ve DC, farklı özellikleriyle hayatımızın her alanında kendi rollerini oynar ve modern güç elektroniği ve teknolojisinin temelini oluşturur. Son yıllarda AC, yüksek verimliliği, voltajı artırması ve düşürmesi kolay ve basit ve kullanışlı üretim ekipmanı nedeniyle güç aktarımında yaygın olarak uygulanmaktadır. DC' de ise, yaygın olarak dağıtılan elektronik, elektroliz ve elektrolizle güç sağlamak için tercih edilir.

1.7.2. Elektronik Sabit Akımın Enerji Talebi

Elektroniğin enerji talebi-sabit akım toplumumuzun dikkate değer bir teknolojik trendi, hayatımızın her köşesine adım atan ve yaşam kalitemizi büyük ölçüde arttıran mobil elektronik cihazların ve sensör ağlarının katlanarak büyümesidir. Genel olarak, çoğu elektronik cihazın enerji talebi, sürdürülebilir çalışmayı gerçekleştirmek için sabit bir akım girdisine ihtiyaç duyar. Bu elektroniğe güç sağlamak için son teknoloji enerji kaynakları esas olarak pillerle sınırlıdır. Ancak pillerin sürekli izlenmesi, zamanında şarj edilmesi veya değiştirilmesi gereken sınırlı yaşam süreleri ve büyük insan gücü ve malzeme kaynakları maliyetlerinin yanı sıra çevre kirliliği sorununu da beraberinde getirmektedir.

2. TRIBOELEKTRİK NANOJENERATÖR (TENJ) TEMELİ

Dünya nesnelerin interneti (IoT'ler), sensör ağları, büyük veri, robotik ve yapay zeka çağına girerken, mobil sensörleri her yerde bulunur ve elektronik cihazları genel bir minyatürleştirme, taşınabilirlik ve işlevsellik eğilimini takip eder. Wang grubu tarafından 2006 yılında icat edilen piezoelektrik nanojeneratör (PENJ) ile ortaya çıkan nanojeneratör teknolojisi, enerji toplama ve algılama alanında bir devrim olarak kabul edilerek, yaklaşık 195 patente konu olmuştur. Büyük ölçekli ticarileştirmeye yönelik eğilimleri, etkileri ve stratejileri, bibliyometri, patent analizi, teknoloji madenciliği, tekno-ekonomik yaşam boyu değerlendirme ve teknoloji yol haritası gibi çeşitli yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Uluslararası nanojeneratörler ve piezotronik konferansı (NGPT) 2012 yılında başlatıldı ve o zamandan beri her iki yılda bir düzenlenmektedir. Prestijli bir hakemli dergi olan Nano Energy, 2012 yılında TENJ'lerin mucidi Prof. Z. L. Wang tarafından, nanojeneratörün önemli bir konu olduğu nanomalzemelerle ilgili enerji çözümlerinin geliştirilmesini teşvik etmek için kurulmuştur. TENJ giderek hızlı bir gelişme göstermiş ve nanojeneratör alanındaki büyümenin öncüsü haline gelmiştir. TENJ ile ilgili yayınların sayısı, 2012'de sadece 8'den 2017'de yaklaşık 400'e katlanarak artmış ve 40'tan fazla ülkeden yazarlar gelmiştir. Hava filtreleri ve yüz maskeleri gibi TENJ tabanlı çeşitli ticari ürünler, Çin'in yerel pazarlarında piyasaya sürüldü ve bu da büyük ölçekli ticarileşmeye öncülük etmiştir.

Triboelektrifikasyon etkisine ve elektrostatik indüksiyona dayanan triboelektrik nanojeneratör (TENJ) ilk olarak 2012 yılında Wang's Group tarafından icat edilmiştir (Yu, 2012) ve çeşitli basit özellikleri nedeniyle gelişmekte olan bir mekanik enerji hasat teknolojisi olarak büyük ilgi görmüştür. Yapıda hafiflik, düşük maliyet, çeşitli malzeme seçimi, düşük frekansta bile yüksek verimlilik en önemli özelliklerindendir. Genel olarak, TENJ'nin çıkışı, güç elektroniği için güç yönetimi devresi boyunca bir DC çıkışına veya hatta sabit bir akım çıkışına dönüştürülmesi gereken AC darbe özelliğidir (Zhang, 2020). Son zamanlarda DC çıkışlı TENJ'ler hakkında DC TENJ olarak adlandırılan bazı çalışmalar ortaya çıkmaktadır (Yao, 2020). AC-TENJ ile karşılaştırıldığında, DC-TENJ, herhangi bir doğrultucu veya hatta enerji depolama birimi olmadan elektroniği sürmek için benzersiz doğru akım özelliklerine sahiptir ve bu nedenle pratik uygulamalar için büyük potansiyel gösterir.

Şimdiye kadar, döner doğrultucu köprü (Li, 2020) (Qiao, 2021), çift tekerlekli tasarım (Yang, 2014), çok fazlı rotasyon- tip (Ryu, 2018), temas ayırma tipi yapı (Dharmasena, 2020) ve elektrostatik bozulma etkisi (Liu, 2019), TENJ' de DC çıkışı gerçekleştirmek için kullanılmıştır. Yeni yapılardan TENJ'nin tüm potansiyelini ve hatta DC çıktısını gerçekleştirmek için yeni ilkeyi keşfetmek, IoT'lerin ve kendi kendine çalışan sistemlerin minyatürleştirilmesini hızlandırmak için son derece önem arz etmektedir.

2.1. Triboelektrifikasyonun Temel Fiziği

Triboelektrifikasyon (TE) olumsuz bir etki olarak kabul edilir bunun sebebi elektrostatik yükler tutuşmaya, toz patlamalarına, dielektrik bozulmaya, elektronik hasara vb. yol açabilmesidir. Bu nedenle sadece sınırlı sayıda alanda uygulanır. 2012 yılında Profesör Wang'ın grubu tarafından TENJ' ün icadıyla bu durum çarpıcı bir şekilde değişmiştir. Son zamanlarda, Wang ve ark. Temas elektrifikasyonu (CE)'nin TE'nin bilimsel terimi olarak anıldığına dikkat çekmiş; bu, TE'nin yalnızca fiziksel temas nedeniyle yük transferi ile ilgili olmadığını, aynı zamanda iki malzemenin mekanik teması/kaymasını içeren triboloji ile ilgili olduğu anlamına gelmektedir (Wang Z. L., 2019).

CE, 2600 yıl öncesinden belgelenmiş olmasına rağmen, bilimsel anlayışı sonuçsuz, belirsiz ve birleşik değildir. Yüzyıllar süren araştırmalardan sonra, gözlemlenen şarjdan elektronların, iyonların veya hatta yığın malzeme transferinin sorumlu olup olmadığı hala netliğe kavuşmamıştır. Çok yakın bir zamanda, CE'nin temel mekanizmasını incelemek için Kelvin prob kuvvet mikroskobu (KPFM) kullanılarak, elektron transferinin metal-polimer çiftleri arasında CE'nin baskın mekanizması olduğu sonucuna varıldı (Wang Z. L., 2019). Sıvı-katı durumlarında ise, sıvı-katı CE'de elektron transferinin baskın bir rol oynadığı hem elektron transferi hem de iyon transferi olduğu ortaya çıkmıştır.

CE'nin meydana geldiği iki atom arasındaki mesafe, bir kılavuz çekme modunda KPFM kullanılarak yüzey potansiyeli ölçülerek araştırıldı (Dharmasena, 2020) (Wang Z. L., 2019). Dengede atomlar arası mesafe, CE'nin nano ölçekli bir yük transferi süreci olduğu anlamına gelir. Genel olarak, mekanik kuvvetin oynadığı rol, iki malzemeyi birbiriyle temas ettirmek ve iki atom arasındaki mesafeyi kısaltmak ve ardından elektron bulutlarının güçlü bir şekilde örtüşmesine neden olmaktadır.

Günümüzde triboelektrik yük oluşumunun altında yatan başlıca üç alternatif mekanizma olduğu varsayılmaktadır: Elektron transferi, iyon transferi ve malzeme transferi. Elektron transfer mekanizması öncelikle, elektron değişiminin iletkenlerin iş fonksiyonundaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülen iletken triboelektrifikasyonuna odaklanır. İş fonksiyonu ϕ , katı yüzeyinden bir elektron çıkarmak için minimum termodinamik iş olarak tanımlanan iletkenlerin içsel özelliğidir. Bu modele göre; iki metal birbiriyle temas ettiğinde, elektronlar tünelleme yaparak termodinamik denge haline gelir. Bu yük transferi nedeniyle iki metal arasındaki potansiyel fark ($V_{1/2}$) aşağıdaki denklemle gösterilmiştir.

$$V_{1/2} = \frac{-(\phi_1 - \phi_2)}{e} \quad (18)$$

Burada; $V_{1/2}$, Metal 1 ve Metal 2'nin temas potansiyel farkı, ϕ_1 , Metal 1' in iş fonksiyonu, ϕ_2 , Metal 2'nin iş fonksiyonu ve e , emel yüklemeyi (şarj etme) ifade etmektedir. Aynı model yalıtkanlar için etkili iş fonksiyonu kavramını kullanarak metal-yalıtkan ve yalıtkan-yalıtkan temasındaki yük transferiyle açıklanabilir.

Harper, aktarılan toplam yük miktarını belirlemek için paralel plakalı kapasitör yaklaşımının bu mekanizmaya uyarlanabileceğini keşfetti (Harper, 1951). Sistemin temas alanı ve metal-metal ayırma mesafesine dayalı zamanı C_s ile ilgili olarak, aktarılan toplam yük miktarı Q , şu şekilde elde edilebilir;

$$Q = C_s V_c \quad (19)$$

Triboelektrifikasyon süreci hem temas hem de ayırma adımlarını içerir, burada temas adımı yük transferini başlatır ve ayırma adımı, kritik ayırma mesafesinin üzerinde elektron tünellemesinin sona erdiği durumlarda yük transferinin miktarını sınırlar (Harper, 1951). Şimdiye kadar, metal-metal temaslı elektrifikasyon, araştırmacıların ortak zemin elektron transferine sahip olduğu tek olgudur, bu tür triboelektrifikasyonun ana nedenidir. Ancak, iş fonksiyon farklılıklarının bir sonucu olan elektron transfer yaklaşımı, metal-yalıtkan ve yalıtkan-yalıtkan kontakları doğrudan uygulanamaz, çünkü yalıtkanlar valans ve iletim bantları arasında çok büyük bant aralığına sahip olduğundan, elektronlar aralarında transfer olmaz. Başka bir

deyişle, iki farklı yalıtkan I_1 ve I_2 'nin yakın temasları göz önüne alındığında, I_1 'in değerlik bandı elektronları, I_2 'nin tüm değerlik durumları dolu olduğundan ve elektron sırasıyla iletken bandı sonlandırmak için enerjiyi yerine getiremediğinden, ne değerlik I_1 de ne de I_2 'nin iletken bandında aktarma görülür.

Elektrofotografçılıktaki gelişmeler, iyonomerler veya moleküler tuzlar içeren polimerik tonerlerin, genel olarak kuvvetli bir şekilde bağlı hareketsiz iyonların ve gevşek bağlı hareketli karşı iyonların zıt polaritelerle yer aldığı parçacık yüzeylerinde hareketli iyonlara da sahip olduğunu ortaya koymuştur. Böylece, hareketli iyonlar farklı yalıtkanlar arasında temas ettirildiğinde aktarılabilir, zıt triboelektrik yüklü yalıtkanlara neden olur. Bu teoriye paralel olarak, polimerden polimere kontaklarla çeşitli deneyler yapılmıştır ve polimer-metal kontakları, transfer edilen iyon konsantrasyonlarını göstermiştir.

Malzeme transfer teorisi, mikron altı ölçekli malzeme parçalarının sürtünme nedeniyle temas etmiş malzemelerin yüzeylerinden aktarılmasını içerir. Aktarılan parçacıklar ya bağ kırma işleminden ya da yüzeylerin aşınmasından kaynaklandığı için bu parçalar yük taşımaktadırlar. Bununla birlikte, temaslı elektrifikasyonun tekrarlanabilir bir süreç olduğu ve dolayısıyla tekrarlayan temaslarda kapsamının azalabileceğinden, triboelektrikleştirmede malzeme transferinin baskın faktör olamayacağı tartışılmaktadır. Son yapılan çalışmalarda, temas elektrifikasyonunda hem yük hem de malzeme transferinin varlığını göstermiştir.

2.2. Triboelektrik Serisi

Yarıiletken cihazlara zarar verebilecek iki nesne arasındaki elektrostatik yükün hızlı transferi olan elektrostatik boşalma (ESD), bir malzemenin yüzeyindeki elektronların dengesizliği sonucu oluşan yük birikmesinden kaynaklanır. Böyle bir yük birikimi, uzaktaki diğer nesneler üzerinde ölçülebilir etkileri olan bir elektrik alanı geliştirir. İki cismin birbiriyle temas etmesi ve daha sonra ayrılması sonucu oluşan elektron transferi işlemi 'triboelektrik şarj' olarak bilinir. Triboelektrik şarj işlemi, bir nesnenin yüzeyinde elektron kazanmasına ve dolayısıyla negatif yüklü hale gelmesine ve başka bir nesnenin yüzeyinden elektron kaybetmesine ve dolayısıyla pozitif yüklü hale gelmesine neden olur. Hangi malzemenin negatif hale geldiği ve hangisinin pozitif hale geldiği, elektron kazanmak veya kaybetmek için ilgili malzemelerin

göreceli eğilimlerine bağlıdır. Bazı malzemeler elektron kazanma eğilimine diğerlerinden daha yatkındır, aynı şekilde elektronları diğerlerinden daha kolay kaybetme eğiliminde olan diğerleri de vardır.

Tablo 4.Triboelektrik serisi

POZİTİF (+)
Hava
İnsan cildi
Cam
Mika
Naylon
Yün
Kurşun
Kedi kürkü
İpek
Alüminyum
Kağıt
Pamuk
Çelik
Nikel
Bakır
Gümüş
Altın
Asetat
Polyester
Poliviniliden klorür
Poliüretan
Polietilen
Polipropilen
Polivinilklorür
Silisyum
NEGATİF (-)

Triboelektrik seri, çeşitli malzemeleri elektron kazanma veya kaybetme eğilimlerine göre sıralayan bir listedir (Tablo 4). Genellikle malzemeleri pozitif şarj etme eğiliminin azalması (elektron kaybı) ve negatif şarj etme eğiliminin artması (elektron kazanma) sırasına göre listeler. Listenin ortasında bir yerde, her iki şekilde de davranma konusunda güçlü bir eğilim göstermeyen malzemeler yer almaktadır. İki triboelektrik malzeme serisi olarak ne kadar uzak olursa, temas elektrifikasyonu sırasında üretilen yüzey yük yoğunluğu o kadar fazla olur. Bu kural TENJ'lerin tasarımı sırasında malzeme seçimi için önemlidir.

2.3. Triboelektrik Nanogeneratör (TENJ)

Triboelektrik etki, iki yüzeyin birbiriyle dokundurulma ve daha sonra ayrılması sonucu elektriksel olarak yüklenmesiyle tanımlanan elektrikleme etkisidir. Triboelektrik etki günlük yaşamımızda her yerde bulunmaktadır. Enerji açısından bakıldığında, bu elektrostatik yükler, iki triboelektrik yüzey ayrıldığında kapasitif bir enerji cihazı oluşturmaktadır. Her yerde bulunan ancak genellikle günlük yaşamımızda boşa harcanan ortam mekanik enerjisini etkili bir şekilde kullanmak için triboelektrik etki ve elektrostatik indüksiyon birleştirilerek triboelektrik nanogeneratör (TENJ) icat edilmiştir. Daha spesifik olarak, triboelektrifikasyon / temas elektrifikasyonu, temas halindeki malzeme yüzeylerinde statik polarize yükler sağlarken, elektrostatik indüksiyon, mekanik olarak ajite edilmiş ayırmanın neden olduğu elektrik potansiyelindeki değişim yoluyla mekanik enerjinin elektrığe dönüşümünü yönlendirir. Son altı yılda, bu TENJ konsepti, mekanik titreşim, insan hareketi, rüzgar ve su dalgaları gibi geniş uygulama alanlarında kullanılması amacıyla farklı çalışma modlarıyla geliştirilmiştir.

Çok yönlü çalışma modlarına ek olarak, TENJ geniş malzeme kullanılabilirliği, hafiflik, düşük maliyet ve düşük çalışma frekansında bile yüksek verimlilik dahil olmak üzere birçok başka özelliğe sahiptir. Prensip olarak, farklı yük afinitesine sahip herhangi bir malzeme, bir TENJ oluşturmak için kullanılabilir, bu da triboelektrik serisinin zıt uçlarında yüksek performans yeteneğine sahip geniş bir malzeme yelpazesi ile sonuçlanır. Bunlar arasında, politetrafloroetilen (PTFE) ve silikon, net negatif triboelektrik yüklere ulaşmak için yaygın olarak kullanılan malzemelerdir, naylon ve metal ise net pozitif yükler içindir. Mevcut TENJ'lerin çoğu polimer bazlı

ve esnektir, üretimi kolay, uygun maliyetli ve son derece taşınabilirdir. Yüksek sıcaklıktaki TENJ'ler ise aşırı çalışma koşulları için dayanıklı seramik malzemelerden üretilmiştir. Ayrıca, cihaz yapısına ve aktif malzemelere bağlı olarak bir TENJ'in güç yoğunluğunun 500 W m²'ye kadar olduğu bildirilmiştir. TENJ'ler kullanılarak toplanan enerji, birçok küçük elektroniği çalıştırmak ve kendi kendine çalışan elektronik ağları uygulanabilir hale getirmek için yeterlidir. Nesnelerin İnterneti (IoTs) çağında ihtiyaç duyulan çok sayıda sensör ve büyük ölçekte pil değişimi ile ilgili mevcut çevresel kaygılar göz önüne alındığında, TENJ'ler potansiyel olarak büyük önem taşıyan yeni bir alternatif enerji kaynağı olarak hizmet edecek ve bu nedenle 2017'de "yeni çağın enerjisi" olarak önerilmiştir.

Temas ayırma tasarımı hala en güncel olanların temeli olan ilk TENJ cihazı, polyester (PET) film ve üzerlerinde arka elektrotlar kaplı kapton filminden oluşuyordu. Cihaz, iki film arasındaki temas durumu değiştiğinde, yani döngüsel presleme veya bükme hareketine maruz kaldığında AC çıkışı üretebildi. İki aktif triboelektrik malzeme, PET ve Kapton, presleme veya bükme sırasında temas ettiğinde, yüzeylerinde triboelektrik yükler indüklenecektir. Dış kuvvet serbest bırakıldıkça, yüklü yüzeyler ayrılacak ve iki arka elektrot üzerinde bir elektrik potansiyeli farkı oluşturulacaktır. Elektrotlar harici yüke bağlanırsa, yüklü yüzeyler tarafından oluşturulan elektrik alanını taramak için aralarında akım akacaktır. Dış mekanik uyarılarla tekrar temas ettiklerinde, elektrotlar üzerindeki potansiyel fark değişecek ve akım ters yönde geri akacaktır. Bu çalışma döngüsünün tekrarlanmasıyla sürekli bir AC çıkışı elde edilebilir. Başka bir deyişle, cihaz, yaygın olarak gözlemlenen iki olgunun, temas elektrifikasyonu ve elektrostatik indüksiyonun bağlanması üzerinde çalışır; birincisi, malzeme yüzeylerinde statik polarize yükleri sağlar ve ikincisi, elektrik potansiyelinde mekanik olarak tetiklenen değişim yoluyla mekanik enerjinin elektriğe dönüşümünü yönlendirir. Bu nitel açıklama, temas ayırma TENJ'lerinin basit bir şekilde anlaşılmasını sağlar, ancak mekanizma kökeni Maxwell'in 2017'deki yer değiştirme akımına kadar temel fizik modeli eksikti (Shao, 2020). Maxwell'in deplasman akımı şu şekilde tanımlanır:

$$J_D = \frac{\partial D}{\partial t} = \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P_s}{\partial t} \quad (20)$$

Burada toplam yer değiştirme akımı yoğunluğu J_D ; elektrik yer değiştirme vektörü D , orta polarizasyon vektörü P_s (Burada, P_s esas olarak elektrik alanının varlığından bağımsız olan yüzey yüklerinin varlığından kaynaklanmaktadır.) ve elektrik alanı E 'dir.

Bir TENJ'nin karşılık gelen yer değiştirme akımı yoğunluğu aşağıdaki gibidir;

$$J_D = \frac{\partial D_z}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_1(z,t)}{\partial t} \quad (21)$$

Burada σ $I(z,t)$ elektrotta biriken yük yoğunluğudur.

Yüzeydeki yer değiştirme akımı yoğunluğunun entegre edilmesiyle, yer değiştirme akımı (I_D) aşağıdaki gibi elde edilebilir.

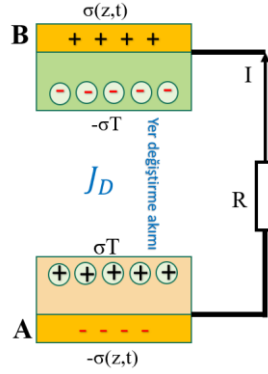
$$I_D = \int J_D dS = \int \frac{\partial D}{\partial t} dS = \frac{\partial}{\partial t} \int \nabla D dr = \frac{\partial}{\partial t} \int \rho dr = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (22)$$

Burada orta yüzey S ; alan noktası r , ücretsiz ücretlerin dağıtımı p ; elektrot Q üzerindeki toplam serbest yükleri ifade eder. Yukarıda bahsettiğimiz gibi AC-TENJ, kapasitif model olarak da adlandırılan kapasitif iletim olarak adlandırılabilir. Yukarıdaki denklemden, dış devredeki kapasitif iletim akımının, iç devredeki yer değiştirme akımına eşdeğer olduğunu ve iki elektrotta tam bir döngü oluşturduğunu görebiliriz (şekil 15). Başka bir deyişle, iç devredeki yer değiştirme akımı, güç üretimi için fiziksel çekirdek itici güçtür ve dış devrede gözlemlenen iletim akımı, yer değiştirme akımının dışsal ifadesidir.

Paralel plakalı kapasitör modeli, düzlemsel konfigürasyonlara sahip TENJ'lere uygulanabilir. TENJ'lerin doğal kapasitif davranışı nedeniyle, paralel plakalı kapasitör modeli teorik çerçeveyi iki temel varsayım altında oluşturmak için kullanılabilir (Shao, 2020): (1) yüklerin dielektriklerin yüzeyinde eşit olarak dağıldığı varsayılır; (2) dielektrik içinde sadece plakaya dik bir elektrik alan bileşeni vardır ve plakaya paralel bileşen ihmal edilir. V-Q-x ilişkisi, TENJ'ler için paralel plakalı kapasitör modelinin önemli bir parçasıdır. V-Q-x ilişkisi, TENJ'ler için üç önemli parametrenin ilişkisini formüle eder: çıkış voltajı V , iki elektrot Q arasında aktarılan yüklerin miktarı ve x ayırma mesafesi.

$$V = -\frac{1}{C(x)}Q + V_{oc}(x) \quad (23)$$

V , iki elektrot arasındaki elektrik potansiyeli farkıdır, $V_{oc}(x)$ polarize yüklerin neden olduğu potansiyel farktır ve $-Q/C(x)$ aktarılan yüklerin neden olduğu potansiyel farktır. Hem temas modu hem de kayan mod TENJ'ler denklem (23)'e uygundur ve farklı $V_{oc}(x)$ ve $C(x)$ ifadelerine sahiptir.



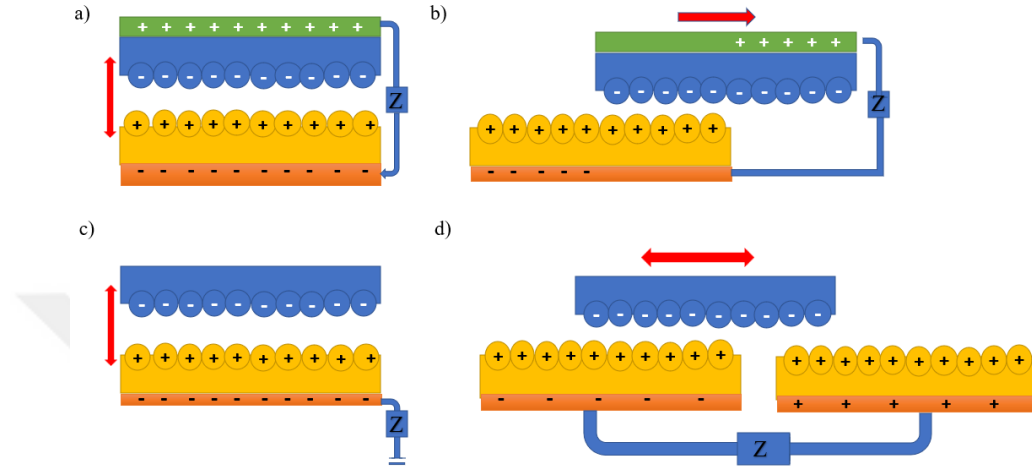
Şekil 15. Paralel plakalı kapasitör modeli

AC-TENJ için, harici devredeki çıkış akımını, elektrik telindeki elektron akışını sürmek için itici güç olarak yer değiştirme akımını kullanan periyodik harici mekanik kuvvetin neden olduğu alternatif bir elektrik alanını fiziksel olarak temsil eden jeneratör, içindeki yer değiştirme akımı tarafından sürülür. Temel itici güç perspektifinden, alternatif bir elektrik alanı, harici devrede bir AC çıkışına neden olacaktır. AC-TENJ'in yapısı açısından, elektronlar dielektrik katman boyunca taşınmaz ve elektronlar alternatif olarak iki elektrottaki periyodik olarak değişen potansiyel farkı nedeniyle iki elektrot arasında transfer oluşmaktadır (tek elektrot modu TENJ için, topraklı diğer elektrot olarak kabul edilir) ve harici devrede bir AC çıkışı elde edilmektedir. Bu durum, geleneksel TENJ'lerin neden bir AC çıkışına sahip olduğunun temel mekanizmasını açıklamaktadır.

2.4.TENJ'nin Çalışma Modları

Mekanik enerjiyi kullanarak makro ve mikro ölçekli kendi kendine çalışan sensörlere olanak sağlayan TENJ'ler çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Polarizasyon

değişiminin yönüne ve elektrot konfigürasyonuna bağlı olarak, 2012'deki ilk rapordan bu yana, dikey temas-ayırma (CS) modu, yanal kayma (LS) modu, tek elektrot (SE) modu ve bağımsız triboelektrik tabaka (FT) modu dahil olmak üzere TENJ'in dört farklı çalışma modu önerilmiştir (Şekil 16).

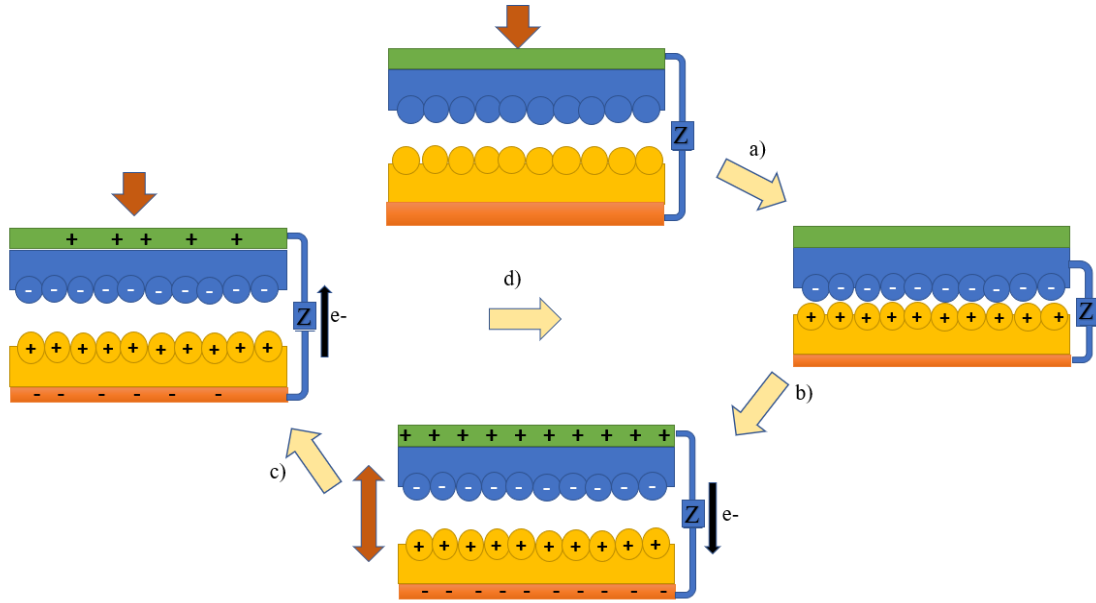


Şekil 16. TENJ çalışma modlarının şemaları. (a) Temas ayırma modu. (b) Kayan mod. (c) Tek elektrot modu. (d) Serbest triboelektrik katman modu

2.4.1. Dikey Temas Ayırma Modu

Dikey temas ayırma modu (CS), arayüze dik göreceli hareket kullanır ve elektrotlar ve dolayısıyla dış akım akışı arasındaki potansiyel değişim, malzeme yüzeyleri arasındaki boşluk mesafesi tarafından belirlenir. TENJ katmanlarının sandviç tipi yapı olarak yer aldığı bu mod, ilk temel triboelektrik nanojeneratör modudur. CS modunun çalışma mekanizması Şekil 17'de gösterilmektedir. Bu modda, TENJ'nin önceden ayrılmış dielektrikleri, harici mekanik kuvvet tarafından temas ettirildiğinde, dielektriklerin yüzeylerinde triboelektrik yük üretimi ile sonuçlanır. Katmanlar küçük bir boşlukla ayrıldığında, dielektriklerin dış yüzlerine sabitlenen iki düzlemsel elektrot arasında elektrostatik potansiyel farkı oluşur. Elektrotların elektrik yükü ile bağlanması durumunda, elektrostatik alanı dengelemek için negatif yüklü dielektrik yakınındaki elektrottaki serbest elektronlar akacaktır, buna genel olarak elektrostatik indüksiyon denir. Katmanlar dış kuvvet tarafından orijinal konumuna getirildiğinde, elektrostatik potansiyel azalır ve elektronların geri akışını takiben tam temasta kaybolur. Sonunda, tekrar eden temas ve ayırma adımları, frekansın temas ve ayırma döngüsü tarafından oluşturulduğu harici elektrik yükü aracılığıyla alternatif

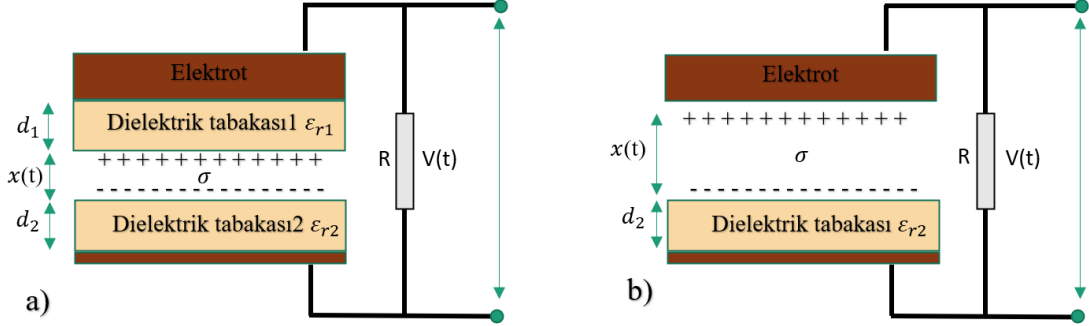
akım üretir. Daha önce bahsedildiği gibi, sadece yalıtkan-yalıtkan kontakları arasında değil, aynı zamanda yalıtkan-iletken kontakları arasında triboelektrik yükler üretilir. Bu nedenle, dikey temas ayırma modu, çift dielektrik katmanlar veya dielektrik-iletken katmanlar ile oluşturulabilir. Dikey temas ayırma modu, bir sandviç yapıdaki dielektrik katmanlardan, elektrotlardan ve ayırma boşluğundan oluşan TENJ'nün en basit tasarımıdır. Polimerler, özellikle triboelektrik serilerin en altında yer alan Teflon (PTFE) olmak üzere dış triboelektrifikasyon özelliklerinden dolayı çoğunlukla dielektrik katmanlar olarak kullanılan malzemelerdir.



Şekil 17. Temas ayırma modunun çalışma mekanizması (a) Dış kuvvetin iki yalıtkanı temas ettirdiği ve yüzeylerde triboelektrik yük oluşumuna neden olduğu presleme adımı. (b) Serbest bırakma adımı elektrotlar arasında indüklenen elektron akışına yol açar. (c) Dış kuvvet tarafından yeniden bastırma, potansiyel fark varyasyonu nedeniyle elektron geri akışına yol açar. (d) Elektron akışının dengeye ulaştığı yakın temas aşaması

Temas modu TENJ'ler, kullanılan malzemelere ve cihaz yapılarına göre iki kategoriye sahiptir: dielektrikten dielektrik kontağa (Şekil 18a) ve iletken dielektrik kontağa (Şekil 18b) yapılar. Temel varsayımlara göre, tribo çiftlerinin uzunluk ve genişlikleri kalınlıklarından çok daha büyük olmalı ve elektrotların alan boyutu, ayırma mesafelerinden çok daha büyük olmalıdır. Yukarıdaki model ve varsayımlarla, kontak modlu TENJ'lerin $V_{oc}(x)$ ve $C(x)$, elektrodinamiğe dayalı olarak $V_{oc}(x)=\sigma x(t)/\epsilon_0$ ve $C(x)=\epsilon_0 S/(d_0+x(t))$ olarak hesaplanabilir. Burada ϵ_0 vakum geçirgenliği, σ tribo çiftinin temas yüzeyindeki yük yoğunluğu ve S tribo çiftinin temas

alanıdır. Eşdeğer kalınlık d_0 , $d_1/\epsilon_{r1}+d_2/\epsilon_{r2}$ olarak tanımlanır ve iletken den dielektrik konda TENJ'ler için d_1 0'a eşittir.



Şekil 18. Bir kontak modlu TENJ'in temel yapısı ve modeli: (a) dielektrikten dielektriğe kontak modu TENJ; (b) iletken den dielektrik temas modu TENJ

Yukarıda bahsedilen $V_{oc}(x)$ ve $C(x)$ ifadelerini denklem (23)'te yerine koyarsak, temas modu TENJ'lerin V – Q – x ilişkisini aşağıdaki gibi elde edilir.

$$V = -\frac{Q}{s\epsilon_0} (d_0 + x(t)) + \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0} \quad (24)$$

Ohm kanunu ve denklem (24) birleştirildiğinde, Q ile ilgili birinci mertebeden adi diferansiyel denklemi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$R \frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{s\epsilon_0} (d_0 + x(t)) + \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0} \quad (25)$$

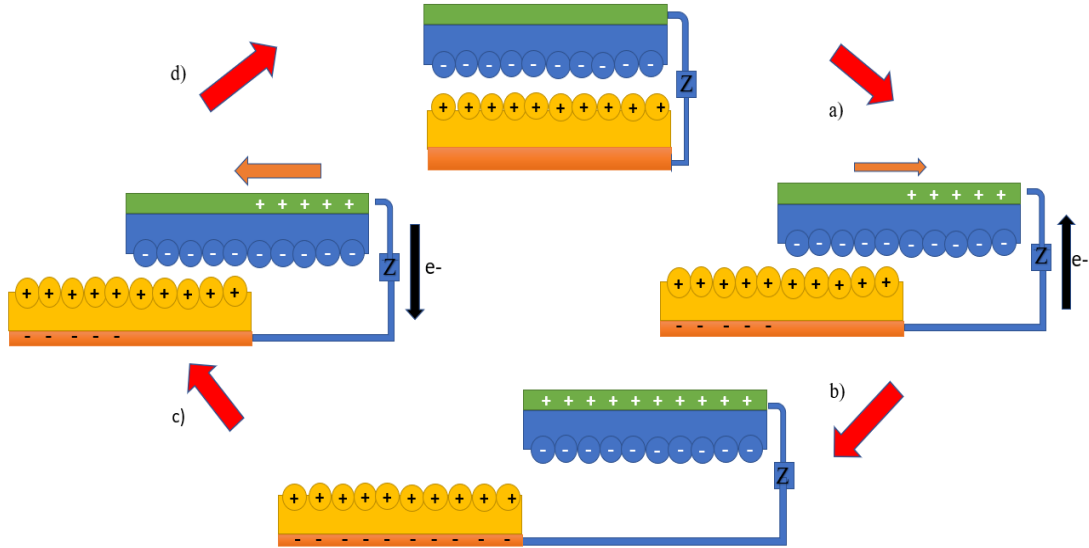
TENJ'lerin çıktı özelliklerini tanımlamak için kullanılabilir. Başlangıç koşulu $Q(t=0)=0$ kabul edildiğinde, denklem (24) çözülebilir ve Q 'nun ifadesi elde edilir. Q ve V arasındaki ilişkiye göre çıkış voltajı aşağıdaki gibi olacaktır:

$$V(t) = R \frac{dQ}{dt} = -\frac{\sigma d_0}{\epsilon_0} + \frac{\sigma(d_0 + x(t))}{\epsilon_0} \times \exp \left[-\frac{1}{RS\epsilon_0} \left(d_0 t + \int_0^t x(t) dt \right) \right] \quad (26)$$

$$+ \frac{\sigma d_0}{\epsilon_0} \frac{d_0 + x(t)}{RS\epsilon_0} \times \int_0^t \exp\left(-\frac{d_0(t-\tau)}{RS\epsilon_0} - \frac{1}{RS\epsilon_0} \int_\tau^t x(z)dz\right) d\tau.$$

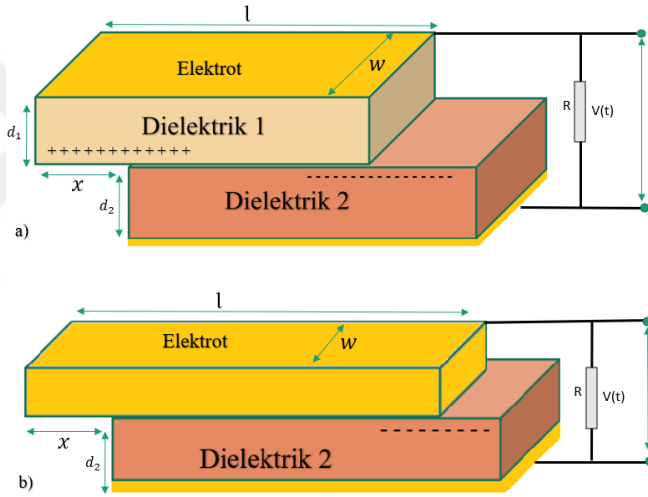
2.4.2. Yanal Kayma Modu

Yanal kaydırma modu, arayüze paralel yönde göreceli yer değiştirmeyi kullanır ve dönme kaynaklı kayma yoluyla kompakt bir şekilde uygulanmaktadır. Dikey temas ayırma modundan farklı olarak, burada yanal kayma, triboelektrik yüklerin oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle, triboelektrifikasyon sadece yüzeylerin hizalanmış enine kesitlerinde meydana gelir. Kayma modunun çalışma mekanizması ile ilgili olarak, başlangıçta, ayırma boşluğunun olmaması nedeniyle potansiyel bir düşüş olmayacaktır. Bir kez, yüzeylerin yanal ayrılması dış kuvvet tarafından yönlendirilir, yüzeyler ve dolayısıyla yükler de elektrostatik potansiyel farkıyla ayrılır. Dikey temas ayırma moduna benzer şekilde, indüklenen akım, ilk elektrostatik potansiyel düşüşünü dengelemek için harici yük direnci yoluyla elektrotlar arasında akacaktır (Şekil 19). Ardından, geriye doğru kayma, ters yönlü akım biçiminde alternatif akım üretecektir.



Şekil 19. Kayar modun çalışma mekanizması (a) Dış kuvvet yoluyla yanal kayma, indüklenmiş elektron akışını başlatır. (b) Yalıtkanların tamamen ayrılması, elektron akışı doygunluğu ile sonuçlanır. (c) Geriye doğru kayma, elektrostatik potansiyel düşüşünü dengelemek için elektron geri akışı sağlar. (d) Elektrostatik potansiyel farkının sıfır olduğu tam temas adımı

Temas modlu TENJ'lere benzer şekilde, kayan modlu TENJ'ler de triboelektrik katmanlar olarak kullanılan malzemelerin farklılığına göre iki kategoriye ayrılabilir: dielektrikten dielektrik (Şekil 20a) ve iletken-dielektrik (Şekil 20b). Kayan modlu TENJ'ler için, temel varsayımları karşılamak için iki koşulun karşılanması gerekir. İlk olarak, l uzunluğu d_1 ve d_2 'den çok daha büyük olmalıdır, aksi takdirde plakaya paralel elektrik alan bileşeni göz ardı edilemez. İkinci olarak, ayırma mesafesi x , $0,9 l$ 'den küçük olmalıdır. Değilse, çok küçük örtüşen alan nedeniyle örtüşen alanın zamanı artık cihazın zamanını temsil etmeyecektir. Ayrıca elektrotlar ve dielektrik yüzeyler üzerindeki yük dağılımı da temel varsayımdan sapacaktır. Yukarıdaki iki gereklilik karşılandığında, kenar etkisi ihmal edilebilir ve toplam zaman $C(x)=\epsilon_0 w(l-x)/d_0$ olarak ifade edilir.



Şekil 20. Bir yanal kayma TENJ'nin teorik modeli(a) dielektrikten dielektriğe kayan mod TENJ; (b) iletken-dielektriğe kayan mod TENJ

$V_{oc}(x)$ 'in ifadesi elektrotlar üzerindeki yük dağılımına bağlıdır. İki dielektrik plaka yanal olarak ayrıldığında, üst üste binmemiş kısımda dielektrik 1'in alt yüzeyinde ve dielektrik 2'nin üst yüzeyinde yükler vardır. Yukarıdaki varsayımlar altında, üst ve alt elektrotlardaki örtüşen bölge için yüzey yük yoğunluğu sırasıyla σ ve $-\sigma$ 'dır. Üst ve alt elektrotlardaki örtüşmeyen bölge için yüzey yük yoğunluğu sırasıyla $\sigma x/(l-x)$ ve $-\sigma x/(l-x)$ 'dir. Yukarıda bahsedilen yük dağılımını ve Gauss teoremini birleştirerek, $V_{oc}=\sigma x d_0/(\epsilon_0(l-x))$ elde edilir.

Yukarıda bahsedilen $V_{oc}(x)$ ve $C(x)$ ifadelerini denklem (4)'te yerine koyulduğunda, kayma mod TENJ'lerin V - Q - x ilişkisi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$V = -\frac{d_0}{w\varepsilon_0(1-x)}Q + \frac{\sigma d_0 x}{\varepsilon_0(1-x)} \quad (27)$$

Ohm kanunu ve denklem (üstteki) birleştirilerek, $Q(t=0) = 0$ başlangıç koşulu ile çözülebilen Q ile ilgili birinci mertebeden adi diferansiyel denklem de elde edilebilir. Ve Q ve V arasındaki ilişkiye göre, kayan mod TENJ'lerin çıkış voltajı aşağıdaki gibi elde edilir:

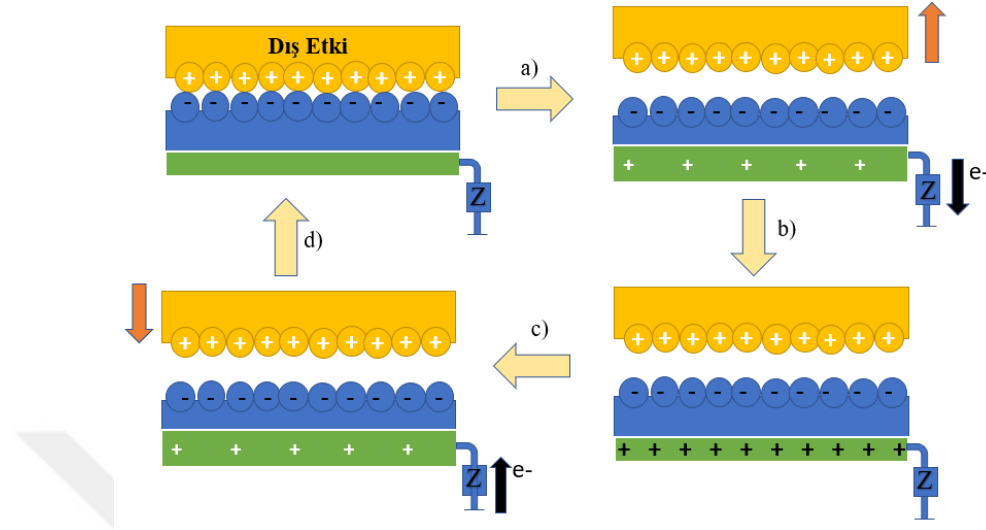
$$V = \frac{\sigma d_0}{\varepsilon_0} \left[\frac{1}{1-x(t)} \exp \left(-\frac{d_0}{\varepsilon_0 RS} \int_0^t \frac{1}{1-x(t)} dt' \right) + \frac{d_0}{\varepsilon_0 RS} \frac{1}{1-x(t)} \int_0^t \exp \left(\frac{d_0}{\varepsilon_0 RS} \int_t^{t'} \frac{1}{1-x(\delta)} d\delta \right) dt' - 1 \right] \quad (28)$$

Kayma modunda, temas alanının en azından hareketin başlangıcında ve sonunda azaldığı iddia edilebilir, ancak deneyler aksini iddia eder, çünkü kayma düz temasa göre daha fazla triboelektrik yük üretimi sağlar. Kayma modunun diğer bir avantajı da, düzlemsel, dairesel ve dönüşlü gibi çeşitli hareket türlerine en yüksek düzeyde esneklikle uygun olmasıdır.

2.4.3. Tek Elektrot Modu

Tek elektrot modu, zemini referans elektrodu olarak alır ve elle yazma, insan yürüyüşü ve hareketli taşıma gibi bir elektrik iletkeni takmadan serbestçe hareket eden bir nesneden enerji toplamada çok yönlüdür. Bu modun diğer modlardan farkı ise şöyledir: bundan önceki iki mod yalnızca katı ve kompakt tasarlanmış bir cihaz içindeki dielektrikler tarafından sürdürülen triboelektrifikasyona dayanır ve ortamdaki triboelektrik yüklerin kullanılmasını engeller. Tek elektrot modunda ise, çeşitli ortamlarda bulunan serbestçe hareket eden triboelektrik yük kaynaklarını hesaba katarak enerji toplamak amaçlanmıştır. Şekil 21'de çalışma mekanizması verilmiştir. (a) Dış etkiyle beraber temasın gerçekleşmesi ve ayrılması, dış yük üzerinden elektron akışı sağlayan elektrostatik potansiyel farkı oluşturur. (b) Kritik ayırma sağlandığında sistem dengeye gelir. (c) Tabakalar birbirine yaklaşırken, elektronların geri akışına

neden olan elektrostatik potansiyel düşüşü ortaya çıkar. (d) Elektron akışının dengeye ulaştığı tam temas koşulu yeniden oluşturulur.



Şekil 21. Tek elektrot modunun çalışma mekanizması

2.4.4. Serbest Triboelektrik Katman Modu

Serbest duran triboelektrik katman modu TENJ'ler, tek elektrot sistemlerine benzer şekildedir. Tek fark, mevcut olanın yanına en az bir veya daha fazla sabit triboelektrik katman yerleştirmektir. Bu modun çalışma mekanizması ile ilgili olarak, isteğe bağlı bağımsız triboelektrik kaynağı, belirli bir boşluk mesafesi arasında ayrılmış sabit triboelektrik katmanlarla temas eder. Üç dielektrik arasında ya dikey ya da yanal hareketler boyunca temas ve ayırma adımları gerçekleşir. Eşit olmayan triboelektrik yük dağılımları dolayısıyla elektrostatik potansiyel farka sebep olur. Bu nedenle, indüklenen elektronlar elektrotlar arasında akım oluşumuna yol açar.

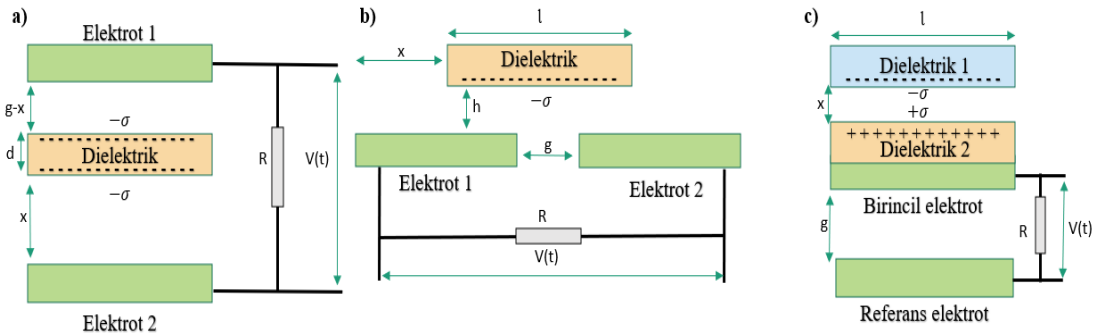
Ek olarak, serbest duran triboelektrik katman tabanlı nanojeneratörler (FTENJ'ler) ve tek elektrotlu triboelektrik nanojeneratörler (SETENJ'ler) özel yapılara sahip olsalar da, çıkış performansları ile yine de kapasitör olarak ele alınabildikleri için çıkış performansları kapasitör modeli ile gösterilebilir.

İki tür FTENJ vardır: temas modu (Şekil 22a'da CFTENJ) ve kayan mod serbest duran triboelektrik nanojeneratör (Şekil 22b'de SFTENJ). İki elektrot ve yüklü yüzeyler arasındaki zaman oranı, serbest duran katmanın hareketi ile değişir, böylece çıkış akımı üretilir. CFTENJ'ler için teorik analiz, $V_{oc}(x)$ ve Q_{SC} 'nin yer değiştirme x ile doğrusal bir ilişkiye sahip olduğunu gösterir, bu da yer değiştirme algılaması için

potansiyel bir yöntem sağlar (Şekil 22a). SFTENJ'ler, temassız modda yüksek performansla çalışmalarını sağlayan serbest duran h yüksekliğine (Şekil 22b) karşı üstün toleransa sahiptir.

Temas modu SETENJ'lerde (Şekil 22c), dielektrik ile referans elektrot arasındaki zamanın birincil elektrot tarafından elektrostatik olarak korunmayan kısmı çıkış davranışını doğrudan etkiler. Ve SETENJ'lerin maksimum yük transfer verimliliği değeri, eşleştirilmiş elektrot yapılı TENJ'lerde, %100'e kıyasla yalnızca %50'ye ulaşabilir. Kayan modlu SETENJ'lerin temel çıktı özellikleri, kontak modlu SETENJ'lerinkilere benzer.

Paralel plakalı kapasitör modelinin doğruluğunun, cihazların konfigürasyonları ve kenar etkisi ile sınırlı olduğuna dikkat edilmelidir. TENJ cihazının elle tutulur düzlemsel olmayan bir konfigürasyonu varsa, paralel plakalı kapasitör modeli geçerli değildir. Kenar etkisine gelince, esas olarak elektrotların kenarlarındaki yüklerin eşit olmayan dağılımından kaynaklanır. Örneğin, x yer değiştirmesi çalışma sürecinde tribo çiftinin uzunluğuna l yakın olduğunda kenarlardaki yük yoğunluğu çok yüksek olacak ve belirgin bir kenar etkisine neden olacaktır. TENJ cihazları, yukarıda listelenen temel varsayımları ve belirli koşulları karşılayacak şekilde tasarlandıkları sürece, kenar etkisinin neden olduğu hata ihmal edilebilir.



Şekil 22. (a) Dielektrik CFTENJ, (b) dielektrik SFTENJ ve (c) dielektrik-dielektrik temas modu SETENJ'nin tipik modelleri

2.5.TENJ'lerin Standardizasyonu İçin Performans Değeri (FOM)

Önceki bölümde bahsedilen optimizasyon yöntemleri, TENJ'lerin çıkış performansının değerlendirme indeksleri olarak birkaç ana çıkış karakteristiğini (açık devre gerilimi V_{oc} , maksimum çıkış gücü, vb.) dikkate alır. Bu doğrudan ancak tek taraflı bir yaklaşımdır çünkü bu indeksler yalnızca TENJ'lerin anında elde ettiği tepe değerlerini karakterize eder ve cihazın kendisinin TENJ'lerin çıktısı üzerindeki etkisini yansıtamazlar. Dahası, farklı yapılara, malzemelere, temas alanlarına, dirençlere vb. sahip çeşitli TENJ'ler için, tüm bu farklı TENJ'lerin performansını sadece V_{oc} , Q_{sc} ve çıkış gücü ile değerlendirmek ve karşılaştırmak zordur. Bu nedenle, TENJ'lerin ticarileştirilmesi ve seri üretimi için büyük önem taşıyan farklı TENJ türlerinin performansını nicel olarak değerlendirmek için standart bir karakterizasyon yöntemine ihtiyaç vardır. TENJ'ler için farklı FOM'lar bu nedenle standart yöntemler olarak önerilmektedir: malzeme FOM, cihaz FOM ve performans FOM. TENJ'lerin çıktısını ve cihaz parametrelerinin çıktı üzerindeki etkisini farklı açılardan yansıtır.

Uygulama, triboelektrik katmanda kullanılan malzemenin TENJ'lerin performansını doğrudan etkilediğine dikkat çekmektedir. Böylece, malzeme FOM'u (FOM_m), TENJ'lerin performansını malzeme perspektifinden değerlendirmek için türetilir ve bir malzeme değerlendirme kriteri olarak kullanılmaktadır. ($V = -Q/(S_{\epsilon_0}) (d_0 + x(t)) + (\sigma x(t))/\epsilon_0$) (29) ve ($V=d_0/(w\epsilon_0(1-x)) Q+(\sigma d_0 x)/(\epsilon_0(1-x))$) (30) denklemlerine göre, aktarılan Q yükü ve V çıkış gerilimi, doğrusal bir ilişki gösteren yüzey yük yoğunluğuna σ bağlıdır. Diğer bir deyişle, diğer tüm koşullar aynı olduğunda, σ 'nın artışı, çıkış voltajının orantılı olarak artmasına ve ortalama çıkış gücünün kare büyümesine yol açacaktır. Olası maksimum yüzey yükü yoğunluğu doğrudan malzeme tipine göre belirlenir. Böylece, aşağıdaki gibi verilen FOM_m 'yi tanımlamak için yüzey yük yoğunluğu kullanılır:

$$FOM_m = \sigma^2 (C^2/m^4) \quad (31)$$

FOM_m , malzeme özelliğinin çıkış gücüne katkısını temsil eder ve yalnızca σ parametresini içerir. Bu nedenle, farklı malzemelerin karşılık gelen yüzey yük yoğunluğunun σ elde edilmesi büyük önem taşımaktadır. Birçok malzemenin triboelektrik performanslarını değerlendiren bir triboelektrik serisi olmasına rağmen, bu sadece niteliksel bir kriterdir. Bu nedenle, triboelektrik seriyi nicelleştirmek için bir

yöntem geliştirilmiştir (Shao J. J., 2020). Tribo-çift arasındaki yakın teması sağlamak için, triboelektrifikasyon malzemelerinden biri olarak sıvı metal kullanılır. Bir tür malzeme için doğru σ değeri, sıkı kontrollü deney koşulları altında sıvı metalle temas ettirilerek ve sıvı metalden ayrılarak ölçülür. Bu yöntemle, yaygın olarak kullanılan bir dizi malzemenin triboelektrik yük yoğunluğu elde edilmiştir (Shao J. J., 2020). Bu kantitatif triboelektrik serisi ile tasarım aşamasında uygun bir malzeme seçmek ve malzemenin etkisini FOM_m aracılığıyla değerlendirmek uygundur.



3. MATERYAL METOT

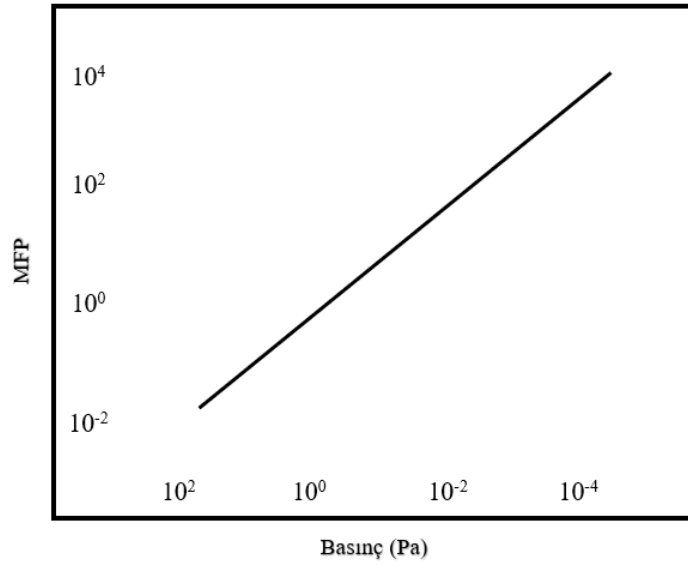
3.1. Manyetik Alan Sıçratma Metodu

İnce oksit filmler, kimyasal buhar biriktirme, elektron ışını buharlaştırma, doğru akım veya radyo frekanslı manyetik alan sıçratma, ark biriktirme, atomik katman biriktirme ve sol-jel gibi farklı yöntemlerle hazırlanabilir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) proseslerinde hazırlanan ince filmler, yukarıda bahsedilen diğer yöntemlerle kaplanan kaplamalara göre çok sayıda avantaj sergileyerek, geniş bir alan üzerinde kontrollü homojenliğe ve kalınlığa sahiptirler. Manyetik alan sıçratma tekniği, özellikle darbeli yöntemler, standart (sürekli, doğru akım) sıçratma işlemlerinde elde edilmesi zor olan ince filmlerin büyütülmesindeki koşulların oluşmasına olanak sağladığı için son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Sıçratma, bir zamanlar bilimsel bir merakтан öteye gidememiş, ince kaplamalar üretmek için giderek daha da yaygın bir şekilde kullanılmaya başlamıştır. Vakum ortamında kaplama üretmek için birkaç fiziksel buhar biriktirme yöntemi vardır ve bunlar iki ana gruba ayrılır: (i) malzemenin buhar basıncı ortam basıncından daha büyük olana kadar vakumda ısıtıldığı termal buharlaştırma tekniklerini içerenler ve (ii) yüksek enerjili iyonların bir katıya çarptığı ve atomları yüzeyden kopardığı iyonik sıçratma yöntemlerini içerenler (Swann, 1988).

İyonik sıçratma teknikleri arasında diyet sıçratma, iyon ışını sıçratma ve manyetik alan sıçratma yer alır. Sıçratma, ilk kez 1850'lerde gözlendi, ancak diyet sıçratmanın ilk kez önemli ölçüde ticari bir kaplama işlemi olarak kullanıldığını 1940'lara kadar bilimsel bir merak olarak kaldı. Bununla birlikte, diyet sıçratma, çok düşük birikme oranlarından çalışır ve birçok uygulamada, süreci ekonomik hale getirmek için çok yavaş kalmıştır. Daha sonra 1970'lerin ortalarında, manyetik olarak geliştirilmiş bir diyet sıçratma olgusu ortaya çıktı ve bu, manyetik alan sıçratma olarak bilinir hale geldi (Swann, 1988). Manyetik alan sıçratma, metalleri, alaşımları ve bileşiklerini yaklaşık 5 mikrometreye (μm) kadar kalınlıklarda çok çeşitli malzemeler üzerine biriktirmek için yüksek hızlı bir vakum kaplama tekniğidir. Diğer vakumlu kaplama tekniklerine göre birkaç önemli avantaj sergiler ve bu, mikro elektronik imalattan basit dekoratif kaplamalara kadar bir dizi ticari uygulamanın geliştirilmesine yol açmıştır.

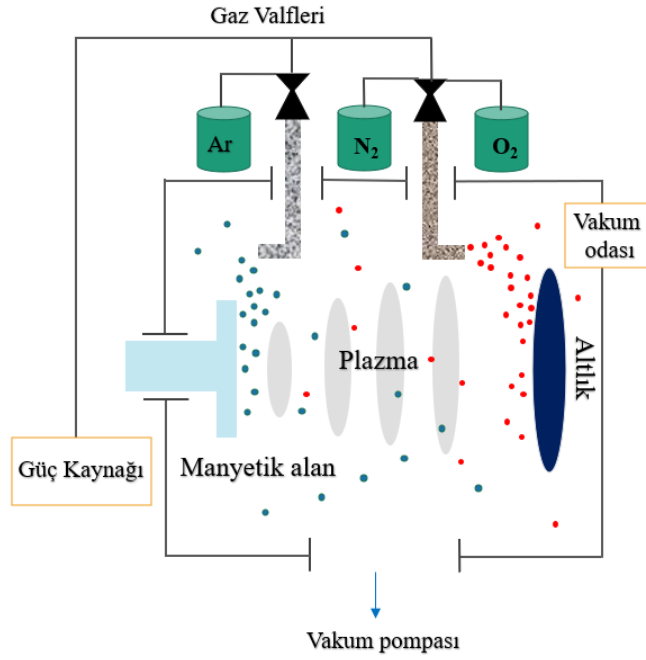
Manyetik alan sıçratma, termal buharlaştırma ve elektron ışını buharlaştırma gibi diğer vakumlu kaplama tekniklerini tamamlamak için ortaya çıkmıştır. Ancak bu teknikler bazı dezavantajlar göstermektedir. Özellikle alaşımlar ve refrakter metaller, alaşımı oluşturan buhar basınçlarındaki farklılıklar ve bunların yüksek erime noktaları nedeniyle sorunlara neden olur. Ayrıca bileşikler, kullanılan düşük buharlaşma basınçlarında kimyasal bileşenlerine ayrışabilir. Manyetik alan sıçratma bu sorunların üstesinden gelir ve başka birçok avantajı sağlar. Bu tekniğin avantajları olarak; yüksek biriktirme oranları, herhangi bir metal, alaşım veya bileşiğin püskürtülmesi kolaylığı, yüksek saflıkta filmler, filmlerin tekrarlanabilirliği, son derece yüksek yapışma yeteneği, kalınlık kontrolünün kolay oluşu, ısıya duyarlı alt tabakaları kaplama yeteneği, otomasyon kolaylığı ve geniş alanlı alt tabakalar üzerinde mükemmel homojenlik sıralanmaktadır. Sıçratma işlemini tanımlayan birkaç terim karşılanabilir (katodik sıçratma, diyot sıçratma, RF veya DC sıçratma, iyon ışını sıçratma, reaktif sıçratma) ancak bunların hepsi aynı fiziksel olgunun çeşitleridir. Sıçratma, bir malzemenin atomlarının veya moleküllerinin, yüksek enerjili parçacıkların bombardımanı ile bir hedeften fırlatılması işlemidir (Swann, 1988). Daha da önemlisi, katodik sıçratma burada tartışılan süreçtir ve bu durumda bombardıman, bir gazdaki elektriksel deşarjdan türetilen pozitif iyonlarla yapılır (Şekil 24). Malzeme, doğrudan alt tabakalar üzerine kaplanabilen kullanılabilir miktarda malzeme elde edecek şekilde hedeften çıkarılır.

Kullanışlı bir kaplama işlemi olarak sıçratma elde etmek için bir dizi kriterin karşılanması gerekir. İlk olarak, materyalden atomları çıkarmak için yeterli enerjiye sahip iyonlar oluşturulmalı ve hedefin yüzeyine doğru yönlendirilmelidir. İkinci olarak, fırlatılan atomlar, kaplanacak nesneye doğru, hareketlerine çok az direnç göstererek serbestçe hareket edebilmelidir. Bu nedenle sıçratmalı kaplama bir vakum işlemidir: (i) yüksek iyon enerjilerini korumak ve (ii) hedeften fırlatıldıktan sonra çok fazla atom gazı çarpışmasını önlemek için düşük basınçlar gereklidir. Ortalama serbest yol (MFP) kavramı burada yararlıdır. Bu, atomların başka bir gaz atomu ile çarpışmadan gidebilecekleri ortalama mesafedir.



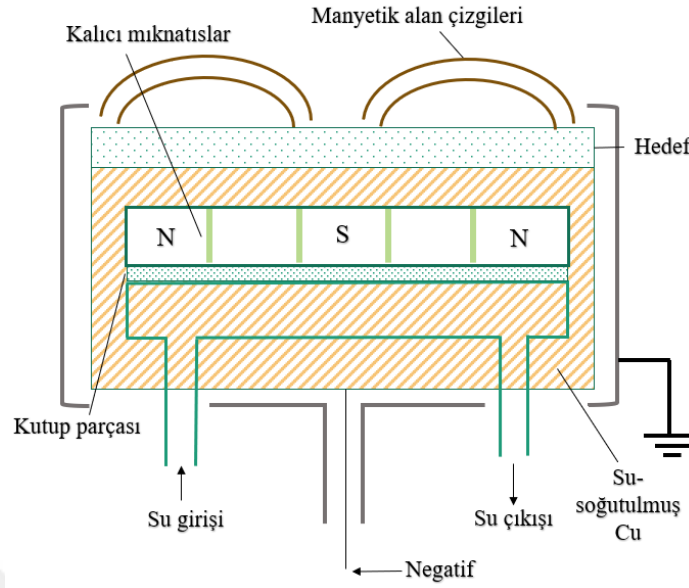
Şekil 23. MFP'nin basınçla değişimi

Şekil 23' de, MFP'nin basınçla nasıl değiştiğini gösterir ve bir gazda nispeten engelsiz seyahat elde etmek için 1 Pa (10^{-1} mbar) veya daha iyi basınçlarda çalışmanın gerekli olduğu görülebilir. Bu basıncın üzerinde malzeme birçok gaz çarpışmasına uğrar ve birikme oranları çok düşüktür. Malzeme aynı zamanda doğrudan hedefe yönlendirilebilir ve bu, birikme oranlarını daha da azaltır. Ne yazık ki, düşük basınçta çalışma ihtiyacı, bombardıman iyonlarını üretmek için gereken işlemle, yani plazma üretimiyle çelişmektedir. Tüm katodik proseslerin çalışması için bir plazma veya ısıma deşarjı gerekir. Plazma DC veya RF gücü ile üretilebilir. Bu teknik, bir diyot sıçratma hedefine özel olarak şekillendirilmiş bir manyetik alan uygulama prensibini kullanır. Prensip, katot yüzeyinin bir manyetik alana daldırılmasıdır, öyle ki elektron tuzakları oluşturulur, böylece $E \times B$ sürüklenme akımları kendi üzerlerine kapanır. Özünde, bir manyetik alan kaynağının çalışması, birincil ve ikincil elektronların, katoda yakın yerel bir bölgede, sonsuz bir "yarış pistinde" hapsediği gerçeğine dayanır. Bu şekilde, bir gaz atomu ile iyonlaştırıcı bir çarpışma yaşama şansları büyük ölçüde artar ve böylece iyonlaşma verimliliği de artar (Şekil 24). Bu, plazmanın empedansının düşmesine neden olur ve manyetik alan kaynağı diyot sistemlerinden çok daha düşük voltajlarda çalışır (birkaç kV ile karşılaştırıldığında 500-600 V). Bu daha büyük iyonizasyon verimliliği, doğrudan hedefin erozyon hızıyla orantılı olarak hedef üzerindeki iyon akımı yoğunluğunda bir artışa yol açar.



Şekil 24. Manyetik alan sıçratma yönteminin çalışma mekanizması

Sonradan uygulanan manyetik alanlar, S tabancaları vb. ancak bunlar aynı fiziksel prensibin yalnızca geometrik çeşitleridir. Ortak özellik, elektron kaymasının kontrol edilmesi ve elektronların yakalanmasıdır. Şekil 25’de verilen düzlemsel manyetik alan, fiziksel basitliği ve katodu neredeyse gerekli her boyuta genişletme yeteneği nedeniyle çok tercih edilen bir tasarımıdır. Kaynaklar birkaç metre uzunluğunda üretilebilir. Büyük katotlar özellikle sürekli işleme için uygundur. Yine de kaynakları dairesel dikdörtgen veya herhangi bir karmaşık şekle dönüştürmek kolaydır: tek kriter sonsuz bir yarış pistinin olması gerektiğidir. Şekil 25, düzlemsel bir manyetik alanı daha ayrıntılı olarak göstermektedir. Elektromıknatıslar veya kalıcı mıknatıslar kullanılabilir, ancak tasarımın basitliği için kalıcı mıknatıslar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar birkaç farklı olası geometride olabilir, ancak temel özellik, manyetik alan çizgilerinin hedef yüzeyin önünde bir tünel şekli oluşturmalarıdır. Etkili bir elektron tuzağı elde etmek için minimum 20 mt civarında alan kuvvetleri kullanılır, ancak sıklıkla bundan çok daha büyüktür.



Şekil 25. Düzlemsel manyetik alan sıçratma mekanizması

Manyetik alan sıçratma, üretilen ve biriktirilecek malzemeyi içeren bir alana hapsedilen gaz halindeki bir plazmayı içeren bir biriktirme teknolojisidir. Hedefin yüzeyi, plazma içindeki yüksek enerjili iyonlar tarafından aşındırılır ve serbest bırakılan atomlar vakum ortamından geçer ve ince bir film oluşturmak için bir alttaş üzerine birikir.

Bir sıçratma biriktirme işleminde, tüm arka plan gazlarının ve potansiyel kirleticilerin kısmi basınçlarını en aza indirmek için önce bir oda yüksek vakuma tahliye edilir. Baz basınca ulaşıldıktan sonra, plazmayı oluşturan sıçratma gazı odaya akar ve toplam basınç tipik olarak mTorr aralığında basınç kontrol sistemi kullanılarak düzenlenir. Plazma üretimini başlatılabilmesi için, genellikle sıçratma hedefinin hemen arkasında bulunan katot ile genellikle odaya elektrik toprağı olarak bağlanan anot arasında yüksek voltaj uygulanır. Püskürten gazda bulunan elektronlar, katottan uzaklaşarak yakındaki sıçratma gazı atomlarıyla çarpışmalara neden olur. Bu çarpışmalar, elektronları püskürten gaz atomlarından 'koparan' ve iyonlaşmaya neden olan elektrostatik bir itmeye neden olur. Pozitif sıçratma gazı, atomları negatif yüklü katoda doğru hızlandırılır ve hedefin yüzeyi ile yüksek enerjili çarpışmalara yol açar. Bu çarpışmaların her biri, hedefin yüzeyindeki atomların, substratın yüzeyine ulaşmak için yeterli kinetik enerjiyle vakum ortamına atılmasına neden olur. Mümkün olduğunca çok sayıda yüksek enerjili çarpışmayı kolaylaştırmak için (artan biriktirme

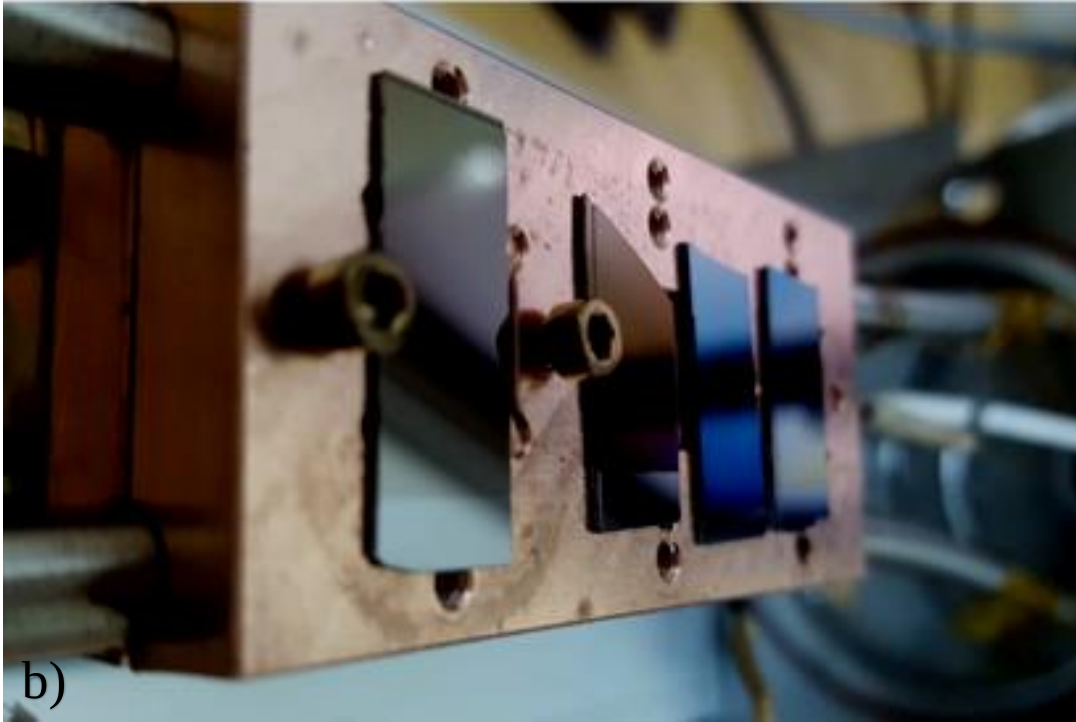
oranlarına yol açar) sıçratma gazı tipik olarak argon veya ksenon gibi yüksek moleküler ağırlıklı bir gaz olarak seçilir. Reaktif bir sıçratma işlemi isteniyorsa, film büyümesi sırasında odaya oksijen veya azot gibi gazlar da verilebilir. Bir sıçratma kaynağı, plazmadaki elektronları hedefin yüzeyinde veya yakınında sınırlamak için çok güçlü mıknatıslardan yararlanır. Elektronları sınırlamak sadece daha yüksek yoğunluklu bir plazmaya ve artan biriktirme oranlarına yol açmakla kalmaz, aynı zamanda bu elektronların alttaş veya büyüyen film ile doğrudan etkisinin neden olacağı hasarı da önler. Manyetik alan sıçratma tekniği, kaynak malzemenin erimesini ve buharlaşmasını gerektirmez, bu da diğer PVD teknolojilerine göre birçok avantaja yol açar: ilk olarak, neredeyse tüm malzemeler, erime sıcaklıklarına bakılmaksızın sıçratma ile biriktirilebilir; ikincisi, kaynaklar alttaşın ve kaplamanın gereksinimlerine göre odanın herhangi bir yerine ölçeklendirilebilir ve konumlandırılabilir; son olarak, alaşımların ve bileşiklerin filmleri, kaynak malzemeninkine benzer bileşimi korurken biriktirilebilir.

Başarılı manyetik alan sıçratma tekniği, doğru güç dağıtım sistemi seçimini gerektirir. DC güç kullanarak manyetik alan sıçratma, metaller veya şeffaf iletken oksitler (TCO'lar) gibi iletken malzemelerin depolanması için etkili ve ekonomik bir seçimdir. Fe (demir), Ni (nikel) veya Co (kobalt) gibi manyetik malzemeler için, dc manyetik alan, güçlü bir manyetik alan içinde plazma üretmek için özel olarak seçilen mıknatıslarla yapılandırılabilir. Bununla birlikte, iletken olmayan malzemelerin biriktirilmesi, farklı bir güç dağıtım sistemi gerektirir. Radyo frekansı (RF) gücü, yalıtım hedef malzemelerinin sıçratma birikimi için kullanılabilir ve darbeli dc gücü, yalıtım malzemelerinin iletken bir metal hedeften reaktif sıçratma birikimi için kullanılabilir. Yalıtım malzemelerinin sıçratma biriktirmesi dc güç ile yapılamaz. Oksitler, nitritler ve seramikler gibi malzemeler çok büyük DC empedansına sahiptir ve bir plazmayı tutuşturmak ve korumak için engelleyici derecede yüksek voltajlar gerektirir. Bu malzemelerin empedansı, uygulanan gücün sıklığı ile değişir. Radyo frekanslarında (RF) (tipik olarak 13,56 MHz'de) verilen güç ve otomatik empedans eşleştirme ağı kullanılarak, devrenin toplam empedansı, tipik sıçratma ortamlarında plazma ateşlemesi için uygun olan 50 ω 'ye kadar düzenlenebilir.

İnce filmlerin, alttaş üzerine büyüme sürecinin manyetik ve yapısal özelliklerine etkisi oldukça fazladır. Bu süreci tanımlamak adına ortamdaki

parametrelere bakmak gerekmektedir. Sıçratma gaz basıncı, hedef alttaş arasındaki uzaklık, sıçratma gücü ve alttaş sıcaklığı süreci oluşturan temel parametrelerdir. Sıçratma gaz basıncı, soy gaz iyonlarını hedef yüzeye çarptırarak hedef yüzeyinden çıkan atomları alttaşa yönlendirmesini sağlamaktadır. Düşük basınçlarda sıçratma gerçekleştirildiğinde, oluşan plazmanın enerjisi saçılan atomların enerjisinden daha düşük olacaktır. Bu olayda alttaş üzerinde yüksek bir hareketlilik oluşturacağı için homojen bir büyütme elde edilemeyecektir. Fazla basınçlarda ise koparılan atomlar plazma ortamından dolayı ısısal bir etkiyle karşılaşacak, bu ısısal etkiyle de alttaşın yüzeyine gelen atomlar yeteri kadar hareketli olmadığı için yine homojen bir büyüme elde edilemeyecektir. Homojen olmayan ince filmler, belli bir strese stres ise gerilmelere neden olmaktadır. Bu sebeple, basınç filmlerin büyütülmesinde önemli bir rol almaktadır. Hedef ve alttaş arasındaki mesafe arttırıldığında hedef atomların hareketliliği azalma söz konusudur. Bu mesafenin büyütülen ince filmlerin büyüme hızı ve tanecik boyutuyla doğrudan ilişkisi vardır. Büyüme hızı yavaşsa tanecik boyutları küçük, olması gerekenden fazla olması ise tanecik boyutlarının büyük olmasına sebep olmaktadır. Sıçratma gücü; düşük olduğu durumlarda yüzeyde çekme gerilimi olur, bu gerilim yüzeyde parçacıkların ve hareketliliğin artmasına neden olmaktadır. Büyüme hızı ve sıçratma gücü arasında doğrusal bir orantı bulunmaktadır. Eğer sıçratma basıncı gereğinden fazla olursa film yüzeyinde beklenmeyen kusurlar meydana gelir. Alttaş sıcaklığı ince filmlerin istenilen özellikte olabilmesi için çok önemlidir. Alttaş üzerine gelen atomlar onları bağlayacak sıcaklığa sahip olmadıkları takdirde istenilen homojenlik ve kristal yapı elde edilemez. Alttaş üzerine gelen atomlara gereken enerji alttaş sıcaklığı kullanılarak verilir. Bu parametreler sağlandığında istenilen homojenlik ve yapıda ince film üretilmektedir.

Bu tez çalışmasında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan 0.5 nm'den küçük hassasiyette okuma yapılabilen, her bir kaynağa, uzunluğu 3'ten 5'e kadar olan buharlaştırma elementleri bağlanan ve her bir kaynağın 200 akım (A) taşıyabildiği, iki kaynaklı VAKSİS PVD MT 2M2T marka (Şekil 26a) ince film üretim sistemi kullanılmıştır. Şekil 26b'de ise ısıtılma işleminin gerçekleşeceği örnek tutucusu deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 26. a) Manyetik alan sıçratma cihazı ve b) ısıtıl işlemin gerçekleştiği örnek tutucusu deney düzeneği

3.2. İnce Filmlere Isıl İşlem Uygulanması

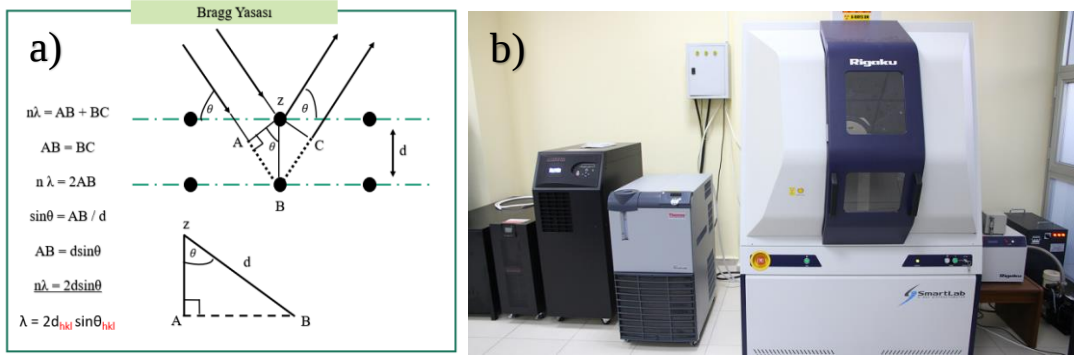
Üretilen ince filmlerin kristal özelliklerinin geliştirilebilmesi ve ince filmlerde alttaşın üzerinde büyümesinden kaynaklı olabilecek olan stresin ortadan kaldırılması için, seçilen tüm ince filmler ısıtıl işlem fırınında tavlannmıştır. İnce filmlerin ısıtıl işlemlerinin yapılacağı bu özel tasarım fırının içine yerleştirilen örnek tutucusu ve örnekler Şekil 26’da verilmektedir. Cihaz için sıcaklık kontrolü Lakeshore marka 335 Model sıcaklık kontrolcüsüyle sağlanmıştır. Bu sıcaklık kontrolcüsü 10-1500 K sıcaklık aralığının da 0.01 K sıcaklık doğruluğunda sıcaklık kontrolü yapılabilmektedir. Bu deney düzeneğinde 4 adet 50 Watt’lık ısıtıcı kullanılmıştır.

3.3. X-ışını Kırınım Metresi (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), öncelikle kristalin bir malzemenin faz tanımlaması için kullanılan hızlı bir analitik tekniktir ve birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlamaktadır. X-ışını kırınımı, tek renkli X-ışınlarının ve kristalin bir numunenin yapıcı girişimine dayanır. X-ışınları, tek renkli radyasyon üretmek için filtrelennmiş, konsantre olmak için harmanlanmış ve numuneye doğru yönlendirilmiş bir katot ışını tüpü tarafından üretilir. Olay ışınlarının numune ile etkileşimi, koşullar Bragg Yasasını (Denklem 32) karşıladığında yapıcı girişim (ve kırınımlı bir ışın) üretilmektedir. Bu yasa, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu kırınım açısı ve kristalin bir numunedeki kafes aralığı ile ilişkilendirir. Şekil 27’de görüldüğü gibi örgü düzlemlerin arasındaki uzaklık d , ışının düzlemlerle yaptığı açı θ olduğu durumda iki düzlemden saçılan ışınlar arasında faz farkı meydana gelmektedir. Saçılan ışınların yol farkı, dalga boyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir ($2d \geq \lambda$).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (32)$$

Kırınım zirvelerinin d aralıklarına dönüştürülmesi, malzemenin tanımlanmasına izin verir, çünkü her maddenin bir dizi benzersiz d aralığı vardır. Tüm kırınım yöntemleri, bir X-ışını tüpünde X-ışınlarının üretilmesine dayanır. Bu X-ışınları numuneye yönlendirilir ve kırınımlı ışınlar toplanır.



Şekil 27. a) Bragg yasasının şematik gösterimi ve b) çalışmada kullanılan X-ışını kırınım metresinin resmi

X-ışını difraktometreleri; X-ışını tüpü, numune tutucu ve X-ışını detektörü olmak üzere üç temel unsurdan oluşmaktadır. Elektron üretmek için bir filamanı ısıtır, belli bir voltaj uygulayarak elektronları bir hedefe doğru hızlandırır, hedef malzemeyi elektronlarla bombardıman ederek bir katot ışın tüpünde üretilir. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını yerinden çıkarmak için yeterli enerjiye sahip olduğunda, karakteristik X-ışını spektrumları üretilir. Bu spektrumlar, en yaygın olanları K_α ve K_β olmak üzere birkaç bileşenden oluşur. K_α , $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ 'den oluşur. $K_{\alpha 1}$, biraz daha kısa dalga boyuna ve $K_{\alpha 2}$ 'nin iki katı yoğunluğa sahiptir. Spesifik dalga boyları, hedef malzemenin (Cu, Fe, Mo, Cr) karakteristiğidir. Kırınım için gerekli olan monokromatik X-ışınlarını üretmek için folyolar veya kristal monokrom cihazlarıyla filtreleme gereklidir. $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ dalga boyları bakımından ikisinin ağırlıklı ortalaması kullanılacak şekilde yeterince yakındır. Bakır, CuK_α radyasyonu = $1.5418\text{\AA}$ ile tek kristal kırınım için en yaygın hedef malzemedir. Bu X-ışınları numuneye yönlendirilir. Numune ve dedektör döndürüldükçe yansıyan X-ışınlarının yoğunluğu kaydedilir. Numuneye çarpan X-ışınlarının geometrisi Bragg Denklemine sağladığında, yapıcı girişim meydana gelir ve yoğunlukta bir tepe noktası meydana gelir. Bir dedektör, bu X-ışını sinyalini kaydeder ve işler ve sinyali, daha sonra yazıcı veya bilgisayar monitörü gibi bir cihaza çıkış olarak verilen bir sayım hızına dönüştürür. Bir X-ışını difraktometresinin geometrisi, numunenin paralelleştirilmiş X-ışını ışını yolunda θ açısıyla dönmesini sağlarken, X-ışını detektörü kırılan X-ışınlarını toplamak için bir kola monte edilir ve belirli bir hızda döner. Açıyı korumak ve numuneyi döndürmek için kullanılan alete açı ölçer denir. Tipik toz desenleri için veriler, X-ışını taramasında önceden ayarlanmış açılar olan $\sim 5^\circ$ ila 70° arasında 2θ 'da toplanır.

Tarama sonucu elde edilen bulguların gösterildiği grafiğe, X-ışını kırınım deseni denir. Kırınım deseni kullanılarak malzeme hakkında birçok bilgiye ulaşmak mümkündür. Rietveld analizi kullanılarak, malzeme hakkında birim hücre uzunlukları, yoğunlukları, hacmi, atomların koordinatları ve atomlar arası uzaklık bilgilerine ulaşmak mümkündür. Birim hücreyle alakalı olan bütün parametreler ve değişkenler arıtılabilmektedir. En küçük kareler yöntemiyle, gözlenen ve ölçülen arasındaki farkı en aza indirmek amacıyla birçok arıtılabilir parametreler bulunmaktadır. Karışım halindeki fazlar için i noktasındaki toz deseninin tüm Bragg yansımaları cinsinden hesaplanan şiddeti $y_i(hes)$ aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Denklem 33).

$$y_i(hes) = S \cdot \sum_{hkl} L_{hkl} \cdot A_{hkl} \cdot P_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) + y_i^b \quad (33)$$

S ; skala faktörü, hkl ; miller indisleri, L_{hkl} ; Lorentz katsayısı, A_{hkl} ; soğurma sayısı, P_{hkl} ; kutuplanma katsayısı, F_{hkl} ; Bragg yansıması için yapı faktörü, φ ; yansıma profil fonksiyonu ve y_i^b ; taban sayımıdır.

Yapısal değişkenler Bragg yansıma şiddetlerini etkilemektedirler. Profil değişkenleri ise, cihaz ve örnekten gelen katkıları göstermektedirler. Kırınım metreden ve örnekten kaynaklanan şiddetler için taban sayımı da Rietveld hesabına katılmalıdır. Bragg yansımaları için uygun profil fonksiyonlarının ikisi aşağıda sırasıyla Gauss (34) ve Lorentz (35) tipi olarak verilmiştir.

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_{hkl}\pi^{1/2}} \exp\left(\frac{-C_0(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}\right) \quad (34)$$

$$\frac{C_1^{1/2}}{H_{hkl}\pi} \left(\frac{1}{1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}} \right) \quad (35)$$

Bu fonksiyonlarda kullanılan değerler ise;

$$\begin{aligned} C_0 &= 4 \ln 2 \\ C_1 &= 4 \\ H_{hkl}^2 &= U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \end{aligned} \quad (36)$$

W, V ve U arıtılabilir değişkenler olarak tanımlanırken, H_{hkl} bir yansımanın yarı şiddet değerindeki genişliğidir. Gözlenen ve hesaplanan toz kırınım desenlerinin şiddetleri arasındaki fark, bu şiddetleri birbirlerine yaklaştıracak şekilde en küçük kareler yöntemi ile bulunmaktadır. Bu yöntemin hassasiyeti için şiddetler arasındaki fark hesaplanırken bunların ağırlık fonksiyonları da göz önünde bulundurulur.

$$S_y = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{hi})^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y_{hi})^2}{y_i} \quad (37)$$

$$w_i = \frac{1}{y_f} = \frac{1}{\sigma_i^2} : \text{ağırlık fonksiyonu}$$

Burada y_i ; i. Adımda gözlenen şiddet, y_{hi} ; i. adımda hesaplanan şiddet ve N; x-ışını toz kırınım desenindeki veri sayısıdır. Bu analizler kullanılarak yansıma konumlarındaki şiddetlerin Miller indisleri uzay grubuna ait yansıma koşullarından bulunup, birim hücre parametreleri arıtılmaktadır. Arıtım yönteminde güvenilirliğin sağlanması, gözlenen ve hesaplanan şiddet değerleri arasındaki uyumun en iyi hale getirilmesi önemlidir. Bu uyumda tamamen modelin yeterliliğiyle doğru orantılıdır.

Arıtım işlemi gerçekleştikten sonra uyumun anlaşılabilmesi için her bir döngü için bazı parametreler kullanılmaktadır. Bunlar R_F , R_B , R_P , R_{WP} , R_{EXP} , χ^2 , dir.

R_F , Yapı faktörü;

$$R_F = \frac{\sum |(I_{hkl}^{göz})^{1/2} - (I_{hkl}^{hes})|}{\sum (I_{hkl}^{göz})^{1/2}} \quad (38)$$

R_B , Bragg faktörü;

$$R_B = \frac{\sum |(I_{hkl}^{göz}) - (I_{hkl}^{hes})|}{\sum (I_{hkl}^{göz})} \quad (39)$$

R_P , Desen faktörü;

$$R_P = \frac{\sum |(y_i^{göz}) - (y_i^{hes})|}{\sum (y_i^{göz})} \quad (40)$$

R_{WP} , Ağırlık desen faktörü;

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum w_i \left((y_i^{göz}) - (y_i^{hes}) \right)^2}{\sum w_i (y_i^{göz})^2} \right\}^{1/2} \quad (41)$$

R_{EXP} , Beklenen değer faktörü;

$$R_{EXP} = \left\{ \frac{N-P+C}{\sum w_i (y_i^{göz})^2} \right\}^{1/2} \quad (42)$$

χ^2 , Bragg katsayısı;

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i \left((y_i^{göz}) - (y_i^{hes}) \right)^2}{N-P} \quad (43)$$

Burada, N ; alınan ölçüm nokta sayısı, P ; arıttığı parametre sayısı ve C ; sınırlayıcı fonksiyon sayısıdır. XRD, bilinmeyen bir mineralin tanımlanması için güçlü ve hızlı (<20 dakika) tekniktir. Minimum numune hazırlamak yeterlidir ve veri yorumlama nispeten basittir. X-ışını kırınım deseni kullanılarak parçacık boyutu hesabı yapmak mümkündür. Ortalama 1000 Å altında olan kristal boyutları, uygun genişlemeler ile x ışını kırınımında çizgiler halinde görülür ve bu çizgiler parçacıkların gerçek boyutlarını verir. Domain olarak adlandırılan bu bölgelerde görülen çizgi genişlemesi parçacıkların ortalama boyutlarının hesaplanmasını sağlamaktadır. Stresin olmadığı varsayıldığında parçacık boyutları (D) Debye Scherrer eşitliği kullanarak hesaplanmaktadır.

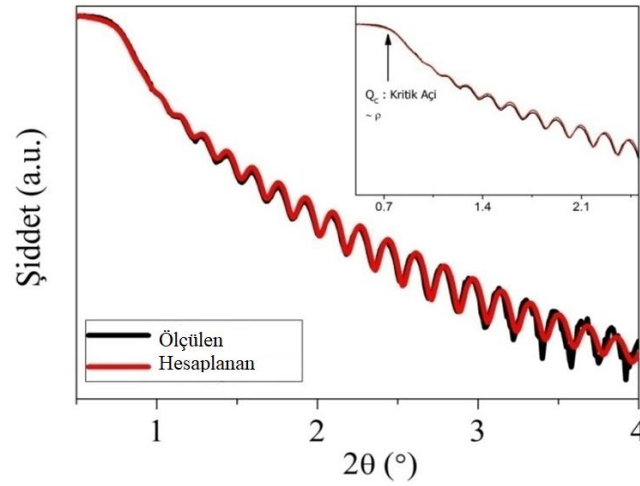
$$D \approx \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (44)$$

β , radyan cinsinden yarı genişlik, λ dalga boyu, θ 'da pikin bulunduğu kırınım açısını ifade eder. XRD, Film ve alttaş arasındaki kafes uyumsuzluğunun belirlenmesi ve gerilim ve gerininin çıkarılması, sallanma eğrisi ölçümleri ile filmin çıkık yoğunluğunun ve kalitesinin belirlenmesi, çok katmanlı epitaksiyel yapılarda süperkafeslerin ölçülmesi ve polikristalin bir numunede tanelerin oryantasyonu gibi dokusal ölçümler yaparak ince film örneklerini karakterize etmektedir.

X-ışını reflektometre ölçümleri (XRR), ince filmlerin kalınlıkları, yüzey pürüzlülükleri ve yoğunluğu hakkında bilgi edinilebilmektedir. Ama bu yöntemin geçerli olduğu kalınlık değeri en fazla 200 nm’dir. Düz bir yüzeyden yansıtılan X-ışınının yansıma açısının gelme açısına eşit olduğu noktadaki şiddetleri arasındaki farkın ölçülmesi prensibi ile çalışmaktadır. Elde edilen eğrinin matematiksel ifadesi ise eşitlik 45 ile verilmektedir. İnce film katman kalınlığı, gelen X-ışının dalga boyu, gelen ile yansıyan arasındaki açıdır.

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{1}{\Delta\theta} \quad (45)$$

Elde edilen X-ışını reflektometre deseni arıtım program yardımı ile analiz edilerek ince filmlerin kalınlıkları, yüzey pürüzlülükleri ve yoğunlukları hesaplanabilmektedir.



Şekil 28. Ölçülen ve hesaplanan X-ışını reflektometre desenleri, ana grafiğin içinde grafik ise 0,6 ile 2,2° arasına yakınlaşarak gösterimi

Desende gözlemlenen saçak sayısının artması filmin kalınlığının arttığını gösterirken, başlangıç şiddetinin değişimine göre yoğunluğu hakkında ve eğrinin eğimine bağlı olarak da filmin pürüzlülüğü hakkında bilgi vermektedir.

Bu tez çalışmasında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan 30 kV’luk CuK_α kaynaklı, Rigaku Smart-Lab model X-ışını kırınım metresi kullanılarak hem X-ışını kırınım desenleri hem de X-ışını reflektometre ölçümleri alınmıştır.

3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için odaklanmış bir yüksek enerjili elektron demeti kullanır. Elektron-numune etkileşimlerinden türetilen sinyaller, numuneyi oluşturan malzemelerin dış morfolojisi (doku), kimyasal bileşimi ve kristal yapısı ve oryantasyonu dahil olmak üzere numune hakkında bilgi verir. Çoğu uygulamada, numune yüzeyinin seçilen bir alanı üzerinde veriler toplanır ve bu özelliklerde uzamsal varyasyonları gösteren 2 boyutlu bir görüntü oluşturulur. Genişliği yaklaşık 1 cm ile 5 mikron arasında değişen alanlar, geleneksel SEM teknikleri (20X ile yaklaşık 30.000X arasında değişen büyütme, 50 ile 100 nm uzaysal çözünürlük) kullanılarak bir tarama modunda görüntülenebilir. SEM, numune üzerinde seçilen nokta konumlarının analizlerini de gerçekleştirebilir; bu yaklaşım, kimyasal bileşimleri (EDS kullanarak), kristal yapıyı ve kristal yönelimlerini (EBSD kullanarak) niteliksel veya yarı niceliksel olarak belirlemede özellikle yararlıdır.

Bir SEM'deki hızlandırılmış elektronlar, kinetik enerji taşır. Taşınan kinetik enerji, katı numunede gelen elektronlar yavaşlatıldığında elektron-örnek etkileşimleri tarafından üretilen çeşitli sinyaller olarak dağıtılır. Sinyaller, ikincil elektronları (SEM görüntüleri üreten), kırınan geri saçılan elektronları, geri saçılan elektronları (BSE), fotonları (temel analiz için kullanılan karakteristik X-ışınları ve süreklilik X-ışınlar), görünür ışık (katodoluminesans--CL) ve ısıyı içerir.

İkincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar, numuneleri görüntülemek için yaygın olarak kullanılır: ikincil elektronlar, numuneler üzerinde morfoloji ve topografiyi göstermek için en değerlidir. Geri saçılan elektronlar, çok fazla numunelerdeki bileşimdeki kontrastları göstermek için önemlidir (yani hızlı faz ayrımı için). X-ışını üretimi, numunedeki atomların ayırık orbitallerinde (kabuklarında) elektronlarla gelen elektronların esnek olmayan çarpışmaları ile üretilir. Uyarılmış elektronlar daha düşük enerji durumlarına döndükçe, sabit bir dalga boyuna sahip X-ışınları verirler (bu, belirli bir element için farklı kabuklardaki elektronların enerji seviyelerindeki farkla ilgilidir). Böylece, elektron ışını tarafından "uyarılan" bir mineraldeki her element için karakteristik X-ışınları üretilir. SEM analizi "tahribatsız" olarak kabul edilir; yani elektron etkileşimleri tarafından üretilen x-ışınları numunenin

hacim kaybına yol açmaz, bu nedenle aynı malzemeleri tekrar tekrar analiz etmek mümkündür.

Tüm SEM'lerin temel bileşenleri: elektron kaynağı ("Tabanca"), elektron lensleri, örnek aşama, ilgilenilen tüm sinyaller için dedektörler, ekran / veri çıkış cihazlarıdır. Altyapı gereksinimleri: güç kaynağı, vakum sistemi, soğutma sistemi, titreşimsiz zemin, Ortam manyetik ve elektrik alanlarından arındırılmış odadır. SEM'lerin her zaman en az bir dedektörü vardır (genellikle ikincil bir elektron dedektörü) ve çoğunun ek dedektörleri vardır. Belirli bir cihazın spesifik yetenekleri, hangi dedektörleri barındırdığına kritik olarak bağlıdır.



Şekil 29. Bu çalışmada kullanılan JEOL 6510 model SEM ve b) FEI Quanta 200 Alan Emisyonlu SEM

Bu tez çalışmasında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan JEOL 6510 model SEM ve Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (UNAM) bulunan FEI Quanta 200 Alan Emisyonlu SEM kullanılmıştır (Şekil 29).

3.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

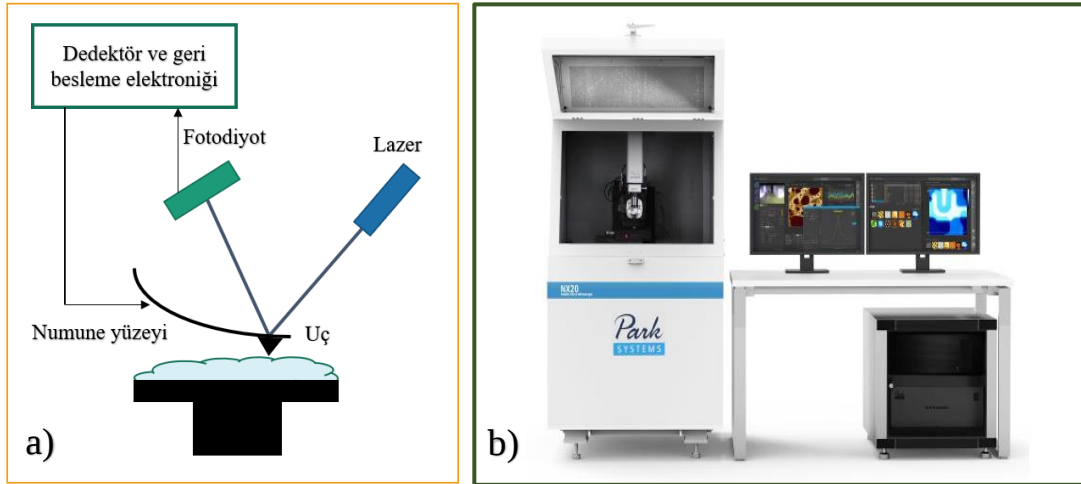
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), birincil rolleri manyetizma, yükseklik, sürtünme gibi ölçüm özelliklerini içeren bir tür taramalı prob mikroskobudur. Çözünürlük, optik kırınım sınırından çok daha doğru ve etkili olan bir nanometre ile ölçülür. Ölçüm için bir sonda kullanır ve verilerin toplanması, sondanın bulunduğu yüzeye dokunmayı içerir. Tarama sondası mikroskobu, numunenin bir bölümü üzerinde sondayı raster taradığında ve aynı anda yerel özelliklerini ölçerken bir görüntü oluşur. Ayrıca, bir elektrik komutuyla tarama sırasında küçük, doğru ve kesin

hareket sağlamak için DNA, biyolojik proteinler, kristal vb. gibi seçili katı malzemelerde biriken elektrik yükleri olan piezoelektrik elementlere de sahiptirler.

Atomik Kuvvet Mikroskobu, moleküller arası kuvvetleri ölçme prensibiyle çalışır ve numunenin problemlenmiş yüzeylerini nano ölçekte kullanarak atomları görür. İşlevi, yüzey algılama, algılama ve görüntülemeyi içeren üç ana çalışma ilkesiyle sağlanır.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), bir konsol (bir kiriş veya plaka gibi sert bir bloktan yapılmış, desteğin ucuna bağlanan, çıkıntı yaptığı ve dikey olarak dik olarak düz bir bağlantı oluşturan bir eleman) kullanarak yüzey algılaması gerçekleştirir (Şekil 30). Konsol, numune yüzeyine yaklaştığında yüzey ve uç arasında çekici bir kuvvet oluşturarak numune yüzeyini tarayan keskin bir uca sahiptir. Numunenin yüzeyine temas ederek çok yaklaştığında, bir itme kuvveti kademeli olarak kontrolü ele alır ve konsolun yüzeyden uzaklaşmasını sağlar. Konsolun numune yüzeyinden uzağa sapması sırasında, ışının yansıma yönünde bir değişiklik olur ve bir lazer ışını, konsolun düz yüzeyinden bir ışın yansıtarak kaçınmayı algılar. Pozitif duyarlı bir foto diyot kullanarak, bu sapma değişikliklerini ve ışığın yönündeki değişikliği izler. Yansıyan ışın ve verileri kaydeder.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), konsolu ilgili bir bölüm üzerinde tarayarak, numunenin yüzey topografyasının görüntüsünü alır. Numune yüzeyinin ne kadar yükseltilmiş veya ne kadar düşük olduğuna bağlı olarak, pozitif duyarlı foto diyot (PSDP) tarafından izlenen ışının sapmasını belirler. Mikroskop, numune yüzeyinin hemen üzerindeki konsol ucunun uzunluğunu kontrol eden bir geri besleme döngüsüne sahiptir, bu nedenle lazer konumunu koruyacak ve böylece görüntünün yüzeyinin doğru bir görüntüleme haritasını oluşturacaktır.



Şekil 30. a) Atomik kuvvet mikroskobu çalışma görseli ve b) kullanılan AFM cihazı

Atomik kuvvet mikroskopları, AFM tarafından yapılan bu etkileşimler için Van der Waals, termal, elektriksel ve manyetik kuvvet etkileşimleri gibi kuvvet etkileşimlerini ölçmek için çeşitli tekniklere sahiptir. Numune yüzeyini tespit etmek ve saptırmalara maruz kalmak için kullanılan modifiye edilmiş uçlar, örnekleri görüntülemek için kullanılan yazılım ayarlamaları, geri besleme döngüsü kontrolü bir lazer saptırıcı kullanarak kuvvet etkileşimlerini ve uç konumlarını kontrol etme gibi işlevleri kontrol etmeye yardımcı olan parçalar bulunmaktadır. Lazer, konsolun arkasından ve uçtan yansır ve uç numunenin yüzeyi ile etkileşime girerken, lazerin fotodedektör üzerindeki konumu, numunenin yüzeyini ve ölçümü izlemek için geri besleme döngüsünde kullanılır. Sapma atomik kuvvet mikroskobu, bir lazer ışını saptırma sistemi ile yapılmıştır. Lazer, AFM kolunun arkasından hassas dedektöre yansıtılır. Uç yarıçapı yaklaşık 10 nm olan silikon bileşiklerinden yapılır. Kuvvet ölçümü AFM çalışır ve kuvvet etkileşimlerine büyük ölçüde bağlıdır, üretilen görüntüye katkıda bulunurlar. Kuvvetler, konsolun sertliği bilindiğinde, saptırma kolunun hesaplanmasıyla ölçülür. Bu hesaplama, Hooke yasası ile tanımlanır:

$$F = -kz \quad (44)$$

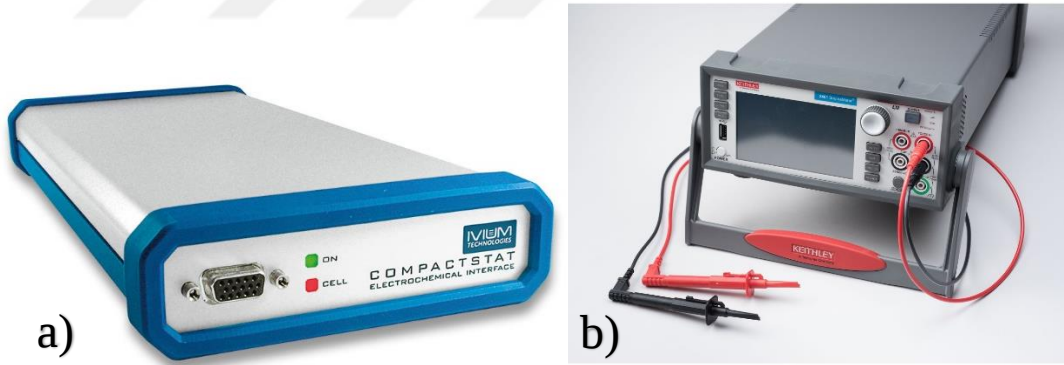
Burada F kuvvet, k kolun sertliği ve z kolun büküldüğü mesafedir.

Bu tür mikroskopi, katı hal fiziği, yarıiletken çalışmaları, moleküler mühendislik, polimer kimyası, yüzey kimyası, moleküler biyoloji, hücre biyolojisi, tıp ve fizik gibi doğa bilimlerindeki çeşitli disiplinlerde yer almaktadır. Örneklerden

atomları tanımlama, atomlar arasındaki kuvvet etkileşimlerinin değerlendirilmesi, atomların fiziksel değişen özelliklerini inceleme, mikrotübüller gibi protein komplekslerinin ve montajının yapısal ve mekanik özelliklerini inceleme ve kanser hücreleri ile normal hücreleri ayırt etme ve komşu hücreleri, şekillerini, hücre duvarı sertliğini değerlendirmek ve ayırt etmek amacıyla kullanılır. Bu çalışmada Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (UNAM) bulunan Park Systems markasına ait AFM XE 15 cihazı kullanılmıştır (Şekil 29b).

3.6. Elektriksel Direnç ve Zaman Ölçümleri

Yarı-iletken ince filmlerin direnç değerlerini hatasız ve yüksek hassasiyetle okuyabilmek için 4 nokta ölçüm tekniği (Wan der Pauw) kullanılmıştır. Tüm ince filmler oda sıcaklığında proje kapsamında Keithley 2461 marka kaynak metre kullanılarak ölçülmüştür. TEKTRONIX firmasına ait KickStart (Versiyon 2.6) yazılımı kullanılarak ince filmlere ait akım-gerilim eğrileri (I-V) elde edilmiştir (Şekil 31). İnce filmlerin zaman ölçümleri ise IVIUM TECHNOLOGIES marka elektrokimyasal analizör kullanılarak 1 MHz-1 Hz aralığında belirli voltaj aralığında ölçülmüştür.



Şekil 31. Zamana bağlı elektriksel ölçümlerin gerçekleştirildiği cihaz ve I-V ölçümlerinde kullanılan cihaz

Büyütülmesi gerçekleştirilen TiO_2 ince filmlerin elektriksel özelliklerini ortaya koyabilmek amacıyla, yarıiletkenlere diyot özelliği kazandırılarak bunların diyot davranışı incelenmiştir. Elektriksel özelliklerini değerlendirmek için, I-V verileri grafik haline getirilmiştir. Açma gerilimi (V_{on}), diyotun önemli akım akışının başladığı nokta olarak tanımlanabilirken, düzeltme oranı (DO) pozitif ve negatif ön gerilim gerilimi için akım oranı olarak karakterize edilmektedir. Diyotlar için düşük V_{on} ve yüksek R değerleri, hızlı anahtarlama ve diyot performanslarının iyileştirilmesi için

gereklidir. Ayrıca malzeme karakterizasyonu sırasında ortaya konulabilecek üstün özellikleri belirlemede de kullanılmaktadır. Diyotların V_{ON} değerleri en yüksek özellik gösteren TiO_2 ince film için 75 W, 10 mTorr ve %10 O_2 örnek ile 0.7 V'den 0,2 V'a kadar indirilmesi başarılmıştır. Aslında bu durum çok küçük ön gerilimlerle basamak aşılması anlamı da taşımaktadır. Ek olarak, üretim optimizasyon çalışmaları sırasında üretilen tüm TiO_2 filmler iyi doğrultucu davranışa sahiptir. Ancak doğrultucu davranışların içinde en iyileri seçilerek özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu tür özellikler, p-n arabirimi arasındaki kafes uyumsuzluğu ve yarıiletkenlerden kontaklarda gelişmiş şarj enjeksiyonu nedeniyle arabirim tuzaklarındaki azalmayla belirtilmektedir. TiO_2 ince filmler için gerçekleştirilen üretim optimizasyon çalışmaları yapılmış, aralarında çok büyük değişimler gözlemlenmemiştir.

3.7. Triboelektrik Ölçüm Sistemi

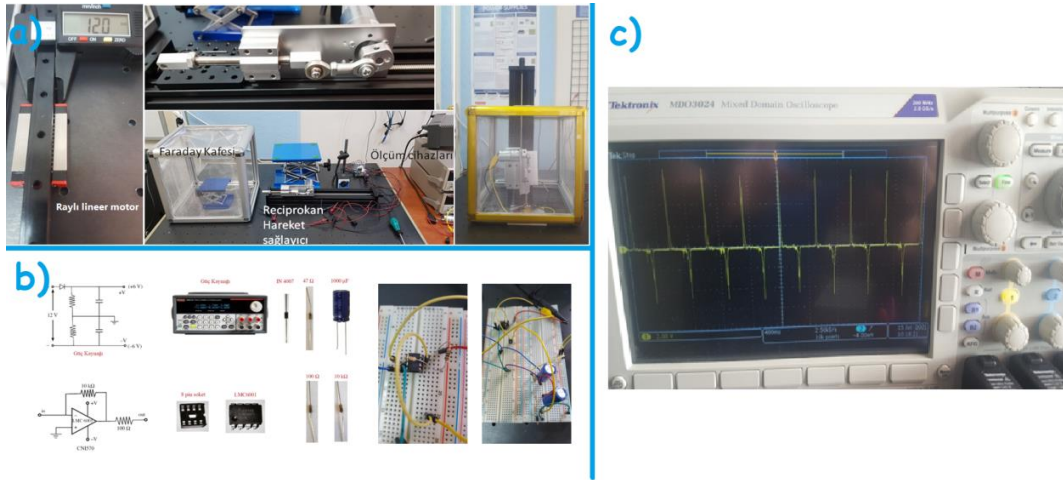
Nanojeneratörleri tasarlamadan önce sistemin stabil olarak çalışabilmesi ve dış ortamdaki gürültülerden etkilenmemesi çeşitli düzenlemeler yapılmıştır. Öncelikli olarak sistemin ve ekipmanların hareketsiz kalması ve her şeyin düzgün hizalı olması ve en önemlisi titreşimden uzak kalması için optik masa benzeri bir masa tasarlanıp yapılmıştır. Paslanmaz çelik kullanarak yapılan masa üzerine lazer kesim cihazıyla eşit mesafede delikler açılarak tüm sisteme ait ekipmanlar üzerine montelenmiştir. Yanı sıra bilindiği üzere elektromanyetik dalgalar her yerdedir. Çevremizdeki nesneleri görmemizi sağlayan görünür ışık, yayınların radyomuza ulaşmasını sağlayan radyo dalgaları ve benzeri olan bu elektromanyetik dalgalar bazen cihazların çalışmasını etkileyebilir. Faraday kafesi ise bozucu etkisi olan bu elektromanyetik dalgaların kafesin dışında kalmasını sağlar. Bilindiği gibi metal atomlarının en dış elektron kabuğundaki değerlik elektronları serbest olarak hareket edebilir. Metaller bu sayede elektriği iletebilirler. Dışarıdan bir elektrik alan etki etmediği sürece, kafesi oluşturan iletken malzemenin yapısındaki artı ve eksi yükler malzemenin her yerine dengeli bir şekilde dağılır. Faraday kafesine elektriksel olarak yüklü bir malzeme yaklaştırıldığında kafesteki artı ve eksi yükler birbirinden ayrılır. Örneğin yaklaştırılan malzeme artı yüklü ise Faraday kafesini oluşturan metalin yapısındaki elektronlar artı yüklü malzemenin olduğu tarafta toplanır. Kafesin diğer tarafında ise artı yük fazlalığı oluşur. Böylece kafesin iç kısmında dış elektrik alanla zıt yönde bir elektrik alan

meydana gelir. Bu durumda malzemenin içindeki ve dışındaki zıt yönlü iki elektrik alan birbirini nötrler. Böylece kafesin içindeki elektrik alan sıfırlanır. Yani Faraday kafesi, içindekileri dış elektrik alanının etkisinden korur. Bu sayede gürültüsüz ve temiz bir çıkış sinyali elde edilir. Yapılan çalışma kapsamında elektriksel bir sorunla karşılaşmamak için tüm deneyler Faraday kafesi içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 32a). Yapılan deneysel denemelerden sonra sistemin kontrolünün daha kolaylaşması için değişik bir tasarıma daha gidilmiştir. Eksensel olarak ileri geri hareket etme özelliğine sahip olan reciprokan hareket düzeneği ve ray lineer motor deneysel sistem içerisine yerleştirilerek ayırmalı-temaslı modda dikeyde ve yatayda denemelerin yapılması sağlanmıştır (Şekil 32a).

Dirençli voltaj düşüşü yönteminin bir başka sorunu, bir TENJ'in çıkış akımını düşük empedanslı yüklerle (veya hatta bir kısa devre yüküne) belirlemeye yönelik ilgiden kaynaklanmaktadır. Ohm yasasına göre, voltaj düşüşü belirli bir akım için dirençle orantılıdır. Yük direnci TENJ'in empedansına kıyasla küçük olduğunda (yani $\leq 1 \text{ M}\Omega$), voltaj düşüşü küçük olacaktır. Bu değerde sinyal gürültüsü ile karşılaştırılabileceğinden ölçümde belirsizliğe neden olabilmektedir. Ayrıca, aşırı kısa devre yükü durumu, gerilim düşüşünü sıfıra eşitleyeceği için akımın ölçülmesini engellemektedir. $I(t)$ ve $V(t)$ eğrilerinde gözlemlenen farklılıklar ve düzensizlikler güç yönetim sistemleri (sinyal işleme-güç aktarımı, PMM) kullanılarak giderilebilir. Bununla ilgili olarak TENJ'ler hakkında birçok çalışma mevcuttur. Bu devre elemanlarının (RLC) kullanılmasıyla çıkış sinyalleri ve kayıplar en az seviyeye indirilerek iletim verimi artırılabilir. Tipik bir TENJ devresine bu devre elemanlarını değiştirerek aktarılan ve depolanan enerji miktarını dolayısıyla da düzensizlikleri azaltmak mümkündür. Ayrıca AC'den DC'ye güç dönüşüm verimliliğini en az %70 oranında sağlamak mümkün hale gelmektedir.

Yukarıda bahsedilen sorunların üstesinden gelmek için ölçüm devresinde bir işlemsel yükselteç yani operational amplifier (op-amp) kullanılmıştır. Op-amp'lar, çok çeşitli modern elektronik uygulamalarında bulunan ve kullanımı kolay entegre devrelerdir. Bu çalışmada da TENJ'in gereksinimlerini karşılamak için düşük gürültülü akım preamplifikatörü tasarımını kullanmaya karar verilmiştir. Bu amaçla literatürden yardım alarak ve Texas Instruments LMC6001 Ultra-Düşük Girişli Akım Amplifikatörü kullanarak $<25 \text{ fA}$ 'lık tipik bir giriş akımıyla (ideal bir op-amp sıfır giriş

akımına sahiptir) TENJ'in çıkış akımını ölçebilecek bir devre tasarlanmıştır (Şekil 30b). TENJ tarafından üretilen akımın tepe değerine ek olarak, yüksek frekanslı bileşenler (yani $f > 10$ kHz) içerebilen çıkış akımının dalga biçiminin doğru bir şekilde alınması da önemlidir. Bu dinamik sinyalleri elde etmek için yeterli bant genişliğine sahip bir amplifikatör gereklidir ve 1,6 V/ μ s dönüş hızına sahip LMC6001 bu gereksinimi kolayca karşılayabilmektedir (Mallineni vd., 2017). Deney düzeneğinde ölçüm aletlerinden osiloskop kullanılarak triboelektrik nanojeneratörün zamana bağlı gerilim ve akım grafiği elde edilmiştir (Şekil 32c).



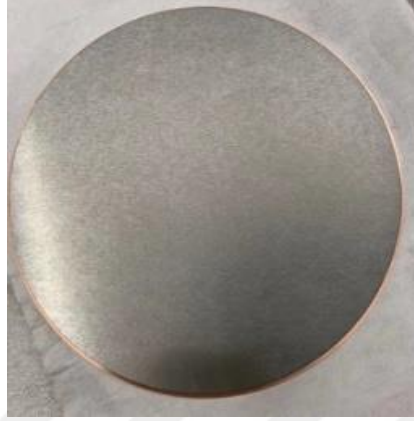
Şekil 32. a) Raylı linner motor, reciprokan hareket sağlayıcı ve yatay - dikey deney düzenekleri, b) TENJ'in çıkış akımını düzgün ölçebilmek için tasarlanan düşük gürültülü akım preamplifikatörü c) Elde edilen zamana bağlı gerilim grafiği

3.8. Bulgular

3.8.1. Manyetik Alanda Sıçratma Sisteminde Kullanılan Hedef Malzemesi

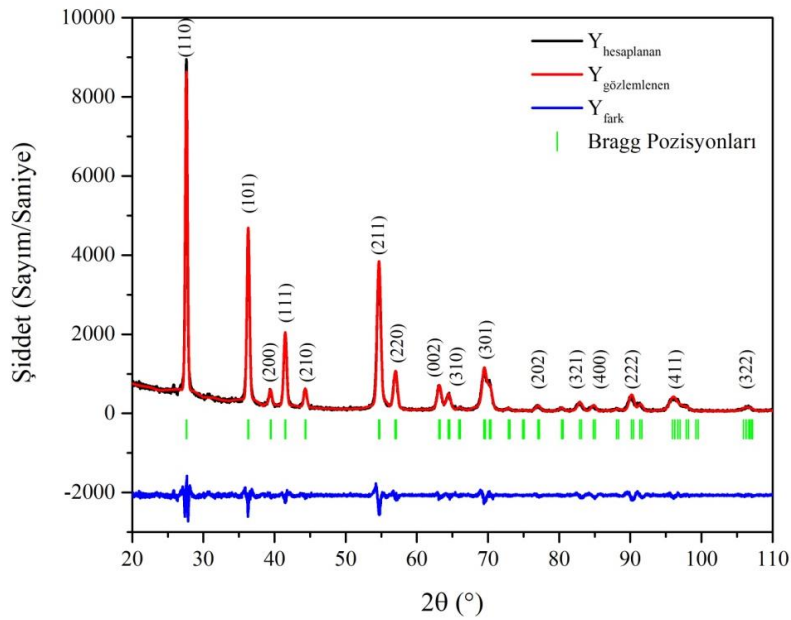
Bulguları

Manyetik alan sıçratma yönteminde kullanılan TiO_2 hedef Şekil 33'te verilmiştir.



Şekil 33. Manyetik alan sıçratma yönteminde kullanılan TiO_2 hedef malzemesi

Şekil 34'te TiO_2 alaşım hedefin X-ışını kırınım deseni ile beraber FullProf programı kullanılarak yapılan X-ışını kırınım deseni arıtımı görülmektedir.



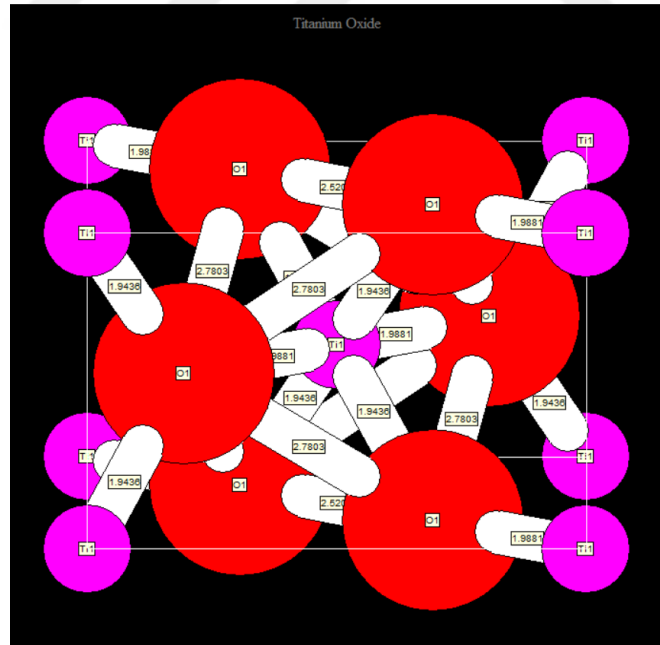
Şekil 34. TiO_2 alaşım hedefin X-ışını kırınım deseni ve arıtım sonucu

TiO₂ alaşım hedefin kristal yapısına ait olan Rietveld arıtım sonuçları Tablo 5' te verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan yüksek sıcaklık rutil fazına ait olan birim hücre parametreleri a=b=4.56910 (3) ve c=2.94390 (4) Å olarak arıtım sonucundan elde edilmiştir.

Tablo 5. TiO₂ alaşım hedefinin Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen kristal yapı bilgileri

Uzay Grubu	P 42/m n m (Numarası: 136)		
a (Å)	4.56910 (3)		
c (Å)	2.94390 (4)		
c/a	0.6443		
Birim hücre Hacmi (Å ³)	61.459		
Atom Konumları	x	y	z
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.3060	0.3060	0.0000

Arıtımın doğruluğunu gösteren Bragg R faktörü= 10.3, RF faktörü= 11.1 ve χ^2 = 1.2 olarak bulunmuştur. Arıtım sonuçları kullanılarak simüle edilmiş birim hücre ise şekil 35' te verilmektedir.

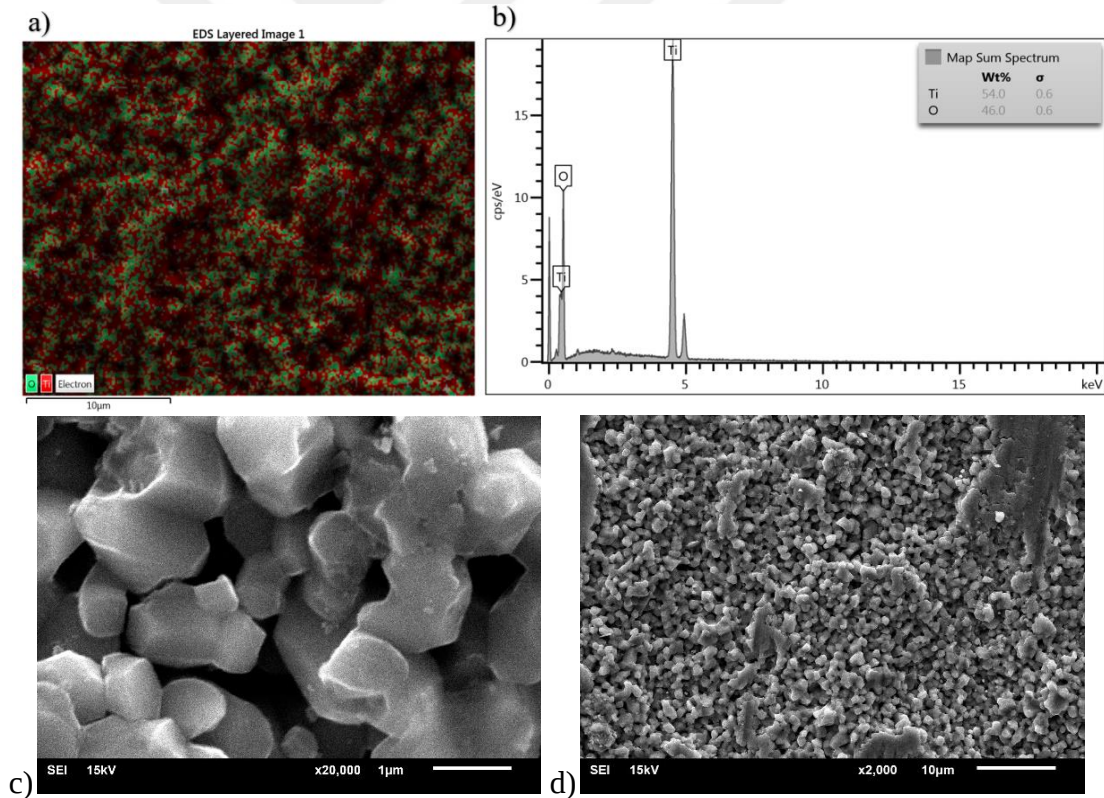


şekil 35. TiO₂ kristal yapısı (ICSD #16636)

Nanogram seviyesinde örnekleri inceleme imkânı tanıyan SEM-EDX, malzemenin ağırlıkça kompozisyonunu tanımlar. Bu çalışmada kullanılan hedefin, SEM ve EDX verileri elde edilerek bulunmuştur.

Manyetik alan sıçratma yönteminde kullanılan hedefin SEM haritalandırma görüntüsü (Şekil 36a) ve EDX spektrumu (Şekil 36b) verilmiştir. İçeriğinin deneysel olarak ağırlıkça % 54 Ti ve % 46 O₂ olan hedefin (Teorik olarak ise % 55 Ti ve % 45 O₂), SEM haritalandırma görüntüsünde görüldüğü gibi içerisinde oksijen ve titanyum homojen bir şekilde yayıldığı gözlemlenmiştir.

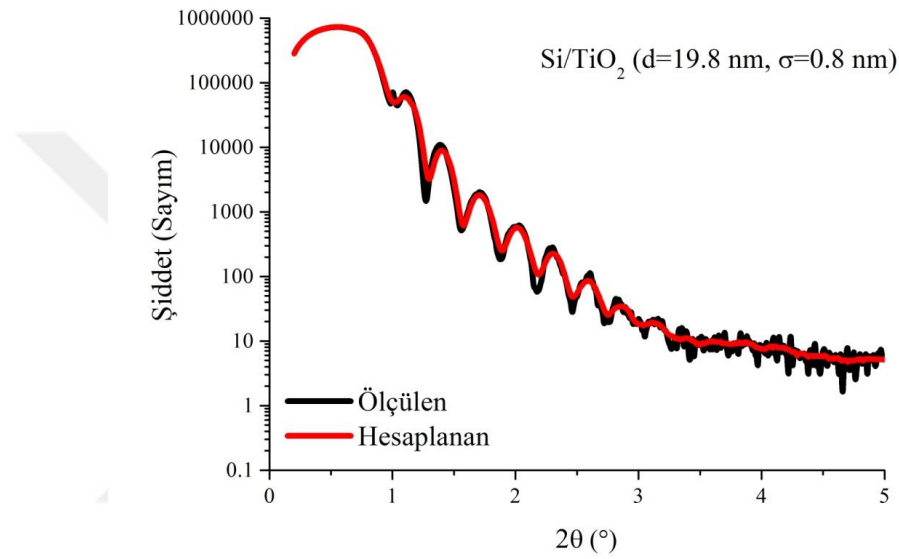
Şekil 36 c ve d, hedefin 1 µm ve 10 µm büyütmedeki görüntüsünü vermektedir. Her iki büyütmede gözlemlendiği gibi parçacıklar homojen bir dağılıma sahiptir. Farklı büyütmelerde yapılan detaylı görüntülemelere göre alaşım hedeflerin yüzeyleri türdeş bir yapıya sahiptir.



Şekil 36. a) Haritalandırma sonucun Ti ve O₂ dağılımını veren SEM görüntüsü ve b) ağırlıkça kompozisyonunun tanımlandığı EDX spektrumu, c) 1 µm ve d) 10 µm büyütme ile elde edilen elektron mikroskobu görüntüleri

3.8.2. İnce Filmlerin XRR ve SEM Sonuçları

Üretilen ince filmin kalınlık kalibrasyonu için 10 mTorr çalışma basıncında 75 W sıçratma gücünde %10 kısmi O₂ basıncında büyütülen örnek kalibrasyon örneğini yapılmıştır. XRR ölçümleri alınarak yapılan deneylerde ince filmlerin kalınlığı GenX-3 yazılımı yardımıyla uyum işlemleri yapılarak bulunmuştur. Seçilen grafiğin bu uyum eğrileri detaylı olarak Şekil 37’de verilmiştir.

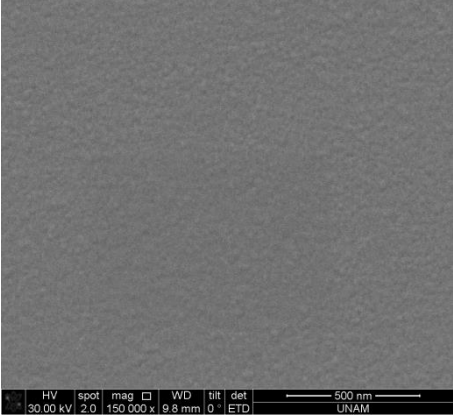
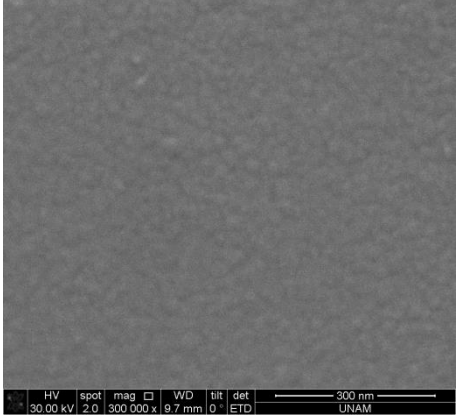
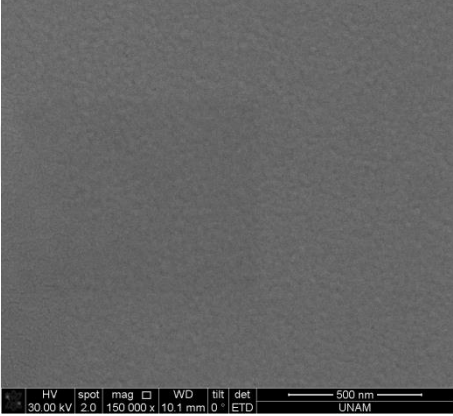
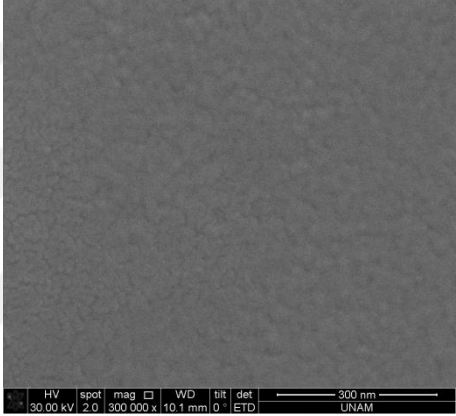
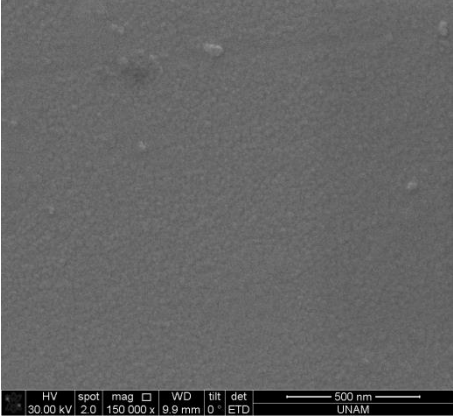
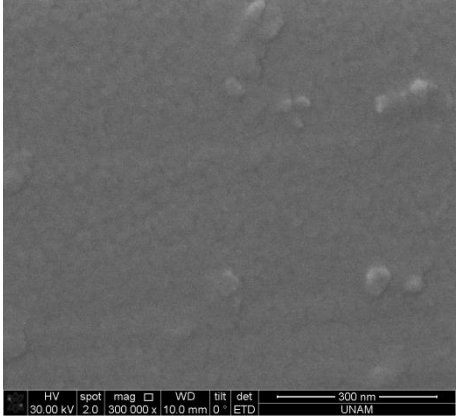


Şekil 37. TiO₂ ince filmin XRR deseni ve uyum sonucu

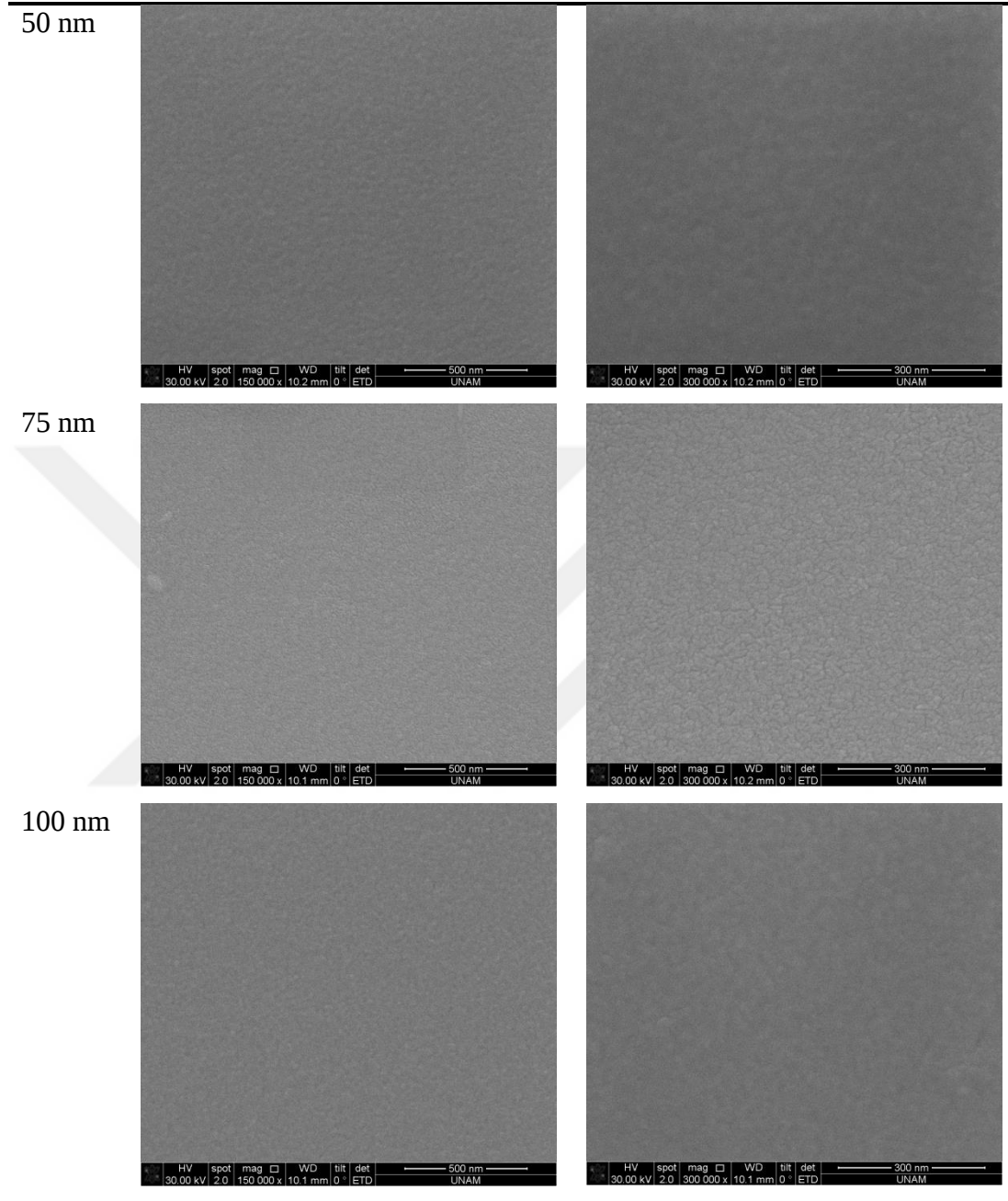
Elde edilen grafikler de ölçülen XRR verileri uyum edilerek ölçülen ve hesaplanan eğrisi elde edilmektedir. Buna göre ince filmin kalınlığı 19,8 nm, yüzey pürüzlülüğü yaklaşık 0,8 nm ve yoğunluğu 4,25 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Literatür incelendiğinde SnO₂ ince filmler Kuo (Kuo vd., 2011) tarafından yapılan kısmi O₂ ortamında yaptıkları çalışmada yüzey pürüzlülüğü yaklaşık 0,57-1,0 nm olarak elde etmişlerdir. Buda bizim ürettiğimiz ince filmin literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

İnce filmlerin X-ışını verilerinden yola çıkılarak 75 Watt sıçratma gücünde 10 mTorr çalışma basıncında ve %10 kısmi O₂ basıncında farklı kalınlıklarda büyütülen ince filmlerin yüzey topografilerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleme işlemi yapılmıştır. Bunun için Tablo 6’da 5-10-25-50-75 ve 100 nm’deki ince filmler incelenmiştir.

Tablo 6. TiO₂ ince filmlerin kalınlığa bağlı olarak değişen farklı büyütmelerdeki taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

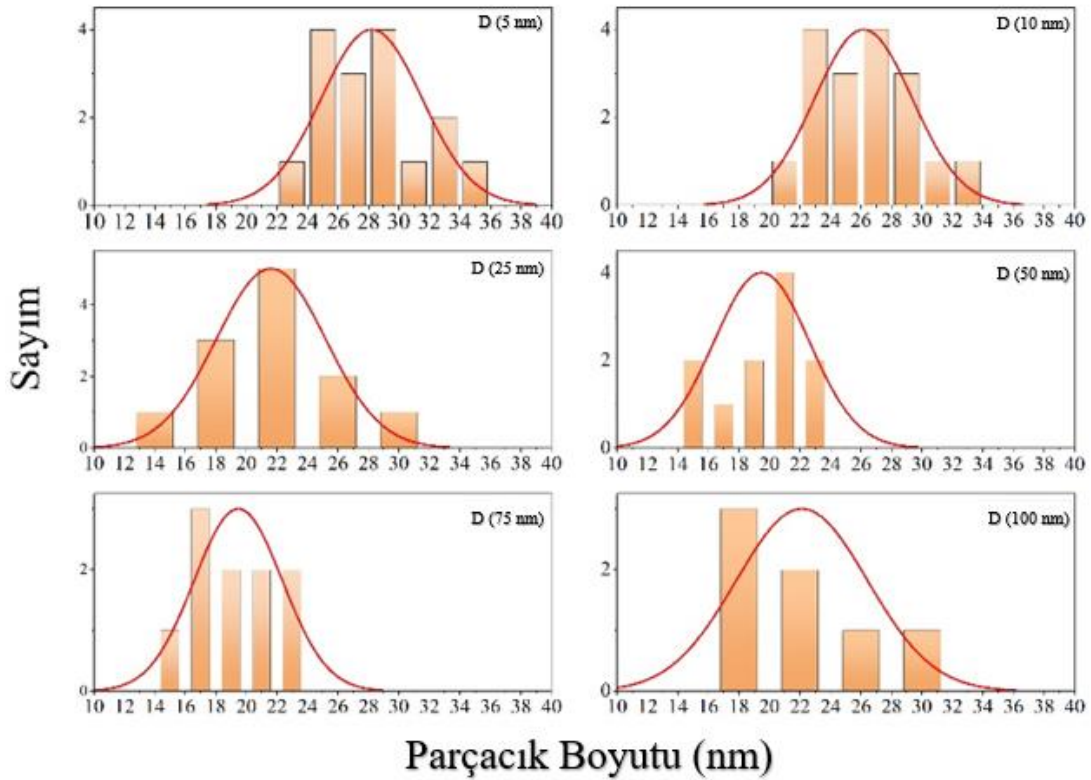
5 nm		
10 nm		
25 nm		

Tablo 6 (Devam): TiO₂ ince filmlerin kalınlığa bağlı olarak değişen farklı büyütmelerdeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM)

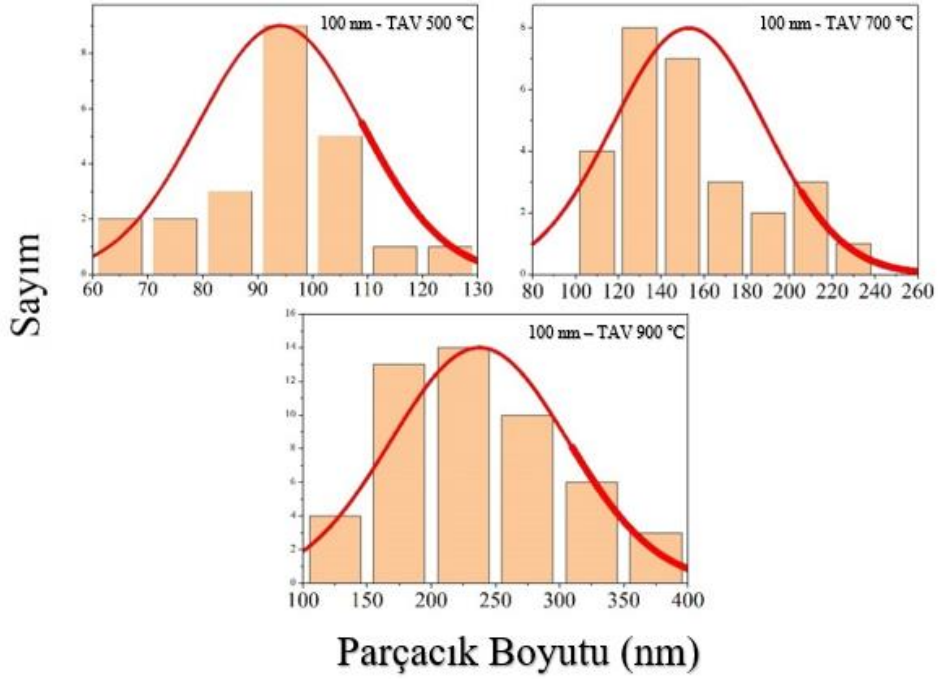


İncelenen SEM görüntülerinden parçacıkların 5 nm üretilen ince filmde daha büyük olduğu görülmektedir. Kalınlık arttıkça parçacık büyüklüğünün azaldığı 25 nm’lik ince filmde ise kümelenmelerin net bir şekilde fark edildiği tespit edilmiştir. 75 nm’lik ince film de tanecik sınırları daha belirgin hale gelirken 100 nm’lik ince filmde tanecik büyüklüklerinin daha küçük olduğu gözlemlenmiştir.

Manyetik alan sıçratma yöntemi kullanılarak büyütülen ince filmler, farklı kalınlıklarda (5-10-25-50-75-100 nm) büyütülmüştür. Büyütülen ince filmler OriginLab programı ve ImageJ Software kullanılarak parçacık boyutu hesabı yapılmıştır. Şekil 38’da verilen grafiklerde de görüldüğü gibi en iyi parçacık boyutuna 100 nm kalınlıktaki ince filmde ulaşılmıştır. Bu kısımdan sonra çalışmaya 100 nm’de büyütülen ince filmlerle devam edilmiştir. Büyütülen ince filmler daha kararlı bir yapıya sahip olması için ısıtılma tabi tutulmuştur. 100 nm kalınlığındaki ince filmler 500 °C, 700 °C ve 900 °C sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüştür. Isıtılma işlemi sonrası tekrardan parçacık boyutu hesaplanmıştır. Isıtılma işlemi sonrası elde edilen grafikler Şekil 39’da verilmiştir.



Şekil 38. Isıtılma işlemi öncesi tanecik boyutu grafikleri

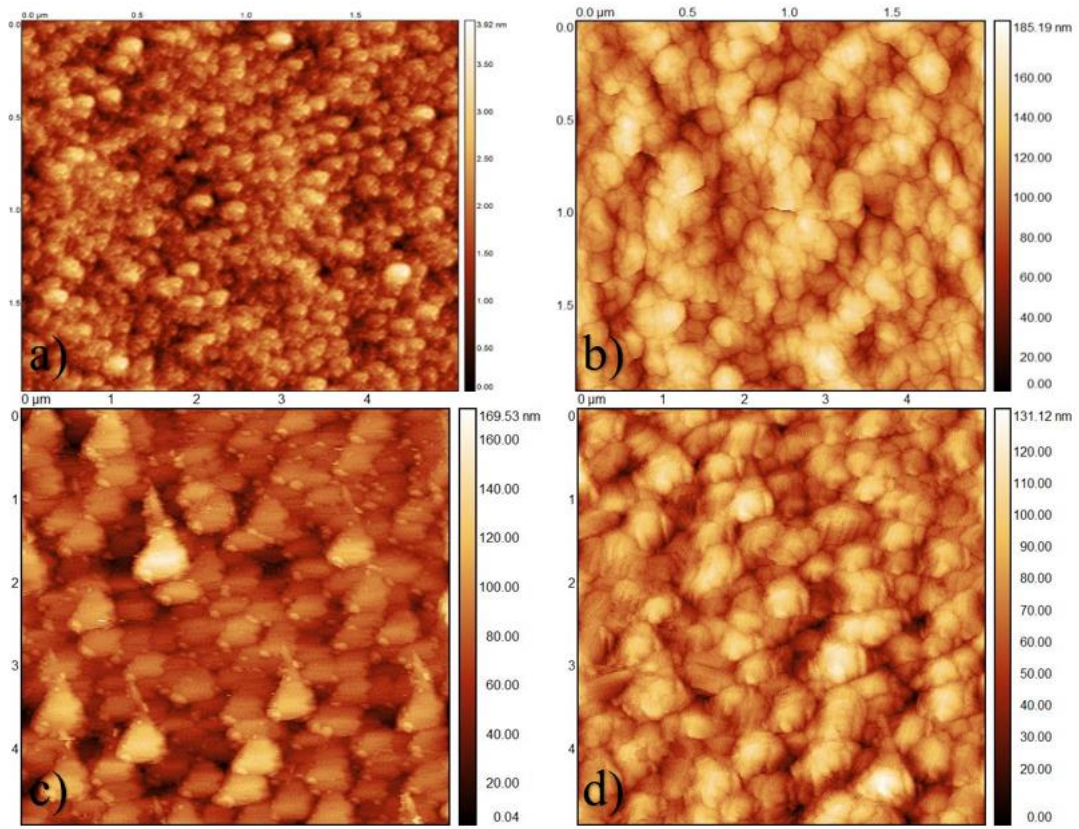


Şekil 39. Isıl işlem sonrası parçacık boyutu grafikleri

100 nm kalınlıktaki ince filmin ısıl işlem öncesinde 22 nm olan parçacık boyutu, ısıl işlem sonrasında 500 °C sıcaklıkta 95 nm, 700 °C sıcaklıkta 150 nm olurken 900 °C 245 nm olmuştur.

3.8.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu Bulguları

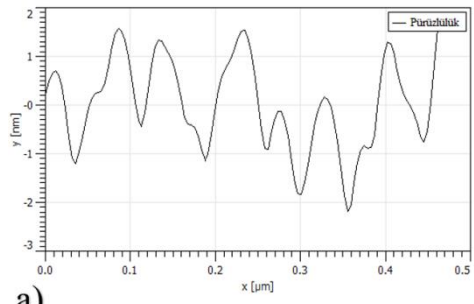
Nanometre ölçek çözünürlüğüne sahip tahribatsız ölçüm yaparak malzemenin yüzeyi hakkında bilgi veren AFM bir yüzey tarama tekniğidir. Bu kısımda üretilmiş olan 100 nm kalınlığındaki ince film sırasıyla; ısıl işleme girmemiş ve 500 °C, 700 °C, 900 °C’ de ısıl işleme tabi tutulmuş ince filmlerin AFM sonuçları aşağıdaki şekilde verilmiştir. Şekil 41, pürüzlülük ve üç boyutlu (3B) verileri sunarken, Şekil 40 AFM görüntüsünü vermektedir.



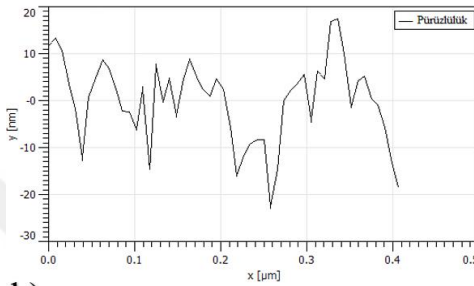
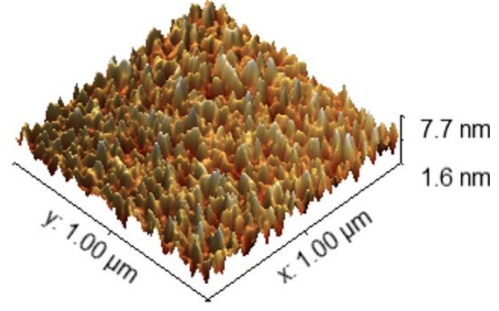
Şekil 40. 100 nm ince film için AFM görüntüleri a) ısıtıl işlem öncesi, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C

3.8.4. Elektriksel Bulgular

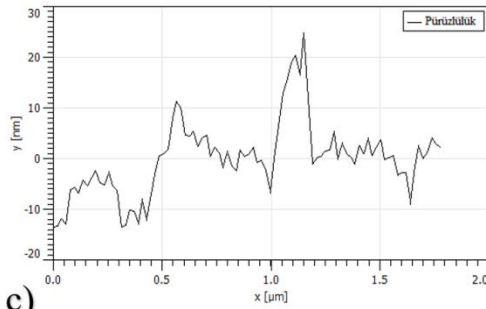
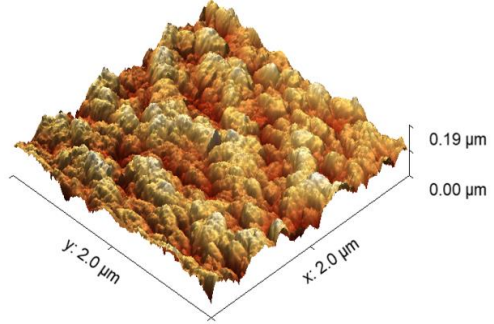
Bu kısımda veriler akım voltaj ve zaman olmak üzere iki ana başlıkta verilmiştir. Zaman ölçümleri; zaman-voltaj (CV) ve zaman-akım (CA) olmak üzere iki grupta toplanmıştır. Her bir başlık altında üretilen ince filmlerin değişen parametrelerine ait veriler yer almıştır. Değişen parametreler; sıçratma gücü, sıçratma basıncı, kısmi %O₂ basıncı ve kalınlıktır.



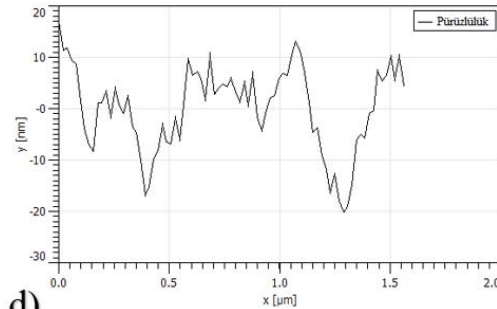
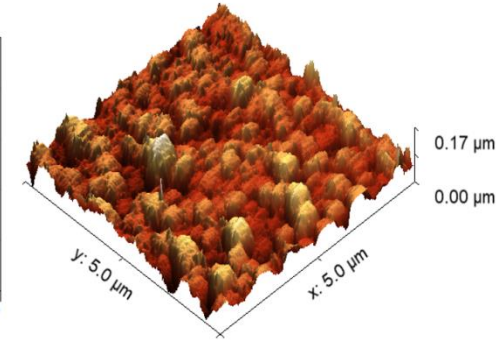
a)



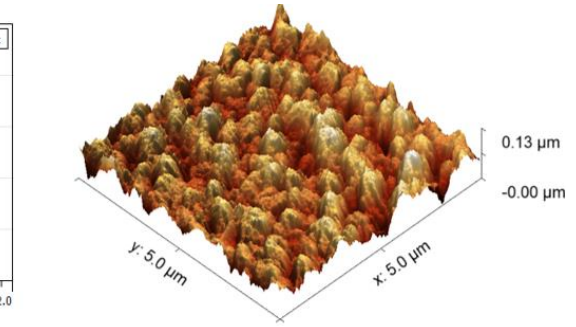
b)



c)



d)

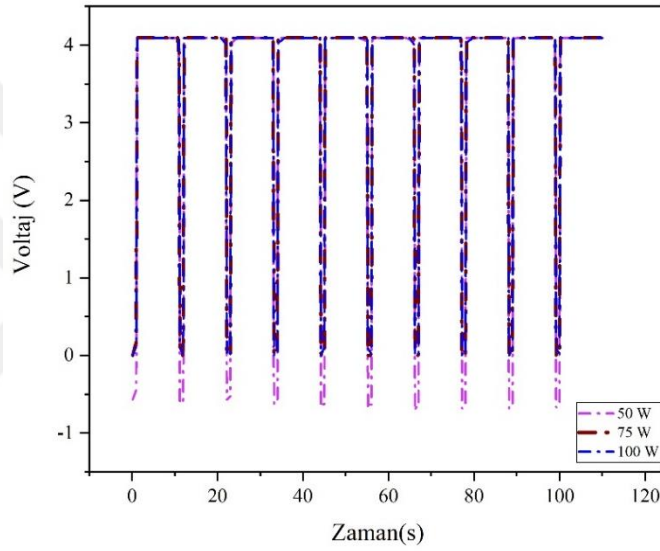


Şekil 41. 100 nm ince film için pürüzlülük ve 3B grafikleri a) ısıtılma öncesi, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C

3.8.4.1.Zamana Bağlı Akım ve Voltaj Bulguları

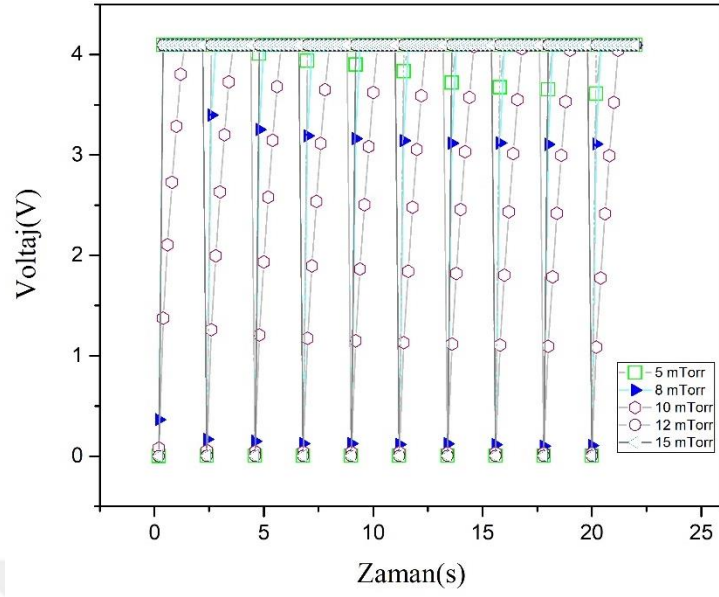
Bu kısımda akım-zaman ve voltaj-zaman değerlerini veren grafiklere yer verilmiştir.

50 W, 75 W ve 100 W sıçratma gücüne göre üretilen ince filmlerin voltaj-zaman grafikleri Şekil 42’de gösterilmiştir. 50 W gücünde üretilen ince film 0-100 saniye aralığında -0,5 V’tan başlayarak çıktı vermiş, 75 W değerinde üretilen ince film 0-100 saniye aralığında 0 V’tan başlayarak pozitif değerlerde çıktı vermiştir. 100 W ince filmleri ise 0-20 saniye arasına sıkışarak pozitif değerlerde voltaj değerleri elde edilmiştir.



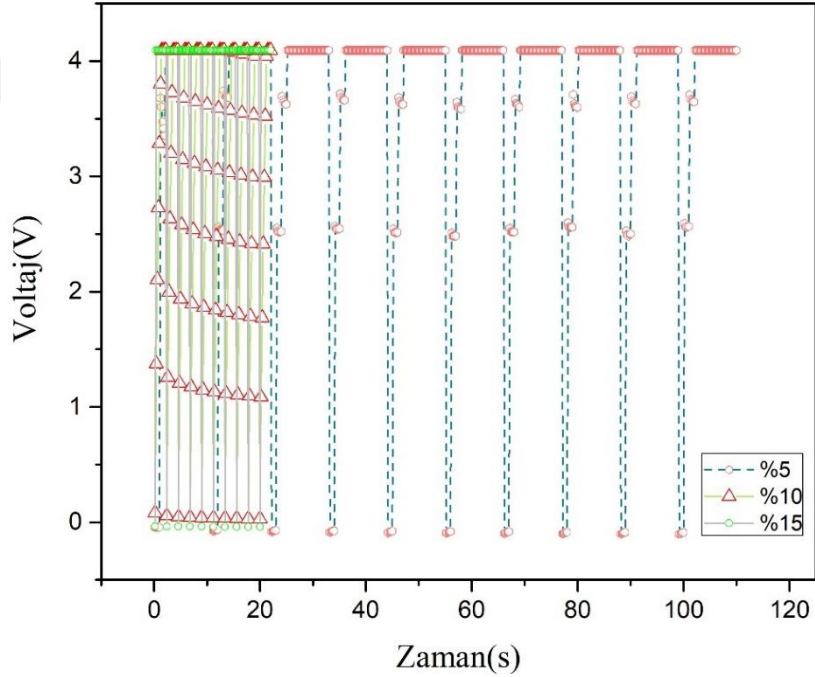
Şekil 42. Sıçratma gücüne göre voltaj-zaman grafiği

Düzenli ve pozitif voltaj değerlerinde veri vermeye başlayan 75 W, voltaj-zaman grafiğine göre en uygun değerdir. Şekil 43’te sıçratma basıncına göre voltaj-zaman grafiği verilmiştir.



Şekil 43. Sıçratma basıncına göre voltaj-zaman grafiği

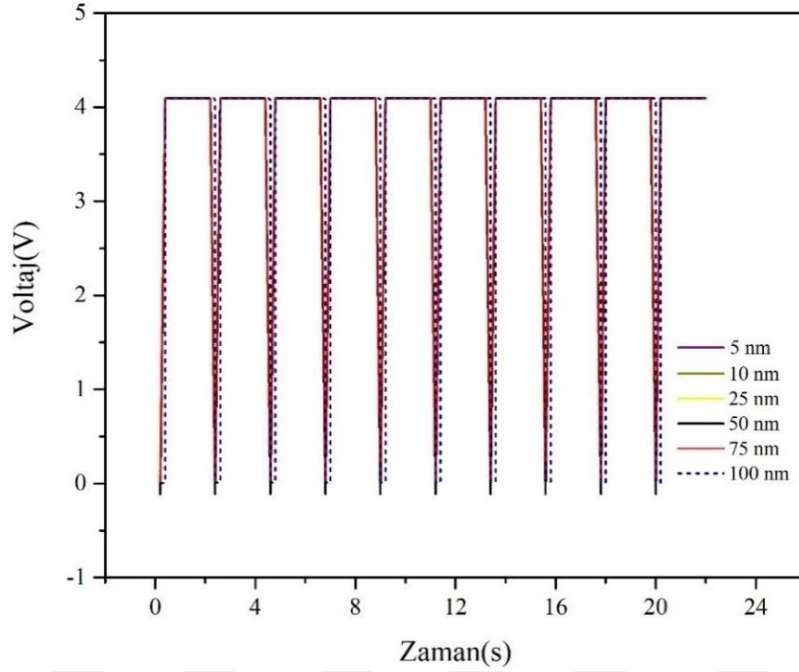
Şekil 44'te 75 W, 10 mTorr değerlerinde üretilen %5, %10 ve %15 O_2 değerlerine sahip ince filmlerin zamana göre voltaj grafiği verilmiştir.



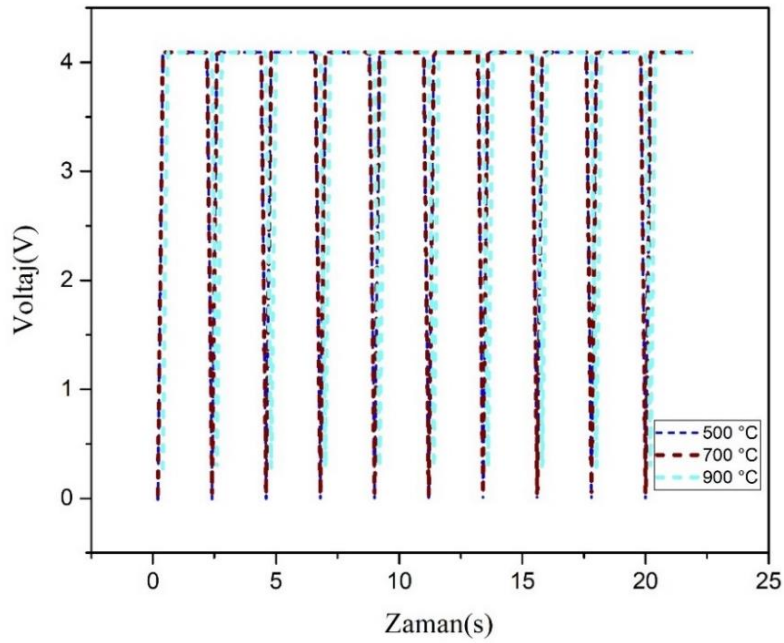
Şekil 44. Kısmi O_2 değerlerine göre voltaj-zaman grafiği

%10 O_2 değerindeki ince film, 0-20 zaman aralığında sık ve yüksek voltaj değerleri sunmuş ardından düzenli olarak 4 V değerini vermiştir. Şekil 45 farklı kalınlık değerlerinde üretilen ince filmlere ait zamana göre voltaj grafiğini

vermektedir. Şekil 46 ise 75 W, 10 mTorr, %10 O₂ ve 100 nm kalınlığındaki ince filmlerin farklı sıcaklıklara tabi tutulmuş zamana göre voltaj değerlerini göstermektedir.

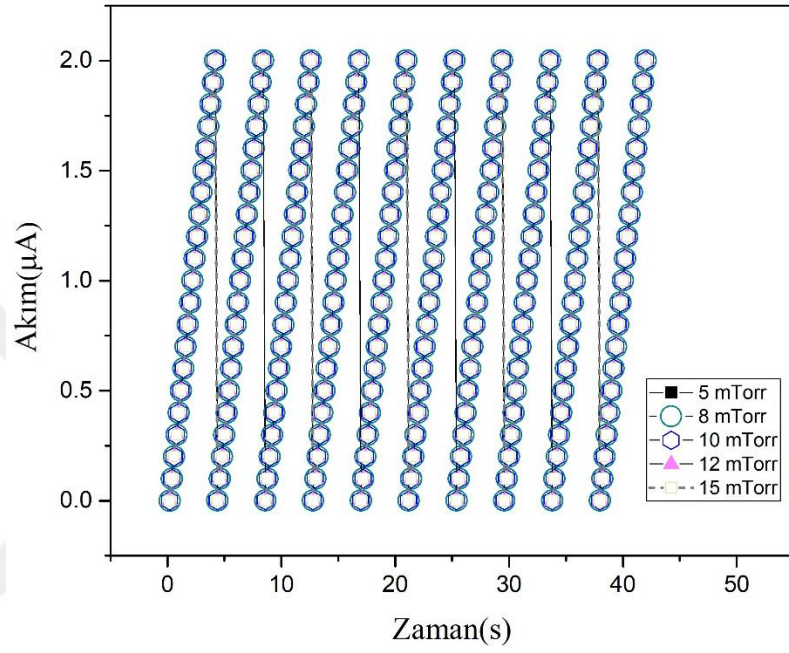


Şekil 45. Farklı kalınlık değerlerine göre voltaj-zaman grafiği

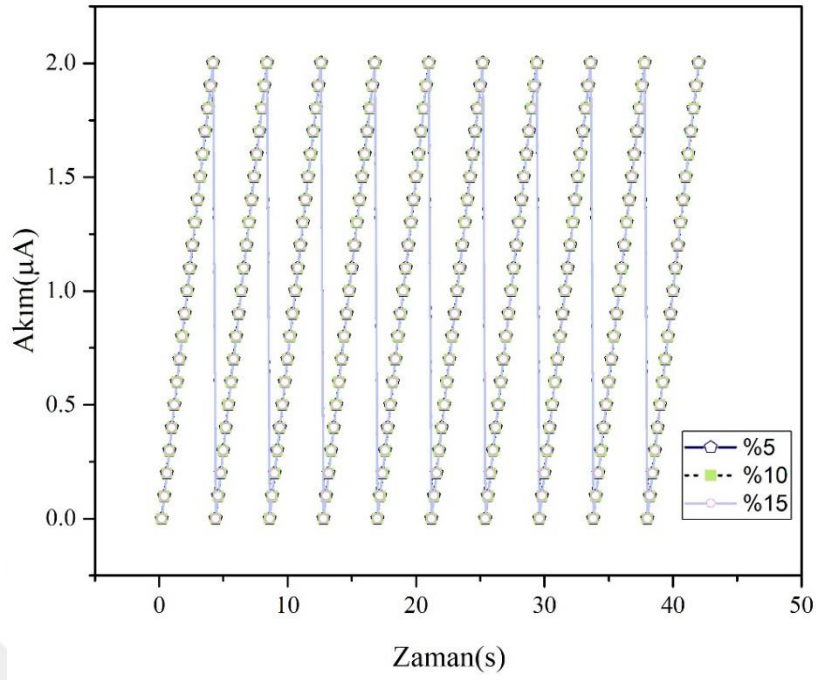


Şekil 46. Isıl işlem görmüş ince filmlerin voltaj-zaman grafiği

Bu kısımda üretilen ince filmlerin zamana karşı akım değerlerine yer verilmiştir. Sırasıyla sıçratma gücü, sıçratma basıncı, kısmi O₂ basıncı, kalınlık ve ısıtma işlem görme değerlerine göre grafikler bulunmaktadır. 5-8-10-12-15 mTorr değerlerinde üretilen ince filmlerin zamana göre akım değerleri Şekil 47’de bulunmaktadır. Kısmi değişen O₂ oranlarına ait akım zaman grafiği ise Şekil 48’de verilmiştir.

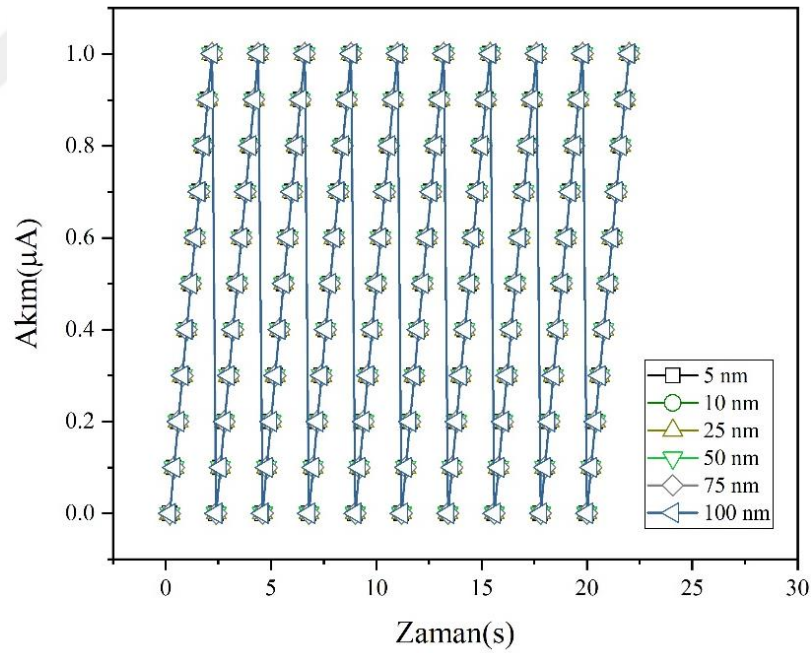


Şekil 47. Sıçratma basıncına göre akım-zaman grafiği



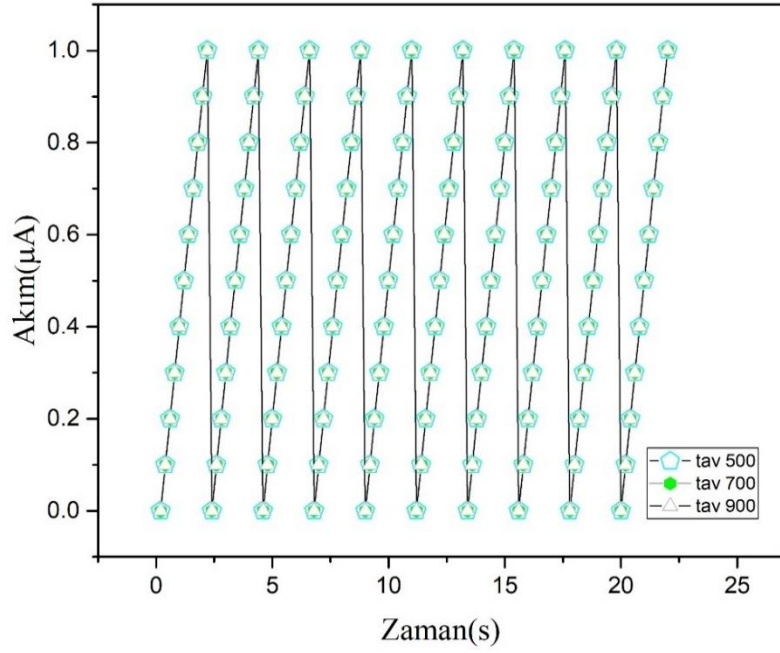
Şekil 48. Kısımî değişken O₂ oranlarına göre akım-zaman grafiği

Şekil 49’da kalınlık değerlerine göre akım-zaman grafiği yer almaktadır.



Şekil 49. İnce film kalınlıklarına göre akım-zaman grafiği

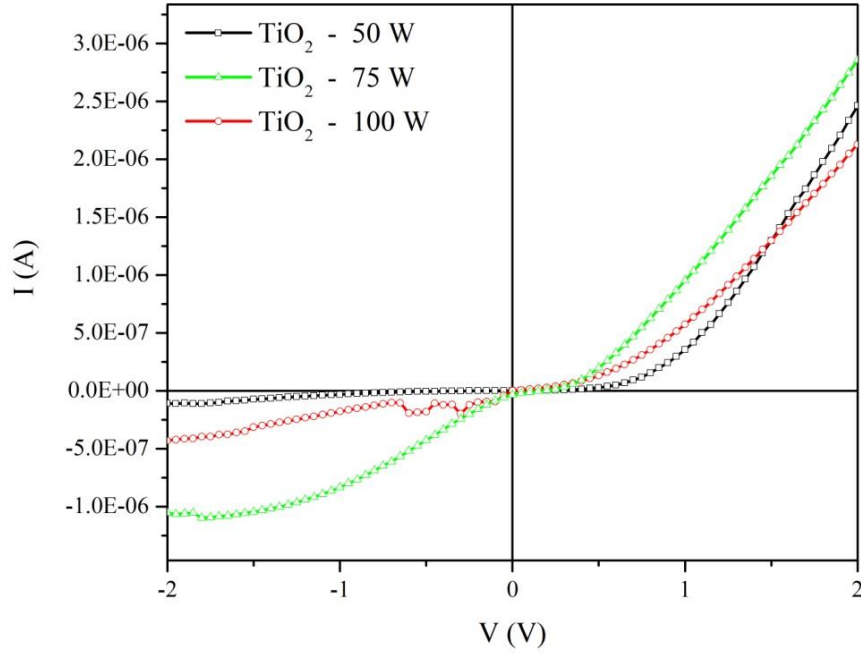
Şekil 50’de ısıtım sıcaklıklarına göre akım-zaman grafikleri verilmiştir.



Şekil 50. İnce film kalınlıklarının farklı sıcaklıklara göre akım-zaman grafiği

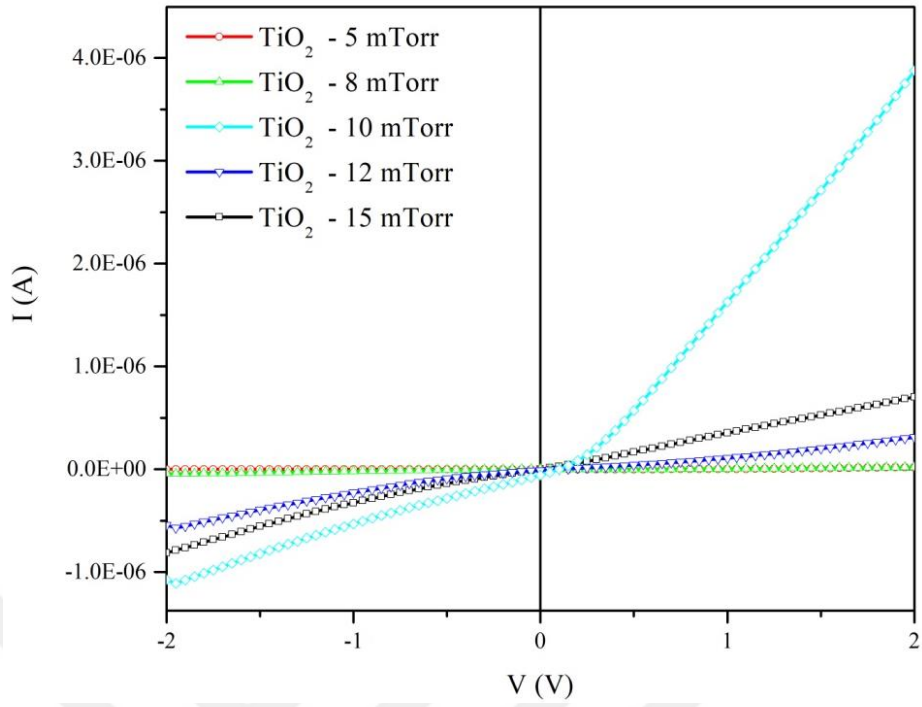
3.8.4.2. Akım-Voltaj (I-V) Bulguları

Sıçratma gücü arttıkça büyüme hızı artmaktadır ancak sıçratma gücü olması gerekenden fazla olduğunda beklenmeyen kusurlar söz konudur. İnce film büyütülürken en uygun sıçratma gücünü belirlemek için ince filmler 50 W, 75 W ve 100 W değerlerinde büyütülmüştür. Büyütme değerlerinin akım zaman grafiği Şekil 51’de verilmiştir. Elektriksel karakterizasyonları büyütme parametrelerine göre incelerken daha iyi yarı-iletken özellik gösteren davranış göz önünde bulundurulmuştur. Çünkü triboelektrik katmanın dielektrik yani yarı-iletken özellikleri ne kadar gelişkin ise o kadar yük tutma kapasitesinin iyi olacağı literatürden bilinmektedir (Zhang vd., 2020). 100-75 ve 50 W sıçratma basıncında büyütülen ince filmlerde en iyi yarı-iletken diyot özelliği gösteren ince filmin 75 W’ta büyütülen olduğu görülmüştür.



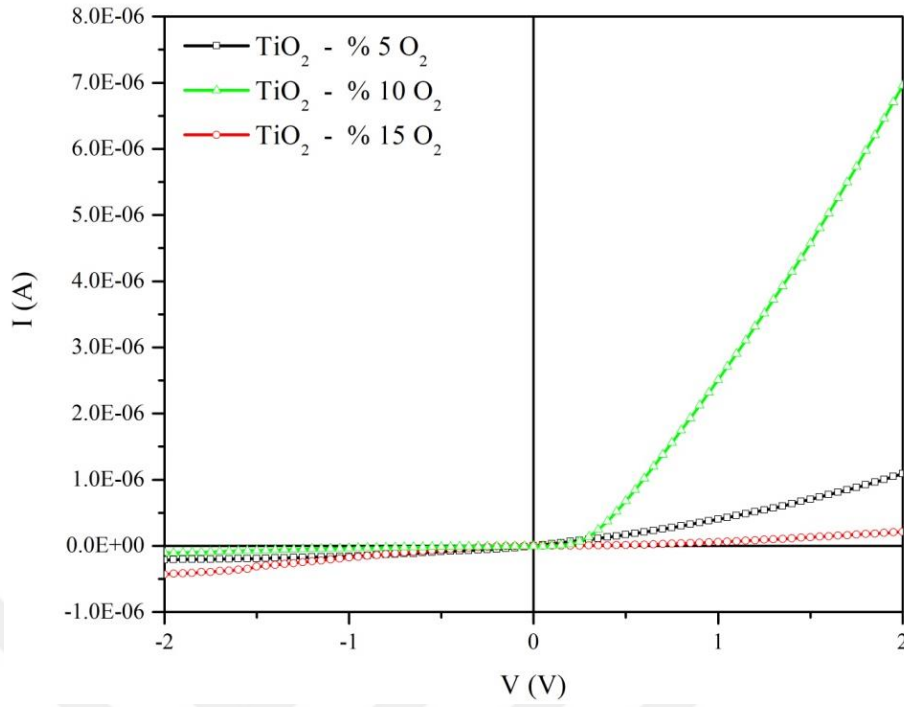
Şekil 51. Sıçratma gücüne göre I-V grafiği

Sıçratma basıncı düşük olması durumunda alttaş üzerinde fazla hareketlilik meydana gelir ve homojen olmayan filmlerin büyümesine sebep olur. Bu durumun önüne geçilebilmesi için ince filmler 75 W sıçratma gücünde, 5-8-10-12-15 mTorr basınçlarında üretilmiştir. Şekil 52 değişen basınç değerlerinin I-V değerlerini göstermektedir. Yüksek basınç değerlerinde daha çok ohmik bir davranış sergileme gösteren ince filmlerin azalan basınç değeri ile birlikte yarı-iletken performansının iyileştiği gözlemlenmiştir. En iyi sonucun 10 mTorr'da üretilen ince filmde elde edildiği görülmüştür.



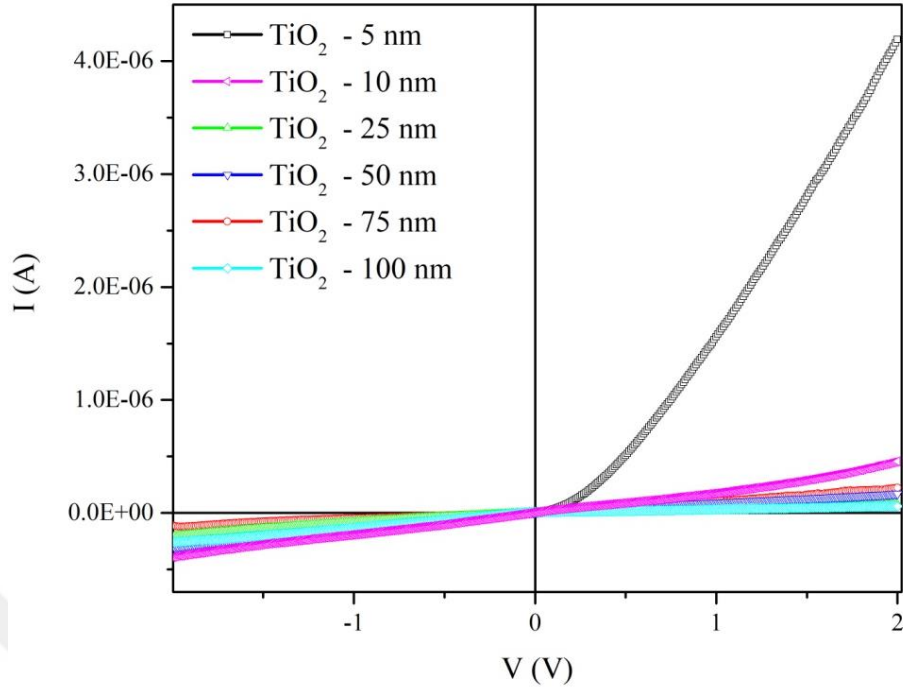
Şekil 52. Sıçratma basıncına göre I-V grafiği

Kısmi değişen O₂ değerlerine göre üretilen ince filmlerin I-V değerleri Şekil 53'te verilmiştir. Farklı kısmi O₂ basıncında büyütülen ince filmlerin akım-gerilim eğrileri verilmiştir. Çok yüksek ve çok düşük kısmi O₂ basınç değerlerinde daha düşük yarı-iletken özellikleri gösteren ince filmlerde en yüksek %10 kısmi O₂ basınç değerlerine sahip olan ince filmde yarıiletken özellikler en yüksek olarak elde edilmiştir. Gelişkin yarıiletken yapısı TiO₂ ince filmlerde 75 W sıçratma gücünde 10 mTorr sıçratma basıncında ve %10 kısmi O₂ basıncında büyütülen ince filmde elde edildikten sonra kalınlığa bağlı olarak üretilmişlerdir.



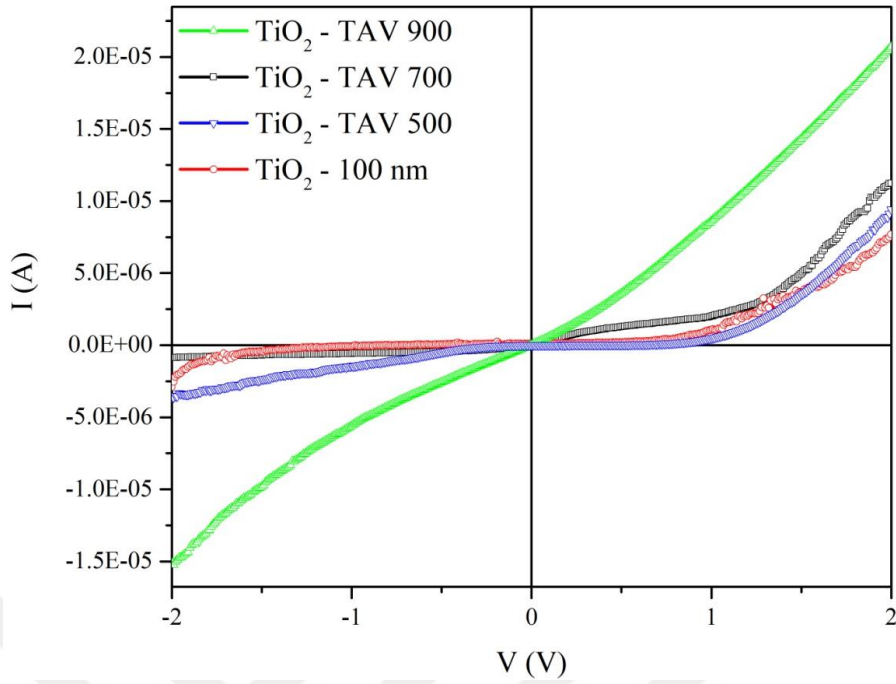
Şekil 53. Kısmi değişken O₂ değerlerine göre I-V grafiği

75 W, 10 mTorr, %10 O₂ değerlerinde en uygun kalınlığı görmek için 5-10-25-50-75-100 nm değerlerinde üretilmiştir. Şekil 54'te farklı kalınlıklara sahip ince filmlerin I-V değerlerini içeren grafik verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan film kalınlığı arttıkça, 2V'ta akım değerinin azaldığı yani ters orantılı olarak direnç değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebide kalınlık arttıkça küçülen parçacık boyutu sayesinde tanecik sınırlarında meydana gelen saçılmaların sayısı fazlaştığı için ince filmlerin direncinin artmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Kalınlık olarak 100 nm seçilmiş ve bu kalınlıktaki ince filmler ısıtılma tabi tutulmuştur.



Şekil 54. Farklı kalınlıklarda üretilen ince filmlerin I-V değerleri

75W, 10 mTorr, %10 O₂ ve 100 nm değerlerine sahip büyütülen ince filmler kararlı bir yapıya sahip olabilmesi için 500 °C, 700 °C ve 900 °C sıcaklıklarda ısıtım işlem görmüştür. Bu ince filmlerin I-V değerlerini içeren grafik Şekil 55'te verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanan ince filmlere ait olan akım-gerilim eğrileri görülmektedir. Elde edilen sonuçlardan 100 nm kalınlığa sahip ince filmde 2V'ta akım değerinin en düşük olduğu görülmüştür. Isıtım işlem sıcaklığı 500 °C olunca yapı içerisinde meydana gelen kristallenme ile direnç değeri artmıştır. Sonrasında ise kristallenme sıcaklığı arttıkça akım değerinin daha da arttığı yani ters orantılı olarak direnç değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Yani kristallenme ve faz geçişi ile büyüyen parçacık boyutları sayesinde azalan tanecik sınırlarından dolayı direnç değeri azalmıştır.



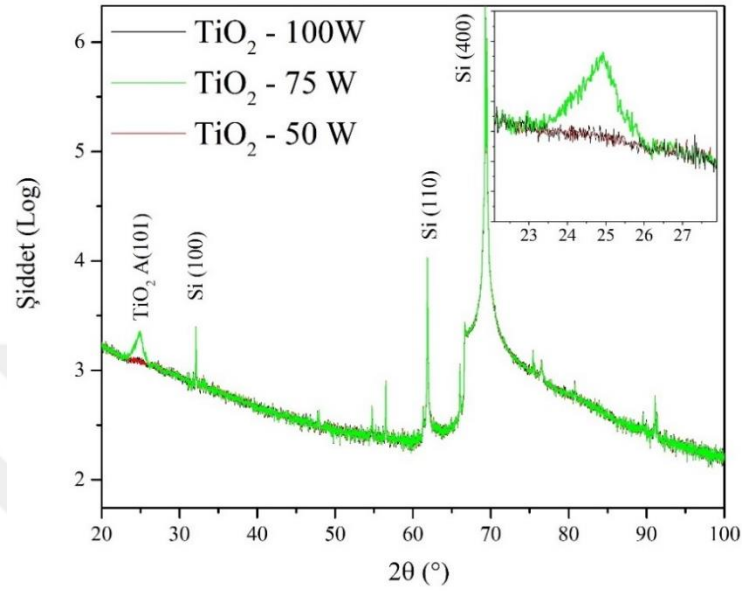
Şekil 55. Farklı sıcaklıklar ısıtıl işlem görmüş ince filmlerin I-V grafiği

3.8.5. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

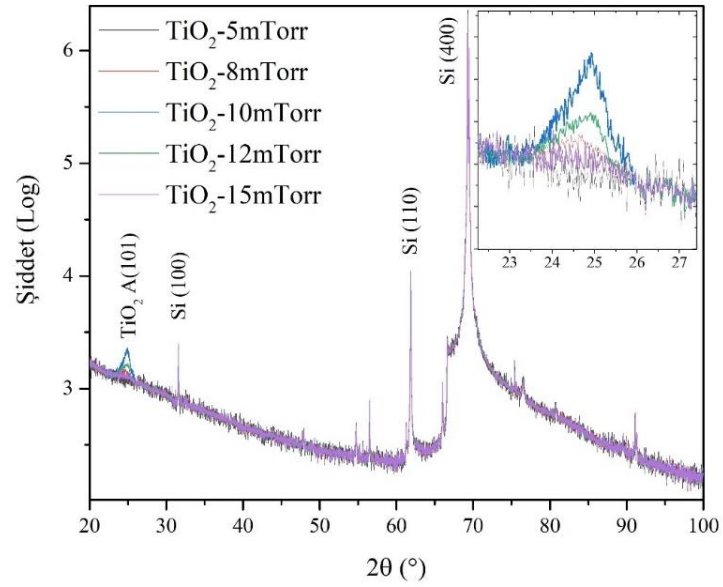
X-ışınları üretilen malzemelerin, kristallografik özelliklerini ve içerdikleri fazların anlaşılması için hasarsız bir yöntemdir. Bu çalışmada da üretilmiş ince filmlerin, sıçratma gücü, sıçratma basıncı, kısmi O₂ basıncı ve sıcaklığa bağlı olarak XRD desenleri elde edilmiştir. Sıçratma gücüne göre olan X-ışını deseni Şekil 56’da verilmiştir. TiO₂ anataz (101) piki 75 W gücünde püskürtülen ince filmde gözükmemektedir. Şekil 57’de 75 W gücünde farklı sıçratma basınçlarına ait ince filmlerin deseni verilmiştir. TiO₂ Anataz fazına ait (101) piki 10 mTorr basıncında diğer basınçlara göre daha belirgindir. Bu da 10 mTorr basıncında üretilen ince filmin TiO₂ özelliklerini daha belirgin taşıdığı anlamına gelmektedir. Şekil 58’de 75 W, 10 mTorr değerlerinde üretilen kısmi O₂ değerlerinin değiştiği ince filmlerin deseni verilmiştir. İstenen (101) düzlemine ait TiO₂ Bragg pozisyonu %10 O₂ basıncında elde edilmiştir.

Üretilen 100 nm kalınlığında, 75 W gücünde, 10 mTorr basıncında ve %10 O₂ kısmi basıncına ait ince filmlerin, farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş X-ışını deseni Şekil 59’da verilmiştir. Elde edilen desen incelendiğinde ısıtıl işlem sıcaklığının kristal yapıya olan etkisi açıkça görülmektedir. 500°C’de uygulanan ısıtıl işlemle gelişen kristal yapının düşük sıcaklık fazı olan anataza ait olduğu ve de birim hücre

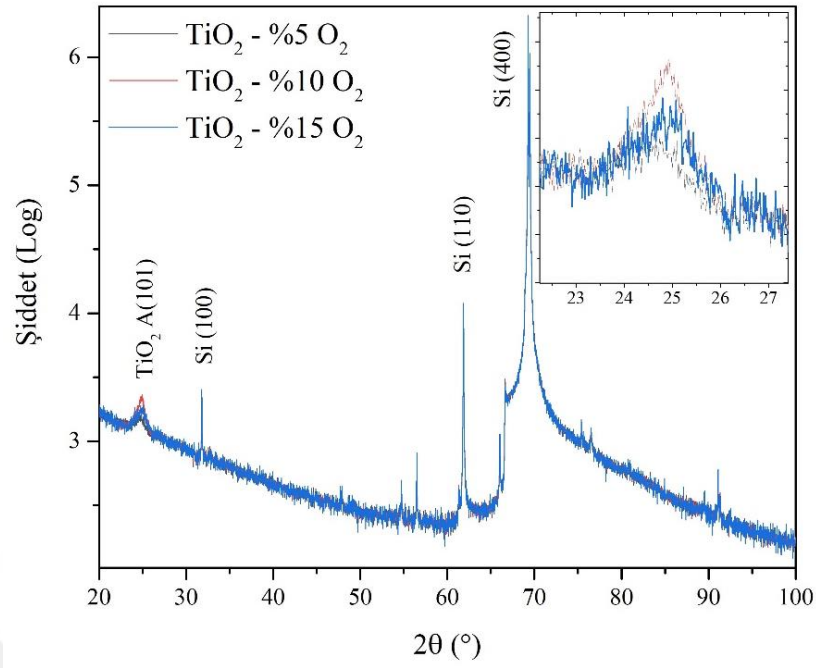
parametresinin büyümesine yol açtığı gözlemlenmiştir. 700 ve 900°C’de uygulanan ısıtma işlemi bu kristal özelliklerin istenilen rutil faza kaydığı ve böylelikle birim hücre parametresinin daha da büyüdüğü gözlemlenmiştir.



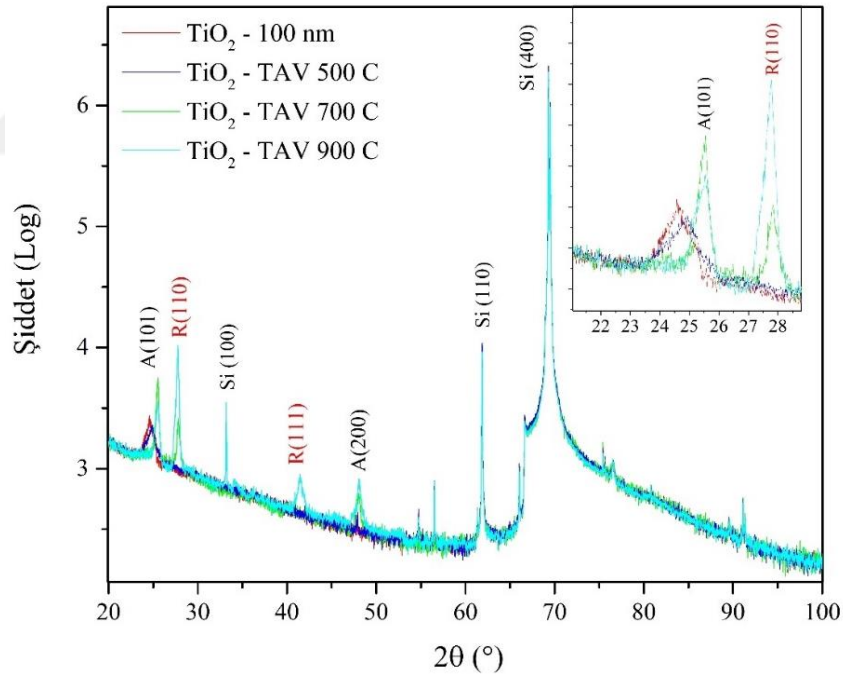
Şekil 56. Sıçratma gücüne göre X-ışını desenleri



Şekil 57. Sıçratma basıncına göre X-ışını desenleri



Şekil 58. Kısmi O_2 değerlerine göre X-ışını deseni

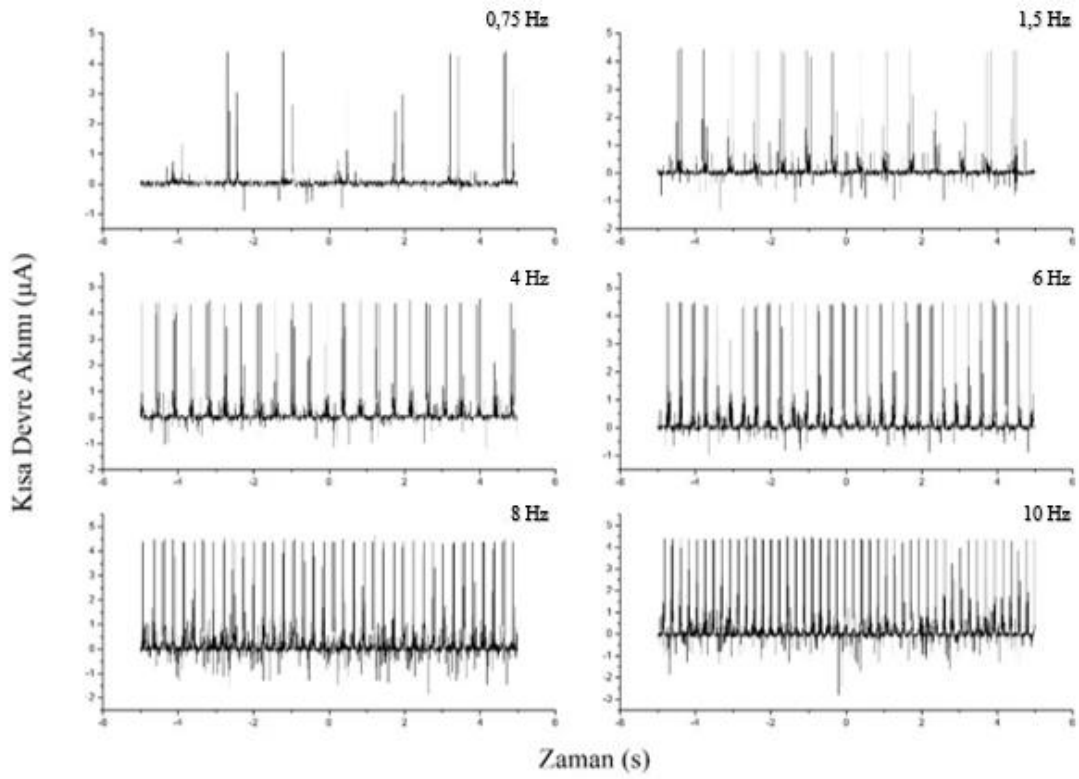


Şekil 59. Isıl işlem görmüş ince filmlerin X-ışını deseni

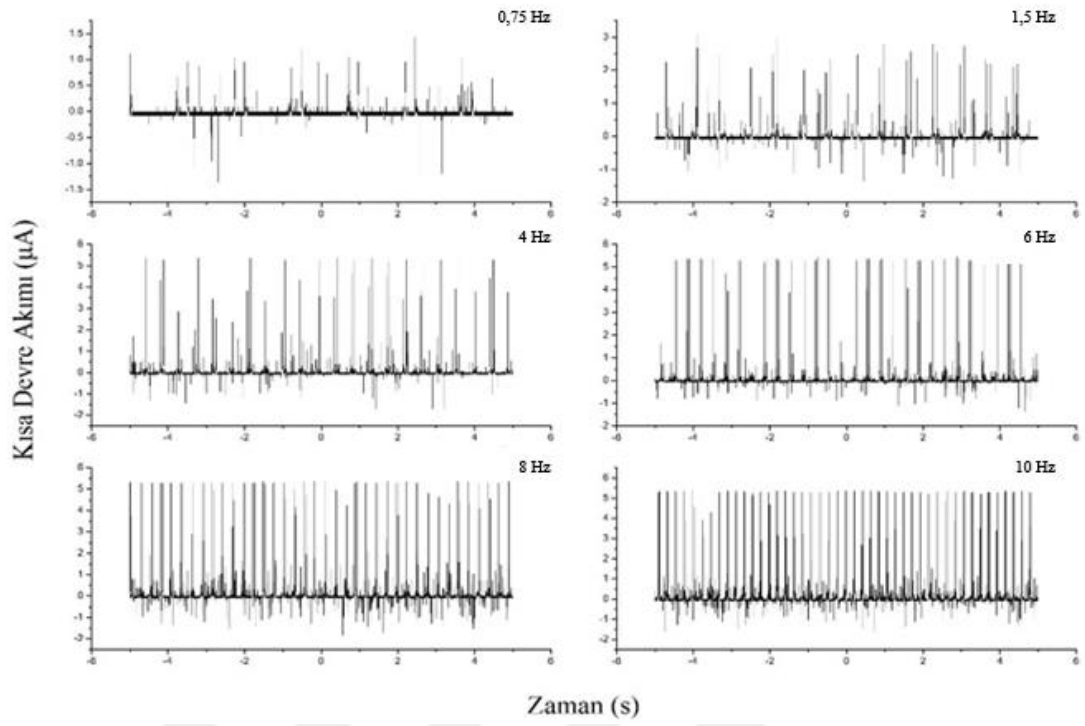
3.8.6. Triboelektrik Bulgular

Bu kısımda bulgular açık devre voltajı ve kısa devre akımı olmak üzere iki grup altında toplanmıştır. Triboelektrik veri alımı sırasıyla, 0.75 Hz, 1.5 Hz, 4 Hz, 6 Hz, 8 Hz ve 10 Hz frekans değerlerinden elde edilmiştir. Frekans değerleri öncelikle ısıtıl işlem öncesinde 100 nm kalınlıktaki ince filme ardından 500 °C, 700 °C ve 900 °C ısıtıl işleme tabi tutulmuş 100 nm kalınlıktaki ince filmlere uygulanmıştır.

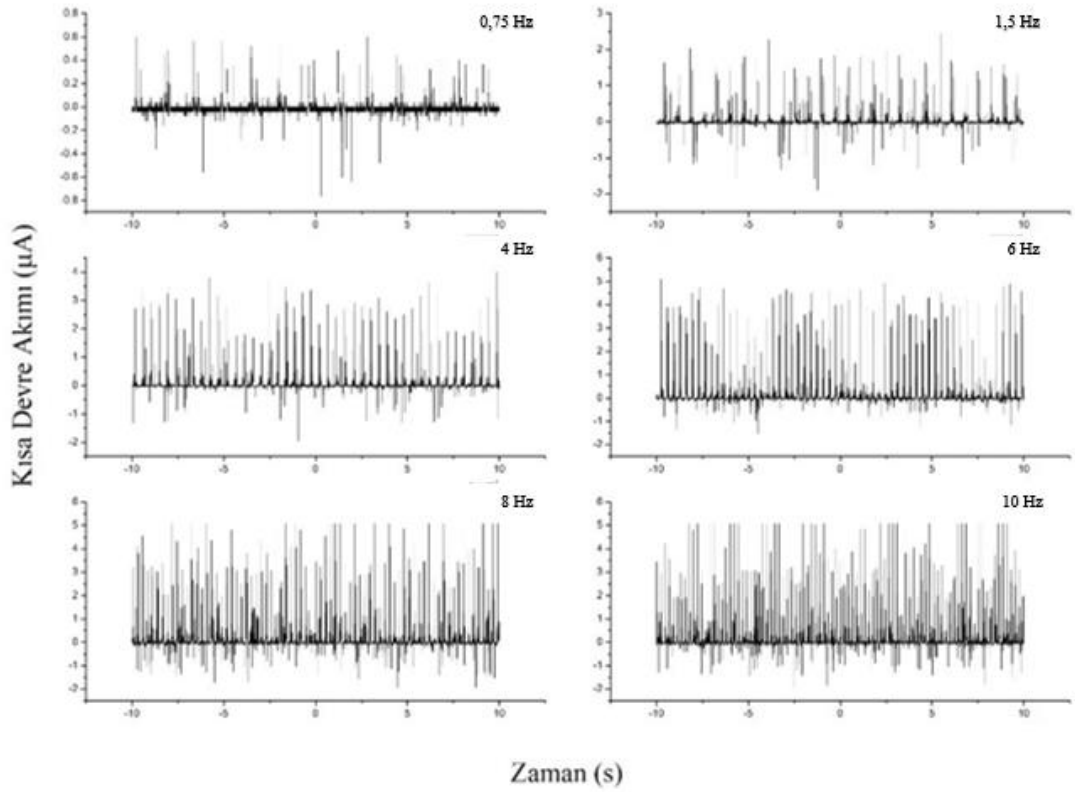
Şekil 60, ısıtıl işlem öncesindeki ince filmin, Şekil 61, 62, 63, sırasıyla 500 °C, 700 °C ve 900 °C kısa devre akımı-zaman grafiklerini göstermektedir.



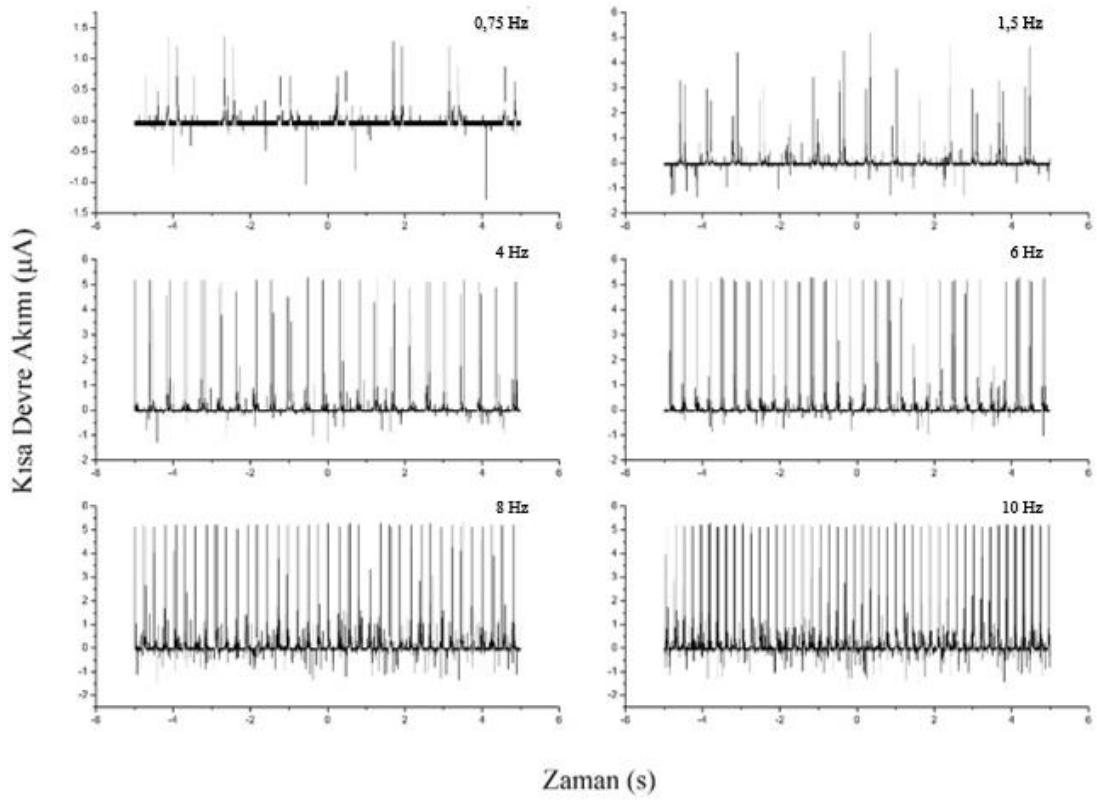
Şekil 60. 100 nm kısa devre akımı-zaman grafiği



Şekil 61. 500 °C ısıtım sonrası kısa devre akımı-zaman grafiği

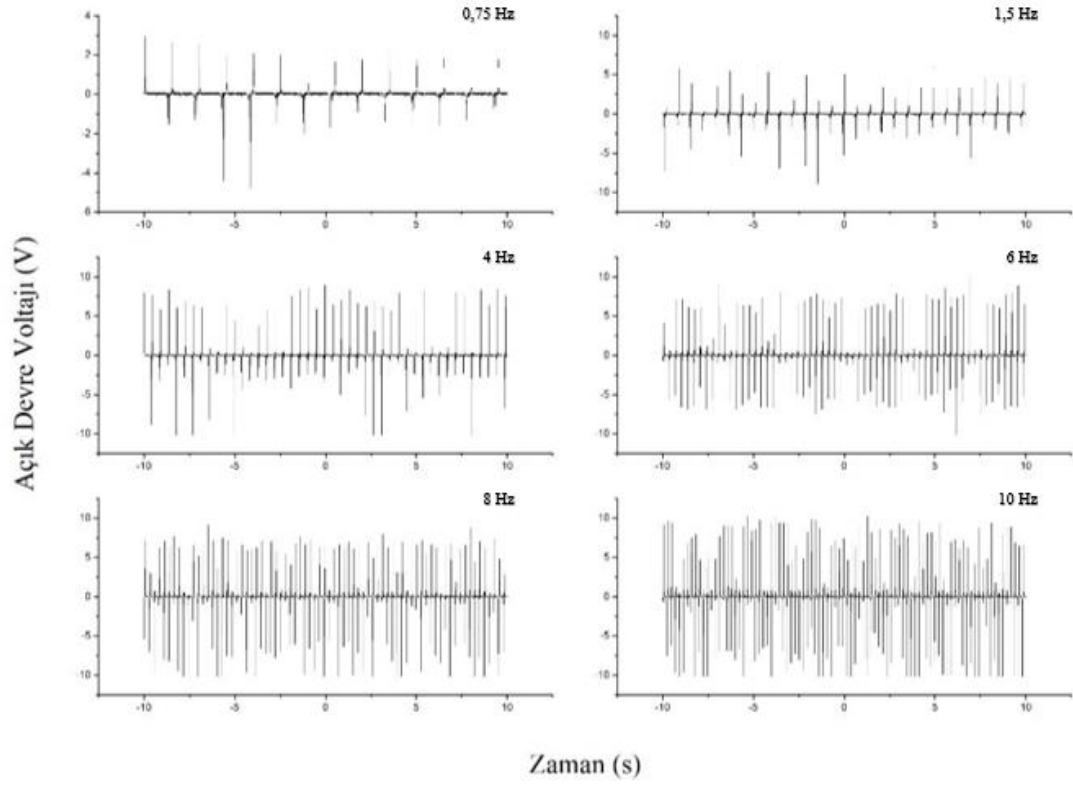


Şekil 62. 700 °C ısıtım sonrası kısa devre akımı-zaman grafiği

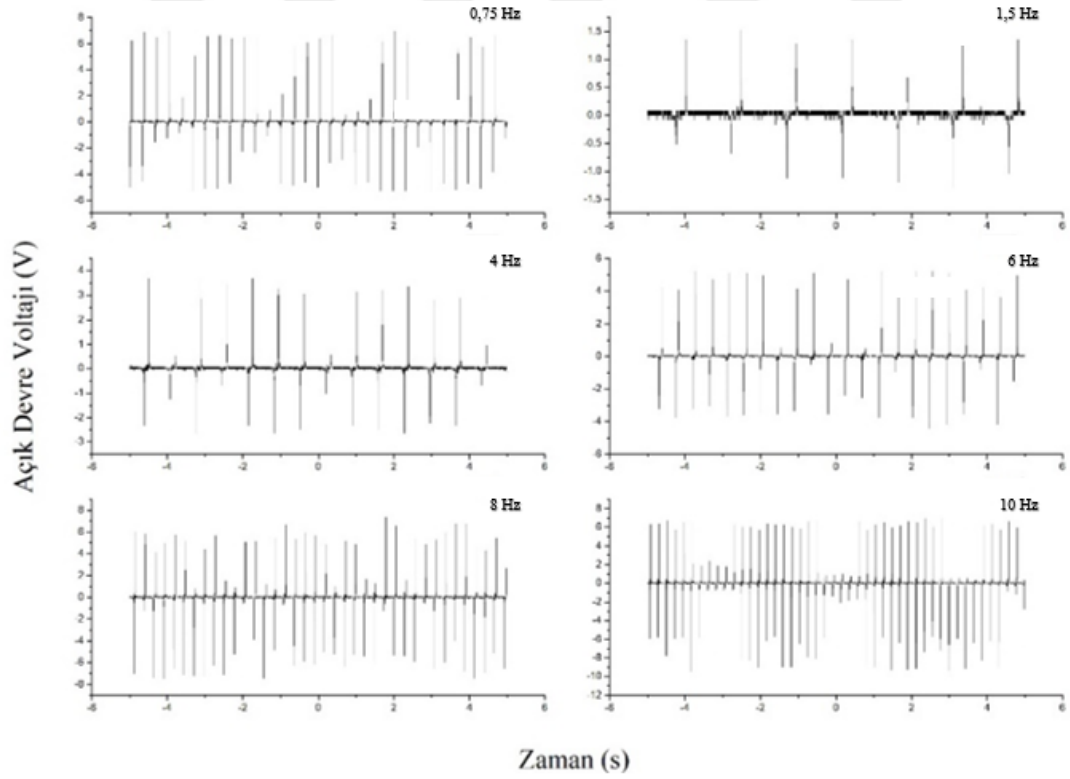


Şekil 63. 900 °C ısıt işlem sonrası kısa devre akımı-zaman grafiği

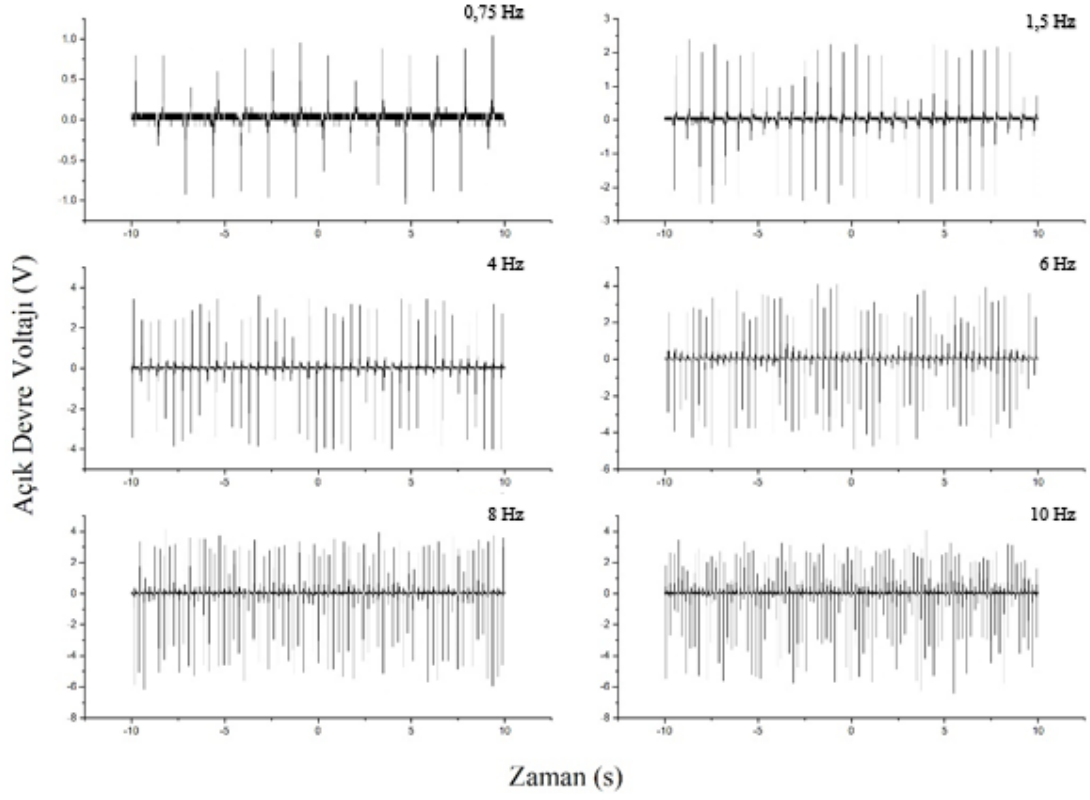
Isıl işlem öncesinde verilen grafiklere bakıldığında uygulanan frekanslarda en yüksek çıktı 10 Hz’de 4.3 μA ’ dir. Isıl işle sonrasında ince filmlerin 10 Hz’ de verdiği değerler 500 °C, 700 °C ve 900 °C için sırasıyla; 5.3 μA , 5.4 μA ve 5.5 μA ’dir. Açık devre voltajı bağlı harici bir yük olmadığında var olan elektrik potansiyelini ifade etmekte veya devrede akımı durdurmak için devreye uygulanması gereken voltaj olarak tanımlanmaktadır. Üretilen ince filmlerin triboelektrik devresinde kullanılmasıdaki farklı frekanslarda elde edilen açık devre voltajı-zaman grafikleri aşağıda verilmiştir. Öncelikle ısıt işlem görmemiş 100 nm (Şekil 64), ardından 500 °C (Şekil 65), 700 °C (Şekil 66) ve 900 °C (Şekil 67) ısıt işlem sonrası ince filmlerin bulguları yer almaktadır.



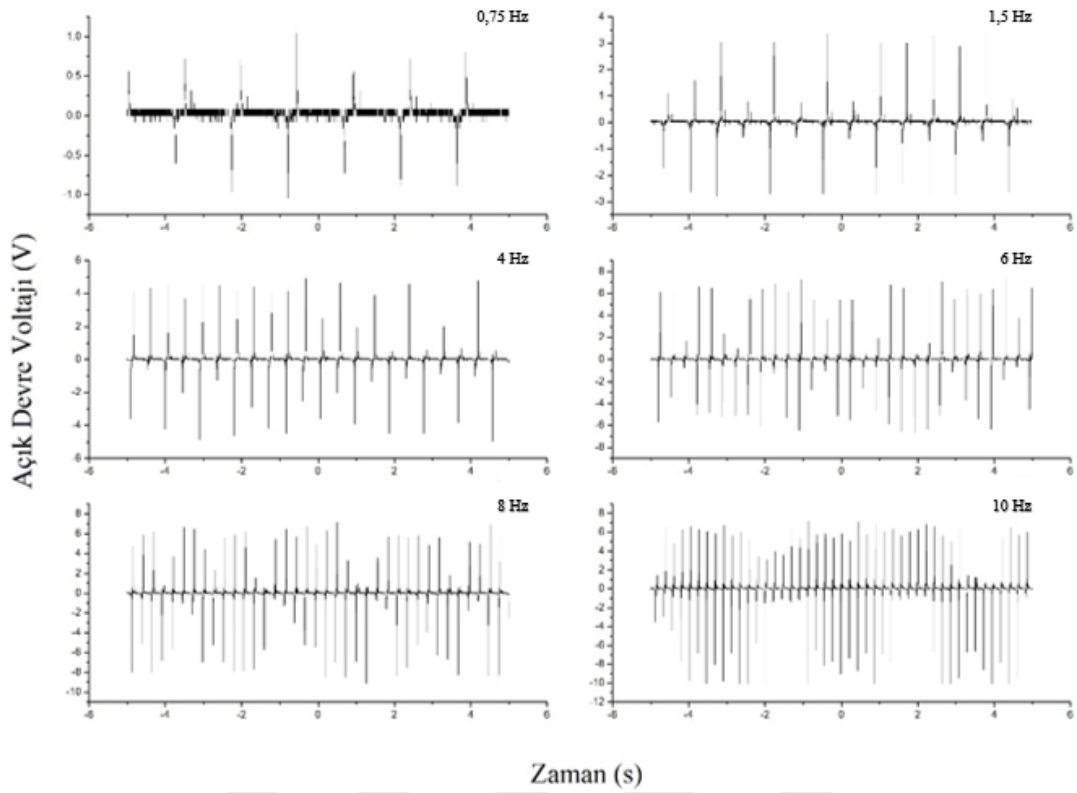
Şekil 64. 100 nm açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 65. 500 °C ısıtıl işlem sonrası açık devre voltajı -zaman grafiği



Şekil 66. 700 °C ısıtıl işlem sonrası açık devre voltajı -zaman grafiği



Şekil 67. 900 °C ısıt işlemleri sonrası açık devre voltajı -zaman grafiği

100 nm ince filmine bakıldığında frekans artmasıyla açık devre voltajının değerlerinde doğru orantı olduğu görülmektedir. 0.75 Hz frekansta 2.5 V değeri elde edilirken 10 Hz’de bu değer 9 V’ u vermiştir. Isıt işlemleri sonrasında bu değerler, 500 °C için 6,5 V ve 6 V, 700 °C için 0.70 V ve 2.5 V, 900 °C için 1 V ve 6 V’tur.

3.8.7. Si/TiO₂-PET/ITO Prototip Ölçüm Bulguları

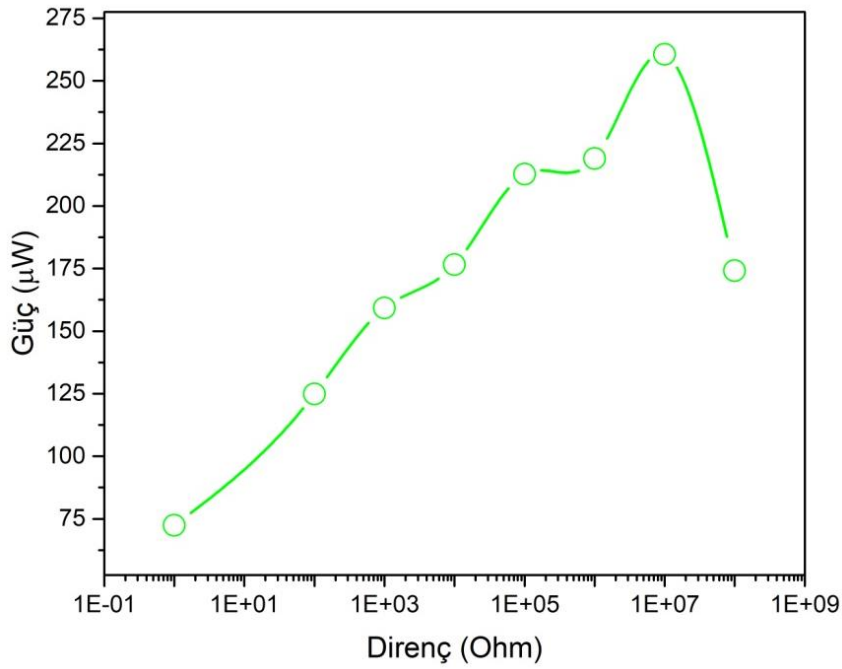
Tüm gruplar arasında triboelektrik özelliklerin nasıl değiştiği yapılan zamana bağlı kısa devre akım ve açık devre voltaj grafikleriyle belirlenmiştir. Bundan sonra prototipin geliştirilmesi çalışmalarından önce en iyi ince film “100 nm Si/TiO₂-PET/ITO” grubu seçilerek geri kalan çalışmalara bu prototiple ile devam edilmiştir.

Bu kısımda sistem testlerine tribo elektrik aygıtın farklı direnç altındaki davranışlarının incelenmesine yer verilmiştir. Süreklilik testleri için optimum direnç değeri olan 1 MΩ’luk bir direnç kullanılarak testler yapılmıştır. Bu aşamada ise, 10²-10⁸ Ω’luk dirençler kullanılarak testler tekrarlanmıştır. Ayırmalı-temaslı elektriklenme üzerindeki tüm etkilerini araştırmak için yük direncine bağlı çıkış gücü testleri yapılmıştır. Şekil 68’de, direnç değeri arttıkça, çıkış gücü değerinin artmaya başladığı

$10^7 \Omega$ 'a ulaşılan kadar çıktı performansının arttığını göstermektedir. Bu, maksimum çıkış güç değeri, akım yoğunluğu ve yüksek çıkış potansiyeli elde etmek için ince filmlerin üzerinden geçebilecek yükün bir sınırı olduğunu göstermektedir.

Çıkış gücü “P”, aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır. Güç yoğunluğu ifadesi ise bu güç değerinin temas alanına bölünmesiyle elde edilen değerdir (Denklem 45).

$$P = I \times V \text{ (Watt)} \quad (45)$$



Şekil 68. TiO₂-ITO/PET prototip triboelektrik nanojeneratörün değişen yük direncine bağlı çıkış gücü eğrisi

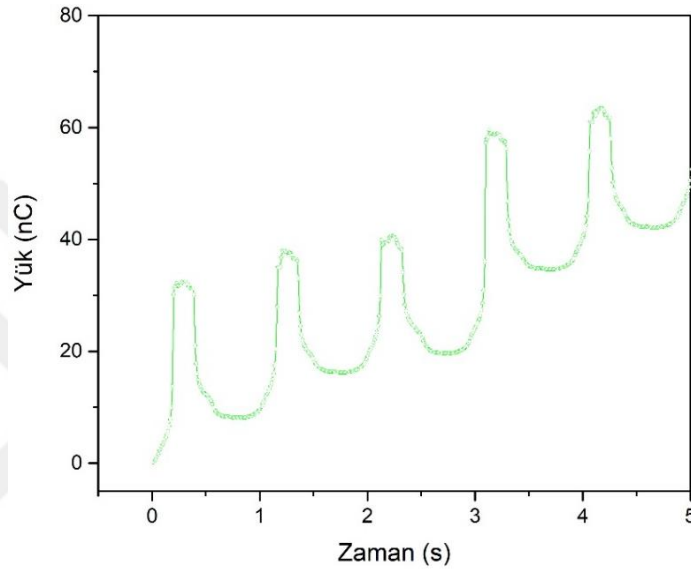
TiO₂-ITO/PET prototipi için düşük yük direnci değerlerinde akım ve potansiyel değerlerinin çok fazla değişmediği ancak $10^2 \Omega$ değerinden sonra artarak $10^7 \Omega$ 'da en yüksek değerine ulaştığı görülmüştür. Bu değerde yük sınırı değerine ulaşılarak en yüksek güç değeri elde edildikten sonra artan yük direnci değeriyle beraber gücün azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (Niu S, 2013) (Nan K, 2018)

Dielektrik tabakaların birbiriyle teması sonucu oluşan kontak elektrifikasyonu nedeniyle statik triboelektrik yüklere sahip olacaktır. Elektriksel yük korunumu

nedeniyle her iki elektrotta toplamda aynı miktarda yüke sahip olmaktadır. Zamana bağlı kısa devre akımı verileri kullanarak;

$$Q = \int I_{KD} d(t) \quad (46)$$

Denklem 46 kullanılarak 3 farklı prototip için zamana bağlı alınan yük eğrileri Şekil 69'da verilmiştir.



Şekil 69. TiO₂ -ITO/PET prototip triboelektrik nanojeneratörün zamana bağlı yük eğrisi

TiO₂-ITO/PET ile oluşturulan prototipin kondansatörü doldurma boşaltma yeteneğinde de gözlemlendiği gibi yükü de diğer prototiplere nazaran daha hızlı doldurup boşalttığı görülmüştür. Elde edilen sonuçların literatüre ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Zhong J, 2013).

Elektronegatiflikte ise TiO₂ ince filmler daha az elektronegatif olduklarından dolayı triboelektriklenmede daha yüksek performans sergilemişlerdir. Burada da TiO₂'in enerji bant aralığı daha dar olduğundan dolayı elektrotta daha kolaylıkla elektron aktarabilmesinden dolayı triboelektrik çıkış performansının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Parçacık büyüklüğü bakımından yapılan incelemelerde azalan parçacık büyüklüğü ile beraber yük transfer kapasitesinin arttığı Pan ve diğerlerinin yaptığı çalışmayla (Pan S, 2019), benzer şekilde bu tez çalışmasında da artmıştır. Ancak yüzey pürüzlülüğü noktasından literatürden farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Neagoe ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (Neagoe MB, 2017), yüzey pürüzlülüğü arttıkça temasın yoğunluğunun arttığını rapor etmişlerdir. Artan temas yoğunluğu ile beraber çıkış gücüne olumlu etkisi olacağını belirtmişlerdir.

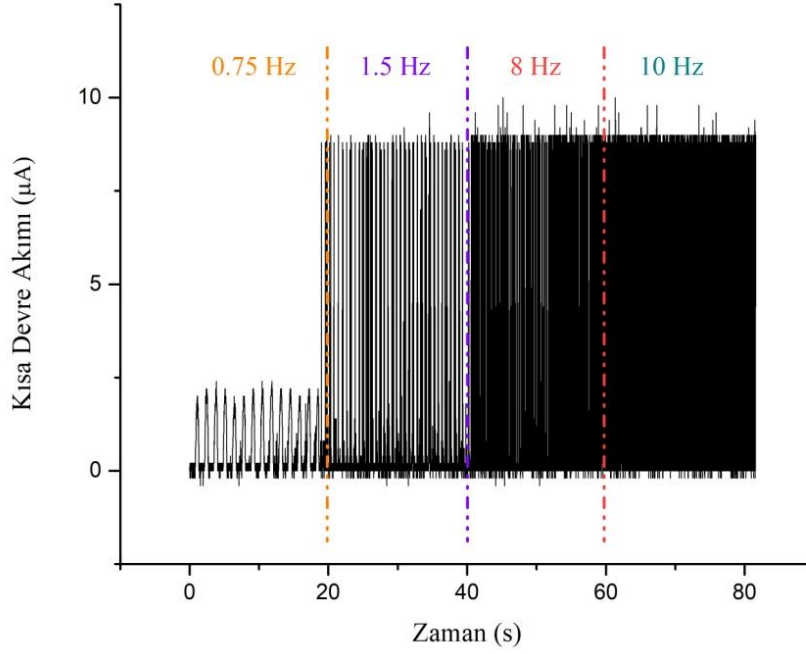
Artan yüzey pürüzlülüğün sistemin çıkış gücünü olumsuz etkilediği bunun sebebinin de üst tabakada oluşan düzensiz yapılaşmanın temas alınanda karşı elektrotla etkileşme durumunda eşit davranışların engellenmesine neden olduğundan dolayı çıkış performansını olumsuz etkilemiştir. Bu esasında triboelektrik olgunun teorisi ile de uyumludur. TENJ'ler normalde paralel plakalı kapasitör modeli yani yalnızca düzlemsel biçime sahip durum için en yüksek çıkış performansını sergilemektedir. Yüzeyi düzgün olmadığı durumda yani düzlemsel olmayan bir biçime sahip TENJ cihazlarının özelliklerini tahmin etmek için evrensel bir yöntem sağlamak için daha önceden de anlatılan DDEF modeli önerilmiştir. Bu modelde elektrik alan, uzay boyunca tekdüze olmaktan ziyade mesafeye bağlıdır. Bu ifade içerisinde yer alan açı da elektrik alan ifadesine etkilediğinden dolayısıyla yük ile doğrudan bir ilişki içerisinde (Denklem 47). Yani yüzeyde bulunan parçacıkların z mesafesinde oluşturdukları elektrik alanda düzensizlik meydana gelmektedir. Bu da yük ifadesini yani potansiyeli etkilemektedir.

$$E_Z = \int dE_Z = \frac{\sigma}{\pi\epsilon} \arctan\left(\frac{L/W}{2\left(\frac{z}{W}\right)\sqrt{4\left(\frac{z}{W}\right)^2 + \left(\frac{L}{W}\right)^2 + 1}}\right) = \frac{\sigma}{\pi\epsilon} f(z) \quad (47)$$

Burada Z = yüzeye olan uzaklık ve ϵ = ortamın geçirgenliğidir. Bu çalışmada yapılan deneylerde daha düz bir yüzeye sahip ince filmlerde daha yüksek çıkış gücü elde edilmiştir. Az ve kıyasla daha ucuz malzemeler kullanarak atık enerjinin verimli bir hale dönüştürülmesini sağlayacak olan triboelektrik nanogeneratörlerin üretim sürecinde diğerler malzeme türlerine kıyasla ucuz bir malzemeler kullanarak TiO_2 elektrotlarla ve PET/ITO kaplı elektrotla TENJ'ler üreterek onların şu anda var olanlardan daha verimli olmasını sağlamıştır. Bununla beraber üretilen elektrotların ve nanogeneratörün yapısal ve elektriksel özelliklerini karakterize edildi.

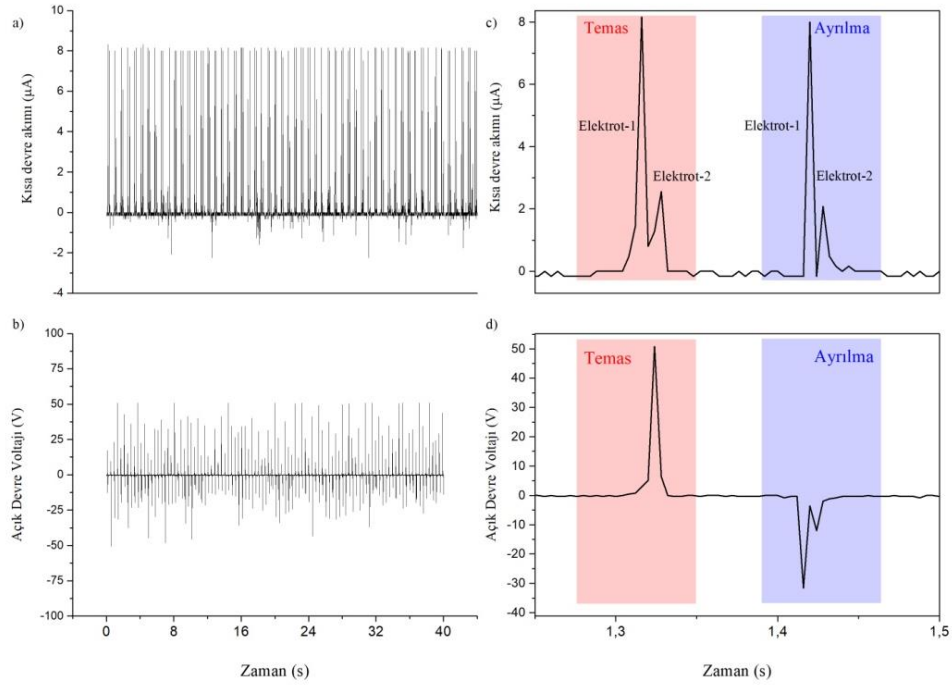
Şekil 70'te TiO_2 -ITO/PET triboelektrik nanogeneratörün farklı frekanslardaki zamana bağlı kısa devre akımı grafiği verilmiştir. Artan frekans değerlerinde

gözlemlenen rektifiye edilmiş akım eğrilerinin sıklaştığı ve yaklaşık olarak $8 \mu\text{A}$ 'lık kısa devre akımı değerine ulaştıkları gözlemlenmiştir.



Şekil 70. $\text{TiO}_2\text{-ITO/PET}$ triboelektrik nanojeneratörün farklı frekanslardaki zamana bağlı kısa devre akımı grafiği

Şekil 71 a-b' de $\text{TiO}_2\text{-ITO/PET}$ triboelektrik nanojeneratörün 10 Hz ve $10 \text{ M}\Omega$ yük direncine bağlı iken alınan kısa devre akımı ve açık devre voltajı eğrileri verilmiştir. Şekil 71 c-d de ise tek bir döngüde kayıt edilen sinyal verileri nanojeneratör elektrotlarının (Elektrot-1 ve Elektrot-2) temas ve ayrılma durumuna göre sergiledikleri eğrileri göstermektedir. Kısa devre akım modunda ölçüm yaparken doğrultucu diyot TENJ'in çıkışına takıldığı durumda kayıt edilen akım sinyalinde net olarak iki elektrottan gelen katkılar gözlemlenebilmektedir. Açık devre voltaj eğrilerinden de TENJ'in temas ve ayrılma durumundaki eğrileri tek bir döngü için net bir şekilde gözlemlenmiştir.



Şekil 71. TiO₂-ITO/PET triboelektrik nanojeneratörün çıkış gücü değerleri

Triboelektrik nanojeneratörlerde elektrot olarak yine farklı iletken malzemeler de kullanılmıştır. Örnek olarak, metaller; alüminyum, bakır, nikel, gümüş, altın, paslanmaz çelik, indiyum kalay oksit (ITO), karbon nanotüp ve grafen verilebilir. Dikkat edildiğinde bu malzemeler hem elektrot hemde triboelektrik serideki konumlarına göre triboelektrik malzeme olarak da kullanılabilir. Tablo 6’da , TENJ’lerin kullanılan malzemeye göre güç ve gerilim değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi en büyük güç çıkışı 2012 yılında Wang ve arkadaşlarının yaptığı triboelektrik malzeme olarak poliimid ve PDMS elektrot olarak ise alüminyumun kullanıldığı TENJ’de elde edilmiştir.

Tablo 6. TENJ'lerin çalışma modu, uygulama alanı, güç çıkışı ve açık devre gerilimlerinin karşılaştırılması

Malzeme	Çalışma Modu	Uygulama Alanı (cm ²)	Güç Çıktısı	Açık Devre Gerilimi (V)	Referans
Triboelektrik: poliimid, PMMA Elektrot: alüminyum	Dikey temas ayrılma	-	31,2 mW/cm ³	110	Zhu ve arkadaşları (2012)
Triboelektrik: poliimid, PDMS Elektrot: alüminyum	Dikey temas ayrılma	-	128 mW/cm ³	230	Wang ve arkadaşları (2012)
Triboelektrik: PDMS, Altaş: PMMA	Dikey temas ayrılma	Ayakkabı tabanı, karosu	31,3 mW/cm ²	1200	Zhu, Lin ve arkadaşları (2013)
Triboelektrik: PTFE, alüminyum Altaş: poliimid Elektrot: alüminyum	Dikey temas ayrılma	Ayakkabı tabanı	9,8 mW/cm ²	215	Bai ve arkadaşları (2013)
Triboelektrik: PTFE, alüminyum Elektrot: alüminyum altaş: poliimid	Dikey temas ayrılma	Ayakkabı tabanı içi	-	220	Zhu, Bai ve arkadaşları (2013)
Triboelektrik: PVDF Elektrot: İletken kumaş	Dikey temas ayrılma	Ayakkabı tabanı	2,1	210	Huang ve arkadaşları (2014)
Triboelektrik: Gümüş kaplı tekstil, PDMS kaplı tekstil, ZnO Elektrot	Dikey temas ayrılma	Giysi kolu	1,1	120-170	Seung ve arkadaşları (2015)

Tablo 7 (Devam). TENJ'lerin çalışma modu, uygulama alanı, güç çıkışı ve açık devre gerilimlerinin karşılaştırılması

Triboelektrik: Kağıt peçete, PVC Elektrot:gümü ş nanotel	Dikey temas ayırılma	Peçete	-	17-100	Wu ve arkadaşları (2018)
Triboelektrik: PTFE, kağıt, karton Elektrot: iletken mürekkep	Dikey temas ayırılma	İnsan parmağı	4,67 mW/cm ²	392	Xia ve arkadaşları (2019)
Triboelektrik: naylon 6,6; PTFE Elektrot: metal	Düzlem kaydırma modu	-	5,3 mW/cm ²	<1300	Wang ve arkadaşları (2013)
Triboelektrik: Kağıt peçete, PVC Elektrot: gümüş nanotel	Düzlem kaydırma modu	Peçete	-	5-19	Wu ve arkadaşları (2018)
Triboelektrik: insan teni, PDMS Elektrot: ITO	Tek elektrotlu mod	Dokunmati k yüzey	0,05 mW/cm ²	1000	Yang ve arkadaşları (2013)
Triboelektrik: Bakır Elektrot: altın- florlu etilen propilen (FEP)	Serbest triboelekt rik tabaka modu	El	19 mW/cm ²	850	Zhu, Chen ve arkadaşları (2014)
Triboelektrik: Parilen Elektrot: nikel	Serbest triboelekt rik modu	Kol altı	0,32 mW/cm ²	-	Pu ve arkadaşları (2016)
Triboelektrik: PDMS Elektrot: paslanmaz çelik-polyester iplik	Tek elektrotlu mod	Dans matı	0,026 mW/cm ²	-	Dong ve arkadaşları (2017)

Tablo 7 (Devam). TENJ'lerin çalışma modu, uygulama alanı, güç çıkışı ve açık devre gerilimlerinin karşılaştırılması

Triboelektrik: PTFE Elektrot: bakır	Tek elektrot lu mod	Kumaş	-	1050	Ning ve arkadaşları (2018)
Triboelektrik: poliimid, bakır Elektrot: bakır	Serbest triboele ktrik mod	Bilek bandı	0,3	305	Song ve arkadaşları (2019)
Triboelektrik: SnO ₂ - Elektrot: ITO/PET	Temas- Ayırma	Nanojeneratör		10-60	Lee ve arkadaşları (2017)
Triboelektrik: ZnO- Elektrot: PDMS	Temas- Ayırma	Nanojeneratör		2.5-6	Ko ve arkadaşları (2014)
Triboelektrik: TiO ₂ - Elektrot: Doğal lastik	Temas- Ayırma	Nanojeneratör	0.25 W/m ²	20-60	Bunriw ve arkadaşları (2021)
Triboelektrik: ZnO nanorod Elektrot: PAN	Temas- Ayırma	Nanojeneratör	1.36-3.99 μW/m ²	25	Dewi ve arkadaşları (2020)
Triboelektrik: TiO ₂ ince film Elektrot: ITO/PET	Temas- Ayırma	Nanojeneratör	27 mW/m ²	55	<i>Bu çalışma</i>

Kaynak: Bunriw, 2021; Dewi, 2020; Du, 2014; Ko, 2014; Kuo, 2011; Lee N. H., 2017; Lee Y. K., 2017; Song, 2022; Yilmaz, 2021

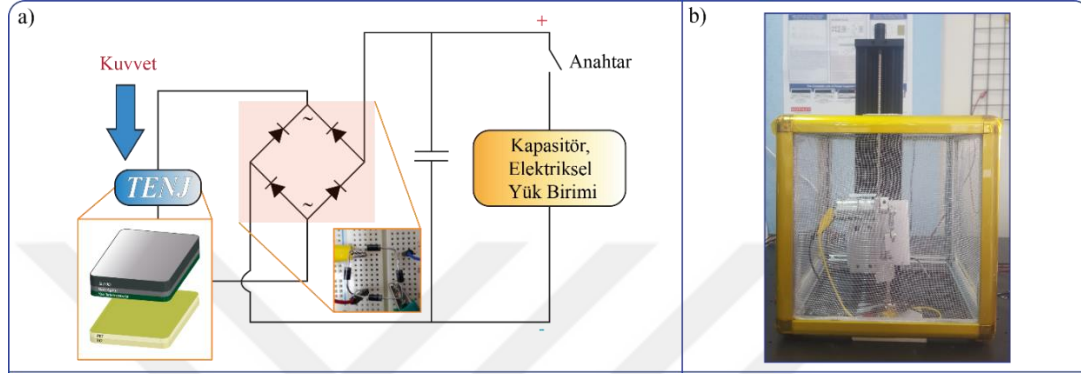
4. SONUÇ

İki bin yıldan fazla bir süredir bilinmesine karşı triboelektrik etki prensibine dayalı olarak çalışan TENJ'ler için bilimsel bir temel sağlamak ve performansını iyileştirmek amacıyla yürüttüğümüz bu çalışmada triboelektrifikasyon hakkında bilgi sahibi olmak ve altında yatan fiziksel mekanizmalar araştırılması ve performanslı bir TENJ prototipinin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Tez kapsamında triboelektriklenme katmanı olarak denenen TiO_2 tüm ince filmler öncelikle kendi sistemlerine en uygun olan alttaş sıcaklıklarında Si(100) alttaş üzerine farklı sıçratma gücü-basıncı ve kısmi O_2 basınçlarında büyütülmüştür. Sonrasında da uygun örneklerde ısıtma işlemleri uygulanarak yapının nasıl etkilendiği incelenmiştir. Büyütme parametrelerinin fiziksel özelliklere ve elektriksel özelliklere olan katkısının ya da dezavantajının incelenmiştir. Yapılan analizlerle yani X-ışını, SEM, AFM ve elektriksel ölçümler sonrasında tüm ince filmlerin istenilen rutil ya da wurtzite fazda uygun yapılarda elde edilebildiği gözlenmiştir. Si(100) alttaş üzerine farklı parametrelerde kaplanan TiO_2 , en iyi triboelektrik malzeme performansını, 75 W gücünde, 10 mTorr basıncında, %10 O_2 kısmi basıncı altında 900°C tavlanmış 100 nm kalınlıktaki göstermiştir.

Bu tez çalışmasında temas ayırmalı iletken-dielektrik TENJ metodolojisi kullanılmıştır. Şekil 72.a'da TENJ tribo-sürtünme katmanları, PET ile temas halinde olan ITO'dan oluşmaktadır. Elektrodun yarıiletken tarafına sürtünme tabakasını oluşturmak için, Si(100) tek kristalinin üzerine ince filmler büyütülerek elektriksel iletkenlik içinde bakır konularak testler gerçekleştirilmiştir. Üst ve alt tribo-temas katmanlarının aynı temas uygunluğuna sahip olduğunu doğrulamak için, çalışmanın TENJ'in gerçek temas bölgesine vurgu yapmasını sağlamak için ekstra prosedürler yapılmıştır. Hem üst katmanın hem de alt katmanın düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu durumda verimin arttığı görülmüştür. Tabakaların pürüzlülüğünün az olması olası istenmeyen etkileri en aza indirerek ve birbirleriyle doğrudan temas halinde olmalarını sağlamıştır. TENJ'deki temas kuvvetini herhangi bir yapışma sorunu olmadan kontrol edilebilmiştir (Şekil 72.b). Periyodik değişen bir dış kuvvet altında ince filme temas ettirilen elektrotlar ile, serbest elektronlar elektrot yüzeyinden ince film üzerine transfer olur ve triboelektrifikasyon etkisi sayesinde elektrot yüzeye pozitif yük ve ince film üzerinde negatif hale gelmiş olurlar. Uygulanan dış kuvveti

serbest bırakırken, iki elektrot arasında bir potansiyel farkı oluşturur. Harici devreye bağlı kaldığında, ince film elektrot üzerindeki serbest elektronlar, bu potansiyel farkı elektrotu nötralize etmek için iletken elektrota akıtma eğilimindedir. Bu durum, bilindiği üzere metal yüzeyden kompozit yapıyla elektron transferi gerçekleştirmesi için olmazsa olmaz bir durumdur.



Şekil 72. (a) Polietilen tereftalat PET/indiyum kalay oksit (ITO) ile temas halinde yarıiletken tabaka (TiO₂)/Si(100) içeren temas ayırma modu TENJ'nin şeması ve (b) proje çalışmasında kullanılan Faraday kafesi içinde tribo-ölçüm istasyonu

Bununla birlikte, serbest elektronlar, iki elektrot yavaş yavaş yaklaşırken geri akacak ve tekrar temas halinde olacak ve periyodik bir darbe dalga formu üretecektir. Bu sebeple, TENJ cihazının çıkış güç değerleri, hacimsel yük yoğunluğuna ve elektrot olarak kullanılan malzemelerin temas alanına bağlı olan iletken elektrotlar arasında aktarılan elektronların miktarlarıyla yakından ilgilidir.

TENJ çıkış performansı en temel olarak tribo-etkiye dayalı polimere-metal gibi yüzey yük yoğunluğu, iki malzeme arasındaki temas miktarı artırılarak geliştirilebilir. Bu tribo-çiftinin arasındaki yüksek sürtünme direnci nedeniyle bu durumda bağlı hareket sırasında aşırı malzeme aşınması meydana gelmektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek için TENJ'ler yumuşak temas modunda kullanılabilir. Bu yapılması durumunda, çalışma sırasında sürtünme direncini azaltır, yüklü dielektrik yüzeyi korur, cihaz ömrünü uzatır ve çıkış gücü yoğunluğunu önemli ölçüde artırır. Ancak bu durum, şu ana kadar sadece pozitif etkenlere rağmen döner TENJ'lerde kullanıma sahip olmuştur. Bunun sebebi ise, bu sistemlerin yüksek frekanslarından dolayı çıkış performansı etkilenmemektedir. Bu çalışmada kullanılan polimer-yarıiletken çiftlerin sonuçlarına göre, temas ayırlamalı sistemde yüksek sürtünme direncinde rağmen performansı devam edebilmektedir.

Sadece spesifik olarak bir parametrenin değil sistemin tüm parametrelerine bağlı olarak özelliklerinin değişebileceğini gözlemlendi. Mekanik enerjinin elektrik enerjisine daha yüksek verimle dönüştürülebildiği özellikle çok düşük frekanslarda çalışabilen bu yeni jeneratörler kullanılarak evre dostu hem de sahip olduğu yüksek verim ve ekonomik çalışması ile enerji ihtiyaı problemlerini çözümleyebilecek yeni nesil bir aygıtları geliştirmiştir.



KAYNAKÇA

- Bally, A. (1999). Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films. *École polytechnique fédérale de Lausanne*, 140. doi: <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-2094>
- Bally, A. (1999). Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films. *École polytechnique fédérale de Lausanne*, 140. doi: <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-2094>
- Boland, J. C. (2003, Boland, J., Chao, Y. H., Suzuki, Y., ve Tai, Y. C. (2003, January). Micro electret power generator. In *The Sixteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, 2003. MEMS-03 Kyoto. IEEE (pp. 538-541). IEEE. <https://doi.org/10.1109/MEMS-03.Kyoto.2003.1189805>
- Bunriw, W. H. (2021). Natural rubber-TiO₂ nanocomposite film for triboelectric nanogenerator application. *Polymers*, 13(13)(2213). doi: <https://doi.org/10.3390/polym13132213>
- Cepnik, C. ve. (2011). A flat high performance micro energy harvester based on a serpentine coil with a single winding. *16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, (s. 661-664). doi: <https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2011.5969839>
- Choi, H. A.-A. (2010). TiO₂-based advanced oxidation nanotechnologies for water purification and reuse. *Sustainability science and engineering*, 2, 229-254. doi: [https://doi.org/10.1016/S1871-2711\(09\)0020](https://doi.org/10.1016/S1871-2711(09)0020)
- Chung, S. Y. (2012). All-solution-processed flexible thin film piezoelectric nanogenerator. *Advanced Materials*(24(45)), 6022-6027. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201202708>
- Dewi, A. S. (2020). The improvement of Triboelectric effect of ZnO Nanorods/PAN in flexible Nanogenerator by adding TiO₂ nanoparticle. *Journal of Polymer Research*, 1(27(6)).
- Dharmasena, R. D. (2020). Direct current contact-mode triboelectric nanogenerators via systematic phase shifting. *Nano Energy*, 75(104887). doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104887>
- Dikici, M. (2012). *Katıhal Fiziğine Giriş (Cilt 3. Baskı)*. Seçkin Yayıncılık.
- Donelan, J. M. (2008). Biomechanical energy harvesting: generating electricity during walking with minimal user effort. *Science*(319(5864)), 807-810. doi: <https://doi.org/10.1126/science.1149860>

- Du, W. H. (2014). A Three Dimensional Multi-Layered Sliding Triboelectric Nanogenerator. *Advanced Energy Materials*, 4(11)(1301592). doi:<https://doi.org/10.1002/aenm.201301592>
- Eucken, A. ve. (1934,). Die Dielektrizitätskonstante schwach polarer Kristalle und ihre Temperaturabhängigkeit. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*(27(1)), 321-349. doi:<https://doi.org/10.1515/zpch-1934-2730>
- Fan, F. R. (2012). Flexible triboelectric generator. *Nano energy*(1(2)), 328-334. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.01.004>
- Fröhlich, K. (2013). TiO₂-based structures for nanoscale memory applications. *Materials science in semiconductor processing*, 16(5), 1186-1195. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.11.013>
- Gao, Y. (2010). Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices. *Materials Science and Engineering*, 68(3), 39-87.
- Halvorsen, E. W. (2009). An electrostatic energy harvester with electret bias. In *TRANSDUCERS 2009-2009 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference* (s. 1381-1384). IEEE. doi:<https://doi.org/10.1109/SENSOR.2009.5285829>
- Harper, W. R. (1951). The Volta effect as a cause of static electrification . *Mathematical and Physical Sciences*(205(1080)), 83-103. doi:<https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0019>
- Hartnagel, H. L. (1997). Semiconducting Transparent Thin Films. *MRS BULLETIN*. doi:<https://doi.org/10.1557/S088376940003387X>
- Hook, J. R., ve Hall , H. E. (1999). *Katıhal Fiziğine Giriş (Cilt 2)*. Literatür yayıncılık. doi:ISBN:975-7860-93-X
- Ikeda, T. (1996). *Fundamentals of piezoelectricity*. Springer, 195-244. doi:<https://doi.org/10.1007/978-94-007-0579-1>
- Inkson, J. (1976). The effect of electron interaction on the band gap of extrinsic semiconductors. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9(7)(1177).
- Ko, Y. H. (2014). PDMS-based triboelectric and transparent nanogenerators with ZnO nanorod arrays. . *ACS applied materials ve interfaces*(6(9)), 6631-6637. doi:<https://doi.org/10.1021/am5018072>
- Koizumi, S. ve. (2006). n-Type katkılama of diamond. *physica status solidi*, 203(13), 3358-3366. doi:<https://doi.org/10.1002/pssa.200671407>
- Kulkarni, S. K. (2008). Design, fabrication and test of integrated micro-scale vibration-based electromagnetic generator. *Sensors and Actuators A: Physical*(145), 336-342. doi:<https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.09.014>

- Kumar, A. ve. (2020). Effect of multilayer selective radiative anti-reflective coating on crystalline silicon photovoltaics for operating temperature reduction. *International Journal of Sustainable Energy*, 39(10), 982-996. doi:<https://doi.org/10.1080/14786451.2020.1785466>
- Kuo, C. C. (2011). A new method to characterizing surface roughness of TiO₂ thin films. *Optics and Lasers in Engineering*(49(3)), 410-414. doi:<https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2010.11.008>
- Kymissis, J. K. (1998). Parasitic power harvesting in shoes. Second international symposium on wearable computers (Cat. No. 98EX215) (s. 132-139). IEEE . doi:<https://doi.org/10.1109/ISWC>
- L. Wang, J. S. (2006). Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 242–246. doi:<https://doi.org/10.1126/science.1124005>
- Lee, J. M. (2003). Development of an AA size energy transducer with micro resonators. In 2003 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS). 4, s. 4-4. IEEE. doi:<https://doi.org/10.1109/ISCAS.2003.1206360>
- Lee, N. H. (2017). Triboelectric charge generation by semiconducting SnO₂ film grown by atomic layer deposition. *Electronic Materials Letters*(13(4)), 318-323. doi:<https://doi.org/10.1007/s13391-017-6289-0>
- Lee, S. B. (2013). Super-flexible nanogenerator for energy harvesting from gentle wind and as an active deformation sensor. *Advanced Functional Materials*(23(19)), 2445-2449. doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.201202867>
- Lee, Y. K. (2017). Cam-based sustainable triboelectric nanogenerators with a resolution-free 3D-printed system. *Nano Energy*(38), 326-334. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.06.015>
- Li, S. L. (2020). A fully self-powered vibration monitoring system driven by dual-mode triboelectric nanogenerators. *Acs Nano*, 14(2), 2475-2482. doi:<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b10142>
- Lin, L. X. (2013). Triboelectric active sensor array for self-powered static and dynamic pressure detection and tactile imaging. *ACS nano*(7(9)), 8266-8274. doi:<https://doi.org/10.1021/nn4037514>
- Liu, D. Y. (2019). A constant current triboelectric nanogenerator arising from electrostatic breakdown. *Science advances*, eaav6437(5(4)). doi:<https://doi.org/10.1126/sciadv.aav6437>
- Mohammadpour, R. (tarih yok). Flexible triboelectric nanogenerator based on high surface area TiO₂ nanotube arrays. *Advanced Engineering Materials* (1700767), 20(5). doi:<https://doi.org/10.1002/adem.201700767>
- Nair, P. B. (2013). Influence of film thickness and annealing atmosphere on the structural, optical and luminescence properties of nanocrystalline TiO₂ thin

- films prepared by RF sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(7), 2453-2460. doi:<https://doi.org/10.1007/s10854-013-1117-2>
- Nan K, K. S. (2018). Compliant and stretchable thermoelectric coils for energy harvesting in miniature flexible devices. *Science Advances*.
- Neagoe MB, P. Y. (2017). Influence of surface roughness on the tribo-electric process for a sliding contact between polymeric plate materials. *IOP Conf. Ser.: Material Science Engineer*, 174(012003).
- Niu S, W. S. (2013). Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source. *Energy Environ. Sci.*, 6(3576).
- Pan S, Z. Z. (2019). Fundamental theories and basic principles of triboelectric effect: A review. *Friction*, 2-17.
- Park, H. W. (2018). Effects of embedded TiO_2 -x nanoparticles on triboelectric nanogenerator performance. *micromachines*(9(8)), 407. doi:<https://doi.org/10.3390/mi9080407>
- Priya, S. (2005). Modeling of electric energy harvesting using piezoelectric windmill. *Applied physics letters*(184101), 87(18). doi:<https://doi.org/10.1063/1.2119410>
- Qiao, G. W. (2021). A bidirectional direct current triboelectric nanogenerator with the mechanical rectifier. *Nano Energy*(105408), 79. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105408>
- Rajabbeigi, N. E. (2005). Oxygen sensor with solid-state CeO_2 - ZrO_2 - TiO_2 reference. *Sensors and Actuators B: Chemical*(108(1-2)), 341-345. doi:<https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.079>
- Roundy, S. ve. (2004). A piezoelectric vibration based generator for wireless electronics. *Smart Materials and structures*(13(5)), 1131. doi: <https://doi.org/10.1088/0964-1726/13/5/018>
- Ryu, H. L. (2018). Sustainable direct current powering a triboelectric nanogenerator via a novel asymmetrical design. *Energy ve Environmental Science*, 11(8), 2057-2063.
- Saidi, W. H. (2016). Effect of B_2O_3 addition on optical and structural properties of TiO_2 as a new blocking layer for multiple dye sensitive solar cell application (DSSC). *RSC Advances*(6(73)), 68819-68826.
- Schottky, W. (1923). Über kalte und warme Elektronenentladungen. *Springer*(14), 63-109. doi:<https://doi.org/10.1007/BF01340034>
- Shaheen, A. Z. (2011). Band structure and electrical conductivity in semiconductors. LUMS School of Science and Engineering.

- Shao, J. J. (2020). Theoretical foundations of triboelectric nanogenerators (TENJs). *Science China Technological Sciences*(63(7)), 1087-1109. doi:<https://doi.org/10.1007/s11431-020-1604-9>
- Shao, J. W. (2020). Theoretical modeling of triboelectric nanogenerators (TENGs). *Journal of Applied Physics*, 128(11)(111101). doi:<https://doi.org/10.1063/5.0020961>
- Shi, W. C. (2011). Investigation of the silicon concentration effect on Si-doped anatase TiO₂ by first-principles calculation. *Journal of Solid State Chemistry*(184(8)), 1983-1988. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05>
- Shimizu, Y. S. (2008). H₂ sensing performance of TiO₂-based diode-type sensors. In *Advanced Materials Research*, (47), 1510-1513. doi: <https://doi.org/10.4028>
- Song, Z. L. (2022). Enhanced energy harvesting performance of triboelectric nanogenerator via efficient dielectric modulation dominated by interfacial interaction. *Nano Energy*(106759), 92. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106759>
- Swann, S. (1988). Magnetron sputtering. *Physics in technology*. IOP SCIENCE, 19(2)(67.). doi:<https://doi.org/10.1088/0305-4624/19/2/304>
- Troitzsch, U. ve. (2005). The ZrO₂-TiO₂ phase diagram. *Journal of materials science*(40(17)), 4571-4577. doi:<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7>
- Tsutsumino, T. S. (2006). Seismic power generator using high-performance polymer electret. In *19th IEEE international conference on micro electro mechanical systems* (s. 98-101). IEEE.
- Wang, Z. L. (2006). Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*(312(5771)), 242-246. doi:<https://doi.org/10.1126/science.1124005>
- Wang, Z. L. (2019). Entropy theory of distributed energy for internet of things. *Nano Energy*(58), 669-672. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.012>
- Weller, P. F. (1971). An introduction to principles of the solid state. *Extrinsic semiconductors*. *Journal of Chemical Education*(831), 48(12). doi: <https://doi.org/10.1021/ed048p831>
- White, N. M.-J. (2001). A novel thick-film piezoelectric micro-generator. *Smart Materials and Structures*(10(4)), 850. doi:<https://doi.org/10.1088/0964-1726/10/4/403>
- Williams, C. B. (2001). Development of an electromagnetic micro-generator. *IEE Proceedings-Circuits, Devices and Systems*(148(6)), 337-342. doi:<https://doi.org/10.1049/ip-cds:2001052>
- Yang, Y. Z. (2014). Direct-current triboelectric generator. *Advanced Functional Materials*(24(24)), 3745-3750. doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.201304295>

- Yao, G. X. (2020). Bioinspired triboelectric nanogenerators as self-powered electronic skin for robotic tactile sensing. *Advanced Functional Materials*, 30(6) (1907312). doi:<https://doi.org/10.1002/adfm>
- Yilmaz, N. D. (2021,). Triboelektrik Nanojeneratörler İle Enerji Hasadı: Teorik Köken, Çalışma Prensibi Ve Çalışma Modları. *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(1), 232-249. doi:<https://doi.org/10.36306/konjes.745063>
- Yu, R. L. (2012). Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics. *Nano energy*(1(1)), 57-72. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.10.002>
- Yuan, L. D. (2018). Unified theory of direct or indirect band-gap nature of conventional semiconductors. *Physical Review B*, 98(24)(245203). doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.245203>
- Zhang, L. W. (2020). Generalizing deep learning for medical image segmentation to unseen domains via deep stacked transformation. *IEEE transactions on medical imaging*(39(7)), 2531-2540. doi:<https://doi.org/10.1109/TMI.2020.2973595>
- Zhong J, Z. Q. (2013). Finger typing driven triboelectric nanogenerator and its use for instantaneously lighting up LEDs. *Nano Energy*, 2(4), 491-497.