Sol-Jel Döndürmeli Kaplama Tekniği İle TiO_2 Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Duygu Durmaz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs 2019

Production and Characterization of TiO_2 Films by Sol-Gel Spin Coating Technique

Duygu Durmaz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

May 2019

Sol-Jel Döndürmeli Kaplama Tekniği ile TiO_2 Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Duygu Durmaz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Ferhunde Atay

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 201819A111 (2018-2108) kodlu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Mayıs 2019

ONAY

Fizik Anabilim Dalı YÜKSEK LİSANS öğrencisi Duygu Durmaz'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Sol-Jel Döndürmeli Kaplama Tekniği ile TiO_2 Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Ferhunde ATAY

İkinci Danışman **:-**

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Ferhunde Atay

Üye : Doç. Dr. Evren Turan

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Tevfik Ünaldı

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Ferhunde Atay'ın danışmanlığında hazırlamış olduğum "Sol-Jel Döndürmeli Kaplama Tekniği ile TiO_2 Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 17/05/2019

Duygu Durmaz

İmza

ÖZET

Son yıllarda fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri ile dikkat çeken ve gelecek vadeden bir malzeme olan TiO_2 filmleri ilgi odağı olmaya başlamıştır. Bunun ana nedeni, bu filmlerin güneş hücreleri, fotokatalizörler, gaz sensörleri, optik kaplamalar, opto-elektronik ve elektrokromik cihazlar gibi önemli potansiyel uygulamalarının bulunmasıdır. Bu çalışmada, TiO_2 filmleri sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile elde edilmiş ve üretilen filmlerin yapısal, yüzey ve optiközellikleri incelenerek belirtilen teknolojik uygulamalarda özellikle de fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Elde edilen filmlerin kalınlıkları, kırılmaindisi ve sönüm katsayısı değerleri Spektroskopik Elipsometre, geçirgenlik vesoğurma gibi optik özellikleri ise UV/Vis Spektrofotometre cihazları yardımı ile belirlenmiştir. Ayrıca TiO_2 filmlerinin bant aralıkları optik metot ile hesaplanmıştır. TiO_2 filmlerinin fotolüminesans spektrumları ile birleşme merkezleri olarak davranan olası derin tuzak seviyeleri araştırılmıştır. Filmlerin yapısal özellikleri x-ışını kırınım desenleri ile incelenmiştir. Filmlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesinde ise atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: TiO_2 Filmleri, Sol-Jel Döndürerek Kaplama Tekniği, Spektroskopik Elipsometre, X-Işını Kırınımı, Optik Özellikler, Fotolüminesans, Atomik Kuvvet Mikroskobu, UV/Vis Spektrofotometre.

SUMMARY

Recently, TiO_2 films which are promising materials and arousing great interest with theirphysical, chemical and optical properties have an increasing popularity. The main reason of thisis the existence of important potential applications of these films such as solar cells, photocatalysts, gas sensors, optical coatings, opto-electronic and electro-chromic devices. In this work,TiO_2 films were produced by sol-gel spin coating technique. Potential use of them in mentioned technological applications (especially photocatalytic applications) was searched byinvestigating structural, surface and optical properties. The thicknesses, refractive index and extinction coefficient values of the films were determined by SpectroscopicEllipsometer, and optical properties such as transmittance and absorption weredetermined by UV/Vis spectrophotometer. Also, band gaps of TiO_2 thin films werecalculated by using optical method. Structural properties of the films were investigated byx-ray diffraction patterns. Possible deep trap levels which act as recombination centerswere investigated by photoluminescence spectra of TiO_2 films. Atomic force microscopy was used to investigate the surface morphology of films.

Keywords: TiO_2 Films, Sol-Gel Spin Coating Technique, Spectroscopic Ellipsometer, X-Ray Diffraction, Optical Properties, Photoluminescence, Atomic Force Microscopy, UV/Vis Spectrophotometer.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tamamlanması sürecinde hem bilgi birikimini hem de tecrübelerini benimle paylaşan, sadece bununla yetinmeyip hiç kaybetmediği heyecanını ve merakını yansıtıp, çalışmanın zevkle ve artan motivasyon ile devamlılığını sağlayan, en zor zamanlarında bile kıymetli vaktini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan kıvanç duyduğum değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ferhunde ATAY'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi birikimi, bilimsel deneyimleri ve orijinal ders anlatımı ile yardım ve desteklerini esirgemeyerek değerli vakitlerini ayıran, değerli hocam Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ' e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tez çalışmamın analiz aşamasında yardımcı olan arkadaşım Barış KOÇAK' ada teşekkür ederim.

Her türlü desteğiyle bana güç veren, zor günlerimde sadece varlığı ile ayakta durmamı sağlayan, ömrümün en kıymetlisi canımın içi eşim Orhan DURMAZ' a teşekkür ederim.

Canımın parçası ve varlığıyla bana enerji veren oğlum İhsan DURMAZ'a tez çalışmam süresince yanında olamadığım, oyunlarına eşlik edemediğim halde bana gülücükleriyle destek olup çalışmama fırsat verdiği için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam sürecinde rahatsızlıklarına rağmen oğlum' la ilgilenerek, her türlü yardımı ile yanımda olan hakkını ödeyemeyeceğim kıymetli Annem' e de çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına 201819A111 (2018-2108) kodlu proje ile destek veren Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi

SUMMARY vii

TEŞEKKÜR viii

ŞEKİLLER DİZİNİ xi

ÇİZELGELER DİZİNİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiv

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3

3. MATERYAL VE YÖNTEM 10

3.1. Giriş 10

3.2. Sol-Jel Tekniği 11

3.3. TiO_2 Filmlerinin Sol-Jel Döndürerek Kaplama Tekniği İle Üretimi 15

3.4. TiO_2 Filmlerinin Karakterizasyon Teknikleri 18

3.4.1. X-Işını Kırınımı Tekniği 18

3.4.2. Optik Karakterizasyon Teknikleri 21

3.4.2.1. UV-Vis spektrofotometri tekniği 22

3.4.2.2. Spektroskopik elipsometri tekniği 24

3.4.2.3. Fotolüminesans spektrometri tekniği 26

3.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskopi Tekniği 27

3.4.4. TiO_2 Filmlerinin Analizinde Kullanılan Cihazlar 30

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 34

4.1 Giriş 34

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.2. TiO_2 Filmlerinin Yapısal Özellikleri 34

4.3. TiO_2 Filmlerinin Kalınlıkları ve Optik Sabitleri..... 40

4.4. TiO_2 Filmlerinin OptikÖzellikleri…...……..……...…...……42

4.5. TiO2 Filmlerinin Fotolüminesans Özellikleri……...45

4.6. TiO2 Filmlerinin Yüzey Özellikleri……...……...48

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 50

5.1. Sonuç 50

5.2. Öneriler..... 51

KAYNAKLAR DİZİNİ 53

ŞEKİLLER DİZİNİ

SekilSayfa

2.1. TiO_2fazları (a) anatas (b) brukit (c) rutil……4

3.1. Sol-jel yöntemi ile ince film üretim aşamaları. 12

3.2. DLAB Marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı..... 16

3.3. Opto-Sense Spin 2000 Sol-jel döndürerek kaplama cihazı 17

3.4.KRC Marka Kamara Tip fırının fotoğrafı 17

3.5.Üretilen TiO_2 ince filmleri..... 18

3.6.X-ışını tüpü şematik gösterimi 19

3.7.X-ışını kırınım deseninin oluşumu 20

3.8.UV-Vis spektrofotometre cihazının şematik gösterimi 23

3.9.Spektroskopik elipsometre cihazının şematik gösterimi 24

3.10.Elipsometri tekniğinin temel prensibi..... 25

3.11.Fotolüminesans spektrometre cihazının şematik diyagramı……...27

3.12.Uç-yüzey arasındaki etkileşim……...28

3.13.AFM cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi 29

3.14.Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazının fotografı 30

3.15.Shimadzu-SolidSpec-2500 UV-VIS Spektrofotometre cihazının fotoğrafı 31

3.16.OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı……...32

3.17.Perkin Elmer LS 55 Floresans spektrometre cihazının fotoğrafı 32

3.18.Park Systems XE-100 model atomik kuvvet mikroskobunun fotoğrafı..... 33

4.1. TiO_2 filmlerinin XRD desenleri 36

4.2.TiO_2 filmlerinin Ψspektrumları……..……..……41

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

ŞekilSayfa

4.3.TiO_2 filmlerinin geçirgenlik spektrumları……..43

4.4. TiO_2 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri..... 44

4.5. TiO_2 filmlerinin fotolüminesans spektrumları..... 46

4.6. TiO_2 filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri..... 49

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇizelgeSayfa

4.1.TiO_2-4K ve TiO_2-5K filmlerinin XRD desenlerine ait pik verileri 37

4.2. TiO_2-6K ve TiO_2-7K filmlerinin XRD desenlerine ait pik verileri.. 38

4.3. TiO_2 filmlerinin tane boyutu (*D*) ve makro gerilme (<*e*>)verileri..... 39

4.4. TiO_2 filmlerinin örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri 39

4.5. TiO_2 filmlerininkalınlık değerleri ve Cauchy-Urbach parametreleri.. 42

4.6.TiO_2 filmlerinin sönüm katsayısı, kırılma indisi ve % gözeneklilik değerleri. 42

4.7. TiO_2 filmlerininoptik bant aralığı değerleri..... 45

4.8.TiO_2 filmleriiçin fotolüminesans kaynakları ve kusur durumları…… ……48

4.9. TiO_2 filmlerinin yüzey pürüzlülük değerleri. 49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Å	Angstrom
V_H	Hızlandırma gerilimi
N	Yansıma mertebesi, Kırılma indisi
λ	Dalgaboyu
d_{hkl}	Düzlemler arası mesafe
θ	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
D	Tane boyutu
β	Maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği
<e>	Makro gerilme
D	Kristalde deformasyonun olduğu durumda düzlemler arası mesafe, kalınlık
α	Soğurma katsayısı
I_0	Gönderilen ışığın şiddeti
I	Geçen ışığın şiddeti
$h\nu$	Foton enerjisi
E_g	Optik bant aralığı
K	Dalga sayısı, sönüm katsayısı
Xe	Ksenon
Ψ	Genlik oranı
Δ	Faz farkı
$\tilde{R}_p$	Gelme düzlemine paralel polarize olan kompleks yansıma katsayısı
$\tilde{R}_S$	Gelme düzlemine dik polarize olan kompleks yansıma katsayısı
ϕ	Gelme açısı
E	Urbach parametreleri

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	**Açıklama**
E_b	Optik bant aralığı
R_{pv}	Pik-vadi pürüzlülük değeri
R_q	Rms pürüzlülük değeri
R_a	Ortalama pürüzlülük değeri
I/I_0	Bağıl şiddet
(hkl)	Miller indisleri
a,b,c	Örgü sabitleri
V	Birim hücre hacmi
n_d	Gözenek içermeyen TiO_2 filmlerinin kırılma indisi
V_o	Oksijen boşluğu
M	Metal
X	Anyonik grup
M_mX_n	Metal tuzları
$M(OR)_n$	Metal alkoksit
OR	Alkil grubu
OH	Hidroksil

Kısaltmalar	**Açıklama**
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
MSE	Ortalama kare hata
TTIP	Titanyum izopropoksit
TUM	Taramalı uç mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sürekli gelişen teknolojinin vazgeçilemez bir kısmını yarıiletken ince filmler oluşturmaktadır. Yarıiletken malzemeler üstün optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı çok yönlü kullanım sergilemektedir. Yarıiletken ince film teknolojisi geçmişten bugüne birçok alanda kullanılan aygıtların temelini oluşturmuştur ve ilerleyen çalışmalarla insan yaşamına olan katkısı artarak devam etmektedir.

Yarıiletken teknolojisi içinde büyük öneme sahip olan metal oksitler (ZnO, CdO, TiO_2, SnO_2,…) kendine has özellikleri ile gaz sensörleri, fotovoltaik aygıtlar, transistörler, güneş hücreleri, bilgi depolama aygıtları ve fotokatalitik uygulamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu grup içerinde yer alan TiO_2 filmleri özellikle fotokatalitik ve fotovoltaik uygulamalarda kullanılma potansiyelleri yüksek malzemeler olarak ön plana çıkmaktadır. Genellikle anatas ve rutil olmak üzere iki farklı kristal fazında elde edilebilen TiO_2 filmlerinin teknolojik uygulamalarda anatas fazında olmaları aygıt verimini arttırma etkisi yaratır. Ancak literatürde TiO_2 filmlerinin anatas fazında üretimleri hususunda sıkıntılar yaşanmaktadır. İlk üretimde genellikle amorf yapıda oluşan TiO_2 filmlerinin kristal hale gelebilmeleri için üretim sonrası yüksek sıcaklıklarda ısıl tavlanmaları gerekmektedir. Ancak bu durum beraberinde TiO_2 filmlerinin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyellerini kısıtlayan diğer bir sorunun ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu sorun literatürde yüksek sıcaklıklarda kararlı olan rutil fazın oluşması ve anatas fazın etkisini kaybetmesidir.

Literatüre göre TiO_2 filmleri için aşılması gereken diğer bir sorunu optik bant aralığı değerlerinin yüksek olmasıdır. Bu durum özellikle fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyellerini kısıtlamaktadır. Günümüzde TiO_2 filmlerinin optik bant aralıklarını görünür bölgeye kaydırmak için katkılama ve tavlama gibi farklı işlemler uygulanmaktadır.

TiO_2 filmlerinin üretiminde maliyet unsuru da göz önünde bulundurulması gereken bir başka faktördür. TiO_2 filmleri fiziksel ve kimyasal üretim teknikleri ile elde edilebilmektedir. Ancak pahalı vakumlu üretim sistemlerine alternatif olarak ekonomik

kimyasal üretim tekniklerinin kullanılması maliyeti düşürme adına önemlidir. Bu noktada sorunun aşılmasında katkı sağlayan ve araştırmacıların sıklıkla kullandığı sol-jel döndürerek kaplama tekniği dikkat çekmektedir.

Belirtilen zorlukları ve sıkıntıları dikkate alarak bu tez çalışmasında temel amacımız sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile kristalleşme seviyeleri yüksek anatas-TiO_2 filmlerini düşük maliyetle üretmektir. Bu amaca ulaşabilmek için sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile film üretiminde önemli bir aşama olan katman sayısının çalışılması hedeflenmiştir. Bu sayede TiO_2 filmlerinin yukarıda bahsedilen teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyellerini sınırlayan faktörleri minimize etmek mümkün olabilecektir. Özellikle anatas fazın kararlı olduğu sıcaklıklarda ($\leq$ 600 °C) tavlama işlemi yapılarak rutil faza dönüşümün engellenmesi hedeflerimiz arasındadır. Ayrıca, sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile kaliteli film üretiminde etkin rol oynayan üretim parametrelerini değiştirerek anatas-TiO_2 filmlerinin oluşumu için gerekli optimum şartları belirlemek de diğer bir amacımızdır. İlave olarak TiO_2 filmlerinin yapısal, optik ve yüzey özellikleri üzerine katman sayısının etkisini saptamak ve özellikle fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyellerini belirlemek de amaçlarımız arasındadır.

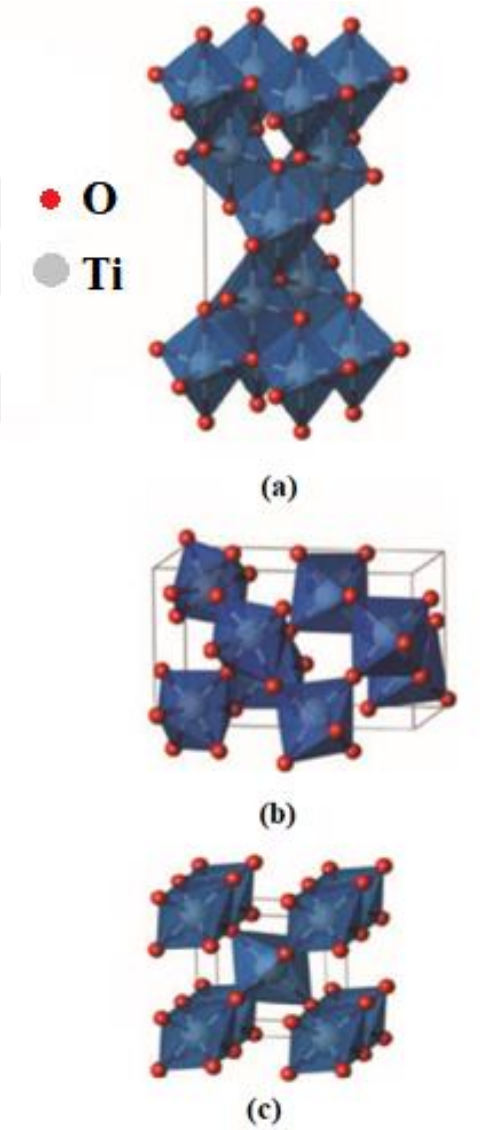
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

İnsanoğlu bilinçli ya da bilinçsiz olarak gelişen teknoloji ile iç içe yaşamaktadır. Kullandığımız gözlük camları, LCD ekranlar, cep telefonu ekranları, araba ön camları, sağlık sektöründe kullanılan biyomedikal cihazlar, güneş hücreleri, gaz sensörleri, lityum pilleri, elektronik cihazlar ve sayamadığımız daha birçok aygıtın yapımında yarıiletken ince film teknolojisi kullanılmaktadır. Dünya genelinde devam etmekte olan yarıiletken malzeme araştırma-geliştirme faaliyetlerinde özellikle nano yapılı yarıiletken filmler uygun elektrik ve optik özelliklerinden dolayı bilim insanlarının dikkatini çekmektedir (Labreche vd., 2018). Teknolojik uygulamalarda yüksek kullanım potansiyeline sahip malzemeler arasında bulunan metal oksitler de araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiş özel yarıiletken malzemelerdir.

TiO_2 filmleri metal oksit ailesinin en popüler malzemeleri arasındadır. Yüksek dielektrik sabiti, yüksek kırılma indisi, kimyasal ve mekanik saldırılara karşı yüksek kararlılığı, görünür ve yakın kızıl ötesi bölgede şeffaflığı, toksik olmaması ve makul maliyeti gibi çok fonksiyonlu özellikleri TiO_2 filmlerinin hem temel bilim hem de endüstri, gıda ve kozmetik alanlarında kullanım potansiyellerini arttırmıştır. TiO_2 filmleri gaz sensörlerinde, kendi kendini temizleyebilen yüzeylerde (camlar, perdeler, boyalar, duvar kağıtları), diş macunlarında, güneş kremlerinde, güneş hücrelerinde, kanser tedavisinde, optik kaplamalarda ve özellikle fotokatalitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Cedillo-Gonzalez vd., 2018; Labreche vd., 2018).

Geniş bant aralığına sahip TiO_2 filmi periyodik tablonun IV-VI grubuna ait bir ikili bileşiktir. Genellikle üretim parametrelerine bağlı olarak anatas, brukit ve rutil olmak üzere üç farklı kristal fazında oluşturulabilir. Bu üç fazın kristal yapıları Şekil 2.1'de verilmektedir. Anatas, brukit ve rutil yapılarının tümü hafifçe bozulmuş TiO_6 oktahedra yapı taşları içerir. Buradaki oktahedra zincirleri; her bir Ti^{+4} iyonunun 6 tane O^{-2} iyonu ile bağlanmasından oluşur (Linsebigler vd., 1995: Şam'dan (2007)). Rutil ve brukit fazları TiO_6birimlerinin köşe ve kenar paylaşımını sergilerken, anatas fazda kenarları paylaşılır (Landmann vd., 2012; Dambournet ve Chem, 2010). Anatas fazında rutil fazına göre Ti-Ti mesafeleri daha büyükken, Ti-O mesafeleri daha kısadır. Bu durum fazlar arasında kütle

yoğunlukları ve bant yapılarında farklılığa sebep olur. Anatas-TiO_2 filmi 3,2 eV' luk indirekt optik bant aralığına sahipken, rutil-TiO_2 filmi 3,0 eV' luk direkt bant aralıklı bir yarıiletkendir (Şam, 2007). Ayrıca anatas faz düşük sıcaklıklarda (<600°C), rutil faz ise yüksek sıcaklıklarda (>800 °C) kararlıdır (Eufinger vd., 2008; Fujishima vd., 2000). En kararsız faz olan brukit ise üretimlerinde yaşanan sorunlardan dolayı özellikleri en az bilinen ve uygulama alanları tam olarak aydınlatılamamış faz olarak bilinir. Yapılan araştırmalarda, TiO_2 filmlerinin genellikle anatas, rutil yada bu iki fazın bir arada olduğu karışık fazlarda oluştuğu görülmektedir.



Şekil 2.1. TiO_2fazları a) anatas, b) brukit, c) rutil (Landmann, 2012: Yan'dan (2015)).

TiO_2 filmlerinin sentezi fiziksel ve kimyasal üretim teknikleri ile gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal üretim teknikleri arasında sol-jel (Ranganayaki vd., 2014), hidrotermal (Faisal, 2014), kimyasal buhar biriktirme (Nguyen vd., 2013) ve kimyasal püskürtme (Al-Zuhery vd., 2017) teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında sol-jel yöntemi diğer yöntemlere nazaran yüksek homojenlik, kimyasal bileşimin kontrol edilebilmesi, düşük reaksiyon sıcaklıklarında üretim yapılabilmesi, çok katlı kaplamaların kolaylığı, çevre kirliliğine sebebiyet vermemesi, üretim maliyetinin düşük olması ve enerji tasarrufu sağlaması gibi avantajlarından dolayı yaygın kullanıma sahiptir (Labreche vd., 2018; Al-Jawad vd., 2017). Sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile TiO_2 filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar için bazı örnekler aşağıda verilmektedir.

Verma vd. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretilen TiO_2 filmlerinin yapısal, optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenerek tavlama sıcaklığının (250, 400 ve 500 °C) etkisi araştırılmıştır. Kaplama solünün hazırlanmasında Titanyum isopropoksit (TTIP) Ti kaynağı, dietanolamin (DEAH2) sol düzenleyici ve etanol çözücü olarak kullanılmıştır. Hacimsel oranları ise TIP:DEAH2:C_2H_5OH=3:1:20 şeklinde seçilmiştir. Elde edilen karışım 3 saat karıştırıldıktan sonra 3 hafta yaşlandırılmış ve döndürerek kaplama tekniği ile (35 sn 3000 rpm döndürme hızı) TiO_2 filmleri üretilmiştir. Yapısal özeliklerinin incelenmesi sonucunda 250°C' de üretilen filmin amorf yapıda oluştuğu ve tavlama sıcaklığının artması ile kristalleşme seviyesi düşük anatas-TiO_2 filmlerinin üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca tavlama sıcaklığının artması ile birlikte kırılma indisi değerlerinin arttığı ve yüzeydeki gözenekliliğin azaldığı görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerinden tüm filmlerin yüzeylerinin homojen olduğu ancak özellikle 400°C' de tavlamanın gözeneklilik derecesinde dikkate değer bir artış etkisi yarattığı saptanmıştır.

Elfanaouive vd. (2011) titanyum isopropoksit, isopropanol, hidroklorik asit ve saf su ile hazırladıkları solü kullanarak döndürerek kaplama tekniği ile TiO_2 filmlerini üretmişlerdir. Üretim parametresi olarak katman sayısı seçilerek 1-3-5 kat kaplama yapılmış ve 400 °C' de tavlama işlemi uygulanmıştır. Üretilen filmlerin yapısal, yüzey ve optik özellikleri XRD, SEM ve UV-Vis spektrometresi ile incelenerek, tüm filmlerin anatas faz zengini olarak üretildiği, katman sayısı arttıkça kristalleşme seviyelerinin

bozularak rutil fazın da etkisini gösterdiği, tek katlı üretimlerde yüzeyin düzgün olduğu, sıkı taneli yapılanmanın oluştuğu ve 3,7 eV' luk direkt optik bant aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. Sonuç olarak TiO_2 filmlerinin özellikle yapısal özellikleri üzerine katman sayısının önemli etki yarattığı saptanmıştır.

Golobostanfard vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada da sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretilen TiO_2 filmlerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol ve tert-butanol gibi farklı çözücülerin tek başına ve ikili kombinasyonlarının etkisi incelenmiştir. Ti kaynağı olarak kullanılan TTIP her bir çözücü içerisinde 10 dk karıştırıldıktan sonra, solün elde edilebilmesi için su ve HNO_3 eklenerek 10 dk daha karıştırılıp 1 saat oda sıcaklığında yaşlandırılmıştır. TiO_2 filmleri hazırlanan solün cam alttaşlar üzerine 3000 rpm hızında 30s döndürülmesi, ardından 100 °C' de 10 dk kurutulması, bu işlemin 10 kez tekrarlanması ve 450 °C' de 1 saat tavlanması sonucu elde edilmiştir. Filmlerin yapısal özelliklerinin çözücü türüne önemli derecede bağlı olduğu, çözücü olarak metanol kullanıldığında en iyi kristallenme seviyesine sahip tek anatas fazlı TiO_2 filmlerinin üretilebileceği ve uygun çözücü kullanılarak rutil fazın oluşumunun engellenebileceği belirlenmiştir. Ayrıca farklı çözücüler kullanılarak indirekt optik bant aralığı değerlerinin (2,71-3,10 eV) katkılama işlemi yapılmaksızın görünür bölgeye kaydırılabileceği, ancak faklı alkollerin karışımları halinde değerlerde (3,12-3,28 eV) bir artış olduğu gösterilmiştir. Farklı çözücülerin yüzey özellikleri üzerinde de belirgin bir değişim yarattığı ve farklı morfolojilerin oluştuğu saptanmıştır.

Meher ve Balakrishnan (2014) tarafından yapılan bir çalışmada anatas-TiO_2 filmleri sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile elde edilmiş ve üretilen filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Titanyum kaynağı olarak TTIP ve çözücü olarak etanol kullanılarak 0,2 M' lık çözelti hazırlanmıştır. Hidroliz ve yoğunlaşmayı sağlamak için birkaç damla su ilave edilmiş ve çökelmeyi önlemek için HNO_3 kullanılmıştır. Karışım saydam bir çözelti elde edilinceye kadar 5 saat oda sıcaklığında karıştırılmış ve ardından 48 saat yaşlandırılmıştır. Elde edilen sol, cam ve p-tipi Si alttaşlar üzerine damlatılarak 30 sn 3000 rpm döndürme hızında kaplanmış ve 5 dk 250 °C' de kurutulmuştur. Belirtilen işlem 6 kez tekrarlanmış ve 400°C, 750°C ve 900°C sıcaklıklarında 1 saat tavlama işlemi yapılarak TiO_2 filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Yapısal özellikleri incelenerek 400°C sıcaklıkta tavlanan filmlerin kristalleşme seviyesi iyi olmamakla birlikte anatas fazın oluştuğu, tavlama sıcaklığı arttırıldığında kristalleşme seviyelerinin iyileştiği, ancak 900 °C' de tavlama ile anatas fazın yanında rutil fazın da oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin optik bant aralığı değerlerinin tavlama sıcaklığı arttıkça 3,37 eV' tan 3,18 eV' a azaldığı ve kırılma indisi değerlerinde bir artış olduğu saptanmıştır.

Khan vd. (2017) sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretilen TiO_2 filmlerinin özellikleri üzerine katman sayısının etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada Ti kaynağı olarak TiO_2 nano-tozları kullanılmıştır. 5 ml etanol ve 5 ml dietilen glikol içerisine 0,4 gr TiO_2 tozu eklenerek viskoz bir çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan karışım 3 gün 60°C' de manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojen bir çözelti haline getirilmiştir. Elde edilen sol 1-2-3-4 katmanlı olacak şekilde 2400 rpm hızında 30 s süresince döndürülenalttaşlar üzerine kaplanmıştır. Her katman 10 dk 100°C' de kurutulmuş ve üretimi tamamlamak için 400°C' de ısıl işleme maruz bırakılmıştır. XRD analizlerinden TiO_2 filmlerinin anatas fazında oluştukları ve katman sayısı arttıkça tane boyutu değerlerinin arttığı saptanmıştır. Dört uç tekniği ile belirlenen elektriksel özdirenç değerlerinin artan katman sayısı ile birlikte azaldığı tespit edilmiştir. Optik özelliklerinin incelenmesi sonucunda ise TiO_2 filmlerinin görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip oldukları ve katman sayısına bağlı olarak optik bant aralığı değerlerinin azaldığı (1-2-3-4 katman sayısına göre sırası ile 3,65-3,60-3,59-3,40 eV) belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında çok katmanlı TiO_2 ince filmlerin optoelektronik cihazlarda kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Al-Jawad vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada 50 ml etanol, 5 ml buz-su, asetik asit, 6,6 ml TTIP ve farklı hacimlerde 0,1 M ferrik nitrat (0.404 g) karıştırılarak hazırlanan soller cam alttaşlar üzerine sol-jel yöntemiyle kaplanmıştır. Daha sonra numuneler 5 dakika boyunca 150°C' de kurutulmuş ve 1 saat 450°C' de ısıl işlem uygulanmıştır. XRD analiz sonuçlarına göre (100) tercihli yönelimli anatas-TiO_2 filmlerininelde edildiği saptanmıştır. Katkı elementi olarak kullanılan Fe iyonunun antibakteriyel etki üzerinde önemli değişim yarattığı tespit edilmiştir.

Sadikin vd. (2017) hazırladıkları çözeltide çözücü olarak kullandıkları 9,80 ml etanolün içine 1,80 ml titanyum (IV) izopropoksit ilave ederek oda sıcaklığında

karıştırmışlardır. Karıştırma esnasında 0,3 ml asetik asit ilave edip 5 saat karıştırma işlemine devam etmişlerdir. Daha sonra oluşan Ti kaynak solünü ITO alttaş üzerine damlatarak 2500 rpm hızında 45 s döndürmüşlerdir. Farklı kalınlıklarda filmler elde edebilmek için 1, 2, 3, 5 ve 7 katlı kaplamalar yapmışlardır. Her katmanı 10 dk 100 °C' de kurutmuşlardır ve son aşamada filmlerin kristalleşmesi için 2 saat 400 °C'de ısıl işlem uygulamışlardır. Katman sayısı arttıkça filmlerin kalınlıklarının arttığını ve buna bağlı olarak artan gözeneklilik sonucu ışık emiliminin daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir.

Bogle vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada sol-jel yöntemi ile Al alttaş üzerine TiO_2 filmleri üretilmiştir. Solü oluşturmak için TTIP öncüsü birkaç damla asetik asit içeren 20 ml etanol içerisine eklenip oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen sol Al alttaş üzerine 2000 rpm hızında döndürülerek kaplanmıştır. Bu işlem iki kez tekrarlanıp her katmanda kurutma işlemi yapılmıştır. Sonrasında TiO_2 fazının oluşabilesi için 350°C' de 2 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi sonucunda TiO_2 filmlerinin anatas fazında oluştukları, polikristal bir yapıya sahip oldukları ve optik bant aralığı değerinin 3,36 eV olduğu saptanmıştır. Ulaşılan sonuçların gelecekteki opto-algılama/optik anahtarlama cihazları için faydalı olacağı rapor edilmiştir.

Bao vd. (2018) tarafından TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktivitesi ve lityum pillerinin verimi üzerine yapılan bir çalışmada öncül kaynak olarak tetrabutiltitanat (TBT) kullanılarak etanol ile hazırlanan çözelti sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile alttaşlar üzerine kaplanmış ve 500°C, 850°C ve 1000°C'lik sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır. Kristal yapılarının incelenmesi sonucunda 500°C' de anatas, 850°C' de anatas-rutil ve 1000°C' de rutil fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Karışık fazlı TiO_2 filmlerinin daha yüksek fotokatalitik aktivite özelliğine sahip oldukları ve lityum pillerinin performanslarını arttırdıkları rapor edilmiştir.

Cedillo-Gonzales vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada ise TTIP, etonol ve hidroklorikasit kullanılarak sırası ile 1:100:0,06 oranlarında hazırlanan sol 1 saat karıştırılmış ve kaplama işleminin gerçekleştirilmesinde sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Anatas faz elde edebilmek için 500°C'de 3 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Yaptıkları çalışmanın sonucunda TiO_2 filmlerinin inşaat sektöründe fotokatalitik uygulama için uygun adaylar oldukları saptanmıştır.

Parthasarathy (2018) tarafından yapılan bir çalışmada öncül kaynak olarak TTIP kullanılmıştır. 4,2 ml' lik TTIP 25 ml etanolde 30 dk boyunca karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir. Çözeltinin pH değerini ayarlamak ve hidroliz işlemini kontrol etmek için nitrik asit ilave edilmiştir. Oluşan çözelti 6-8 saat karıştırılmış ve 24 saat yaşlandırıldıktan sonra sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile 3000 rpm hızında kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her kaplamanın ardından 200 °C' de 10 dk kurutma işlemi yapılmış ve kristallenmeleri için 2 saat 350-450°C sıcaklık aralığında ısıl işlem uygulanmıştır. Yapısal ve optik özellikleri incelenerek iyi kristallenmiş anatas-TiO_2 filmlerinin oluştuğu ve optik geçirgenliklerinin %70 civarında olduğu belirlenmiştir. Yapılan analizlerin değerlendirilmesi sonucunda TiO_2 dedektörlerinin çeşitli ticari ve askeri uygulamalar için umut verici malzemeler oldukları rapor edilmiştir.

Sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile elde edilen TiO_2 filmlerinin yapısal, optik ve yüzey özellikleri üretim parametrelerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Literatürde araştırmacıların genellikle katman sayısı (Elfanaoui, 2008; Khan vd.,2017; Sadikin vd., 2017), kurutma sıcaklığı (Gökgöz, 2010), tavlama sıcaklığı (Meher ve Balakrishnan, 2014; Verma vd., 2005; Bao vd., 2018; Zoppi, 2003), farklı öncül kaynakları (Wen vd., 2001; Danish vd., 2015), çözücü tipi (Golobostanfard, 2012), katalizör ilavesi (Hamid, 2003; Özmen, 2006), döndürme hızı (Danish, 2015) ve farklı alttaşların kullanımı (Sönmezoğlu, 2010) gibi üretim parametreleri üzerinde çalıştıkları belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

Geniş bant aralıklı metal oksit ince filmleri teknolojik uygulamalar için popüler yarıiletken malzemelerdir. Metal oksit ailesinin bir üyesi olan TiO_2 filmleri de fiziksel, kimyasal, optik ve fotokatalitik özellikleri ile araştırmacıların ilgi odağı halindedir. Bunun ana nedeni bu filmlerin güneş hücreleri, fotokatalizörler, gaz sensörleri, optik kaplamalar, opto-elektronik ve elektrokromik aygıtlar gibi önemli potansiyel uygulamalarının bulunmasıdır. Özellikle eşsiz fotokatalitik özellikleri TiO_2 filmlerini veya tozlarını çevre kirliliği sorunlarının çözümünde popüler kılmıştır. TiO_2 filmlerinin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelini üretim tekniğine bağlı olarak sahip olacağı özellikleri belirler. Bu yüzden günümüzde yapılan çalışmalar kaliteli TiO_2 filmlerinin hem düşük maliyetle üretimi hem de yapısal, optik ve yüzey özelliklerinin ayrıntılı olarak incelenmesi üzerine odaklanmıştır.

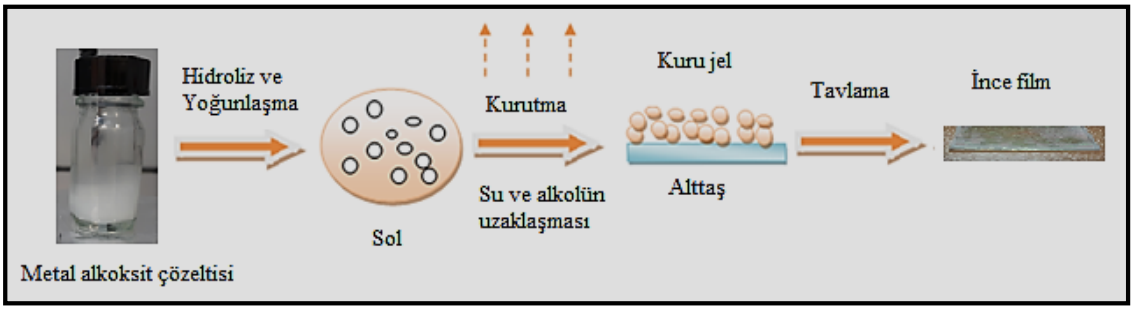
TiO_2 filmlerinin üretiminde sol-jel (Islam vd., 2016), elektro-çöktürme (Lu vd., 2016), kimyasal püskürtme (Mohammadizadeh vd., 2015; Kim, 2015), kimyasal buhar çöktürme (Kowalski vd., 2009), atomik katman çöktürme (Aarik vd., 2014), elektron demet buharlaştırma (Khosravani vd., 2016), dc-saçtırma (Guillen vd., 2015), magnetron saçtırma (Borges vd., 2015; Xia vd., 2016) ve moleküler demet epitaksi (Engel-Herbert vd., 2009) gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel teknikler ile elde edildiği görülmüştür. Bu çalışmada maliyet unsuru dikkate alınarak TiO_2 filmlerinin üretiminde basit ve ekonomik olması ile ön plana çıkan sol-jel döndürerek kaplama tekniği tercih edilmiştir. TiO_2 filmlerinin analizinde ise x-ışını kırınımı, UV-Vis spektrofotometri, spektroskopik elipsometri, fotolüminesans spektrometri ve atomik kuvvet mikroskopi teknikleri kullanılmıştır. Bu bölümde sol-jel döndürerek kaplama tekniği, TiO_2 filmlerinin üretimi ve fiziksel özelliklerinin incelenmesinde kullanılan analiz teknikleri hakkında bilgi verilmiştir.

3.2. Sol- Jel Tekniği

Sol-jel tekniği, düşük sıcaklıklarda oksit jellerin, camların ve seramiklerin üretiminde kullanılan bir ıslak-kimyasal sentezleme yöntemidir. Tekniğin temeli metal tuzu veya alkoksit öncüllerinin hidroliz ve yoğunlaşma süreçlerinin kontrolüne dayanır (Yang, 2005;Znaidi, 2010**)**. İnorganik seramik ve cam malzemelerin sol-jel yöntemi ile elde edilmesi üzerine olan ilgi, 1846 yılında Ebelman' ın silika jelleri üzerine yaptığı çalışmalarla başlamıştır. Ebelman, asidik koşullar altında oluşturulan hidroliz ürününden SiO_2 elde etmiştir (Ebelmen, 1846). 1939 yılında Geffcken ve Berger SiO_2 üzerine yaptıkları çalışma ile ilk sol-jel patentini almışlardır (Geffcken ve Berger, 1939). 1950' lerde Roy ve arkadaşları, geleneksel seramik toz metotları kullanılarak üretilemeyen seramik oksit bileşimlerini sentezlemek için sol-jel yöntemini kullanmışlardır (Roy ve Roy, 1954;Roy, 1956). Günümüzde sol-jel tekniği ile ultra-ince tozlar, fiberler ve ince filmler gibi çeşitli formlarda seramik ve cam malzemeleri üretilebilmektedir.

Sol-jel işlemi temel olarak nanometre boyutlu parçacıkların oluşturulması ve daha sonra üç boyutlu bir katı ağ oluşturmak için bu parçacıkların birleşmelerine dayanır. Bu süreç, yöntemin adından da anlaşılacağı gibi, "sol" denilen kolloidal bir sıvıdan katı bir jel fazına geçişi içerir (Znaidi, 2010). Sıvı içerisinde askıda kalmış kolloidal taneciklerden oluşan çözeltiye "sol" denir (Young, 2002). Kolloid, bir sıvı içerisinde asılı halde bulunan 1-1000 nm çapındaki katı parçacıklardır (Hench, 1990). Solü meydana getiren kolloidal parçacıklar, üzerlerine etki eden kuvvetler sayesinde dengede kalırlar ve böylece dibe çökmezler. Bu kuvvetler, moleküller arası etkileşmede kısa menzilli olan Van der Walls kuvveti ile elektriksel çekim kuvvetidir ve yerçekiminin etkisi ihmal edilebilecek seviyededir. Oluşan solün sıvı faz içerisinde 3-boyutlu ve sürekli bir ağ yapısı oluşturması ile de "jel" elde edilir (Hench, 1990).

Sol-jel yöntemi ile ince film üretim aşamaları Şekil 3.1' de verilmektedir. Sol-jel sentezlenmesi zamana bağlı bir dizi işlem sonucu gerçekleşir. Bu aşamalar temel olarak öncül çözeltinin hazırlanması, sol haline getirilmesi ve sol-jel üretim teknikleri ile kaplamanın elde edilmesi olmak üzere üç gruba ayrılabilir.



Şekil 3.1. Sol-jel yöntemi ile ince film üretim aşamaları.

i) Öncül çözeltinin hazırlanması:

Sol-jel yönteminin ilk aşaması başlangıç maddelerinin uygun çözücülerle reaksiyonu neticesinde homojen bir çözeltinin hazırlanmasıdır. Öncül çözelti kaynakları olarak genellikle inorganik metal tuzları ve metal organik bileşikler (metal alkoksitler) kullanılır. Metal tuzları *M* metali, *X* anyonik grubu, *m* ve *n* ise stokiyometrik sabitleri temsil etmek üzere M_mX_n kimyasal bileşimine sahiplerdir. Elektron alma yetenekleri yüksek olmasından dolayı su ile kolay reaksiyona girebilen metal alkoksitlerin kimyasal formülleri ise $M(OR)_n$ şeklindedir. Burada *M* kaplanacak olan metali, *OR* ise ona bağlı olan alkil grubunu göstermektedir. Metal alkoksitlerin diğer önemli avantajı ise kolay saflaştırılabilmelerinden dolayı saf oksitlerin elde edilebilmesidir (Kaşlılar, 2002). Bu çalışmada Ti öncül çözelti kaynağı olarak Ti alkoksit kullanıldığından diğer adımlar metal alkoksitler üzerinden açıklanacaktır.

Öncül çözeltinin hazırlanması aşamasında çözücü olarak alkol kullanılır. CH_3OH (metanol), C_2H_5OH (etanol), C_3H_3OH (propanol) veya C_4H_9OH (butanol) gibi alkoller kullanılarak oluşturulan çözelti homojen hale gelinceye kadar belirli bir süre karıştırılır (Brinker, 1988).

ii) Kolloidal çözeltinin (solün) hazırlanması:

Sol oluşumu hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile gerçekleşir (Young, 2002). Hidroliz olayı; asidik, nötr veya bazik metal alkoksit çözeltisine suyun eklenmesi ile gerçekleşir. Örnek olarak titanyum isopropoksitin hidroliz reaksiyonları Denklem 3.1 ve 3.2' de verilmektedir(Arıer, 2011). Hidroliz reaksiyonu sırasında hidroksil iyonu titanyum

atomuna bağlanarak kısmi hidroliz gerçekleşir (Denklem3.1) ve tüm alkoksit grupları (*OR*) hidroksil (*OH*) grupları ile yer değiştirdiğinde tam hidrolize (Denklem 3.2) ulaşılır. Metal alkoksitlerintam hidrolizi, genellikle uygun miktarda suyun yanında asetik asit veya hidroklorik asit gibi hidroliz katalizörlerinin kullanılmasını gerektirir (Uche, 2013).

$$Ti(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO\text{-}Ti(OR)_3 + ROH \quad (3.1)$$

$$Ti(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4ROH \quad (3.2)$$

Hidroliz aşamasında su etkin bir role sahiptir ve su miktarı reaksiyonun hızında önemli değişikliklere sebep olur (Brinker, 1989). Ayrıca çözeltinin pH değerine, sıcaklığa ve çözücüye de bağlı olarak hidroliz reaksiyonları tersine dönebilir (Tari, 2013).

Hidroliz reaksiyonları sonucunda oluşan $HO\text{-}M(OR)_3$ grubunun diğer bir $HO\text{-}M(OR)_3$ grubu ile reaksiyona girmesi sonucu yoğunlaşma (polimerizasyon) başlar. Bu aşamada hidrolize olmuş M-OH molekülleri su ve alkol yoğunlaşmasına bağlı olarak iki farklı reaksiyonla M-O-M (monomer) bağlarını oluşturur. Denklem 3.3 ve 3.4' te görüldüğü gibi, su ve alkol yoğunlaşmalarında M-OH molekülleri M-O-M moleküllerine dönüşürken sırası ile su ve alkol açığa çıkar. Monomerlerin polimerizasyonu ile tanecikler oluşur ve büyümeye başlar. Taneciklerin zincir şeklinde bağlanarak sıvı içerisinde ağ yapısı oluşturması ile de jel oluşur. Bir başka deyişle, jelleşme olayı hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları sonucunda gerçekleşir (Tsay vd., 2010). Sol veya jelin oluşumunu hızlandırmak için asit ya da baz katalizörleri kullanılır. Asit hidroliz reaksiyonlarını hızlandırarak sol oluşumuna etki ederken, baz yoğunlaşma reaksiyonlarını hızlandırarak jel oluşumunda aktif rol oynar (Venkatachalam vd., 2007; Arıer, 2011).

$$M\text{-}OH + M\text{-}OH \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + H_2O \quad (3.3)$$

$$M\text{-}OH + M\text{-}OR \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + ROH \quad (3.4)$$

iii) Kaplamaların Üretilmesi:

Sol-jel yöntemi ile ince film elde etmek için ilk aşamada jelleşmeden önce hazırlanan solün bir alttaş üzerine kaplanması gerekir. Bu işlem yaygın olarak döndürerek

kaplama ve daldırarak kaplama teknikleri ile gerçekleştirilmektedir. Bu kısımda TiO_2 filmlerini üretmek için kullanılan sol-jel döndürerek kaplama tekniği hakkında bilgi verilecektir.

Döndürerek kaplama, solün damlatıldığı alttaşı yüksek hızda döndürerek homojen ince filmler üretmeye imkan sağlayan bir kimyasal tekniktir. Bu teknik diğer ince film tekniklerine göre basitliği, hızlı olması ve tekrarlanabilirlik gibi özellikleri nedeni ile en popüler teknikler arasında yer alır. Döndürerek kaplama tekniği ile kalınlığı 10 nm ile birkaç μm arasında değişen homojen filmler sentezlemek mümkündür.

Sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile film üretimi beş adımda gerçekleştirilir:

i) Hazırlanan solün cam alttaş üzerine damlatılması,

ii) Yüksek hızlı döndürme ile solün alttaş yüzeyine yayılması ve fazla solün kaplanan alttaş yüzeyinden uzaklaştırılması,

iii) Döndürme sonucu oluşan ıslak jelde çözücünün buharlaştırılması için kurutma işleminin yapılması ve kuru jelin elde edilmesi,

iv) İstenilen kalınlığa ulaşıncaya kadar belirtilen işlemlerin tekrarlanması,

v) Yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlem ile kuru jelin kristal hale getirilmesi ve film oluşumu.

Döndürerek kaplama sürecinde hazırlanan solden mikro boyutlarda alınan sıvı alttaşın merkezine damlatılır ve alttaş, kaplama yüzeyine dik bir eksen etrafında yüksek hızda döndürülür. Damlatılan miktar ve alttaş üzerindeki konumu oluşacak filmin homojenliğinde önem arz eder. Döndürme esnasında sol damlası merkezkaç kuvvetinin etkisiyle kaplanacak alttaş yüzeyine yayılır ve fazla olan sıvı alttaş yüzeyinden ayrılır. Homojen filmlerin elde edilmesinde ters yönde etki eden sürtünme kuvvetinin de rolü vardır. Dönüş sırasında, oluşan filmin kalınlığı zamanla azalır. Dönme hızının sabitlenmesi halinde dairesel olarak alttaş yüzeyinde dağılan solün kalınlığının düzgün olması sağlanır. Kurutma, sol-jel sürecinde en önemli adımlar arasındadır. Döndürme işleminden sonra yapılan bu işlem ile yoğunlaşma reaksiyonlarında açığa çıkan alkol ya da su buharlaştırılarak kuru jel elde edilir. Daha sonra belirli bir kalınlıkta kaplama elde edilinceye kadar işlemler tekrarlanır. Son aşamada ise kuru jelin kristal hale getirilmesi için yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanır ve film oluşumu tamamlanır (Hench, 1997).

Sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretilen filmlerin yapısı ve özellikleri damlatılan sol miktarına, döndürme hızı ve süresine, kurutma sıcaklığı ve süresine, katman sayısına ve tavlama sıcaklığı ile süresine güçlü bir şekilde bağlıdır (Sayılkan, 2007). Yöntemin en önemli avantajları düşük sıcaklılarda uygulanabilmesi, kaplama aşamasının kolay ve hızlı olması, homojen dağılım sağlaması, istenilen kalınlığın ayarlanabilmesi ve az miktarda solün yeterli oluşudur. Ancak, hem çözelti hazırlama aşamasında hem de kaplama işlemi aşamasında çok fazla parametre oluşu optimum aralığı belirmedeki en önemli zorluktur. Ayrıca, çok katlı yapılarda kurutma işleminin süresi ve kurutma esnasında jelin fazla büzülüp çatlaklar oluşturması yöntemin getirdiği diğer zorluklardır (Brinker, 1990).

3.3. TiO_2 Filmlerinin Sol-Jel Döndürerek Kaplama Tekniği ile Üretimi

Bu çalışmada TiO_2 filmleri homojen kaplamaların elde edilebilmesine imkan sağlayan, basit ve ekonomik olması ile de dikkat çeken sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile düşük maliyetle üretilmiştir.

Sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretilecek filmlerin kaplanacağı alttaşların temiz olması filmlerin iyi kristalleşmesi için önem arz eder. Bu yüzden alttaşlar çok iyi temizlenmelidir. Bu çalışmada alttaş olarak kullanılan 2×2 cm boyutundaki mikroskop camları (ISOLAB Microscopeslides) öncelikle ultrasonik banyoda deterjanlı suda 60 °C' de 15 dk yıkanmıştır. Daha sonra saf su ile temizlenen camlar 1 saat kromik asit çözeltisinde bekletilmiştir. Tekrar saf su ile ultrasonik banyoda temizlendikten sonra fırında 120 °C' de 1 saat kurutularak film üretimine hazır hale getirilmiştir.

Sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile TiO_2 filmlerini üretebilmek için Ti kaynağı olarak titanyum(IV)isopropoksit (TTIP,$C_{12}H_{28}O_4Ti$, ACROS, %98), çözücü olarak etanol (C_2H_5OH, J.T. Baker, %99,5) ve katalizör olarak hidroklorikasit (HCl) kullanılmıştır. Başlangıçta 10 ml etanol içine 1 ml TTIP damla damla eklenmiş ve oda sıcaklığında Şekil 3.2' de görülen manyetik karıştırıcı ile 30 dk karıştırılmıştır. Ti kaynağı ve çözücüsü ilk buluştuklarında şeffaf iken 10-15 dk sonra hidroliz aşamasının başlamasıyla süt beyazı renk görülmüştür ve pH değeri 9,5 olarak ölçülmüştür. Daha sonra çözeltinin pH değeri 1 oluncaya kadar damla damla HCl eklenmiştir. Katalizör olarak asit eklendikçe çözelti

renginin şeffaflaştığı görülmüştür. Hazırlanan sol oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 2 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen şeffaf sol 1 saat dinlendirdikten sonra dibe çökme durumu gözlenmediği için kaplama aşamasına geçilmiştir.



Şekil 3.2. DLAB Marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı.

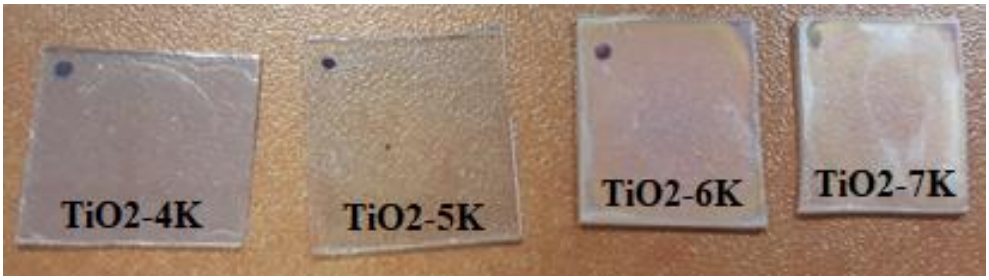
TiO_2 filmlerinin üretiminde Şekil 3.3' te fotoğrafı verilen Opto-Sense Spin 2000 sol-jel döndürerek kaplama cihazı kullanılmıştır. Elde edilen solden mikropipet ile alınan 20 µl sol damlası alttaşın merkezine damlatılmış ve alttaş 2500 rpm hızında 20 s döndürülerek kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada üretim parametresi olarak katman sayısı çalışılmış ve 4 adet TiO_2 filmi elde edebilmek için 4, 5, 6 ve 7 katlı katmanlar kaplanmıştır. Her bir katman kaplandıktan sonra 100 °C' de 15 dk kurutulmuş ve oda sıcaklığına kadar soğutularak kuru jel haline getirilmiştir. Son aşamada kristallenmelerini sağlamak için Şekil 3.4' te fotoğrafı verilen KRC Marka Kamara Tip fırın kullanılarak 600 °C' de 1 saat tavlama işlemi uygulanmıştır. 4, 5, 6 ve 7 katlı olarak üretilen TiO_2 filmleri sırası ile TiO_2-4K, TiO_2-5K, TiO_2-6K ve TiO_2-7K şeklinde kodlanmıştır ve fotoğrafları Şekil 3.5' te verilmiştir.



Şekil 3.3. Opto-Sense Spin 2000 Sol-jel döndürerek kaplama cihazı.



Şekil 3.4. KRC Marka Kamara Tip fırının fotoğrafı.



Şekil 3.5.Üretilen TiO_2 ince filmleri.

3.4. TiO_2 Filmlerinin Karakterizasyon Teknikleri

Bu kısımda üretilen TiO_2 filmlerinin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyellerini belirleyen yapısal, optik ve yüzey özelliklerinin incelenmesinde kullanılan analiz teknikleri hakkında bilgi verilmiştir.

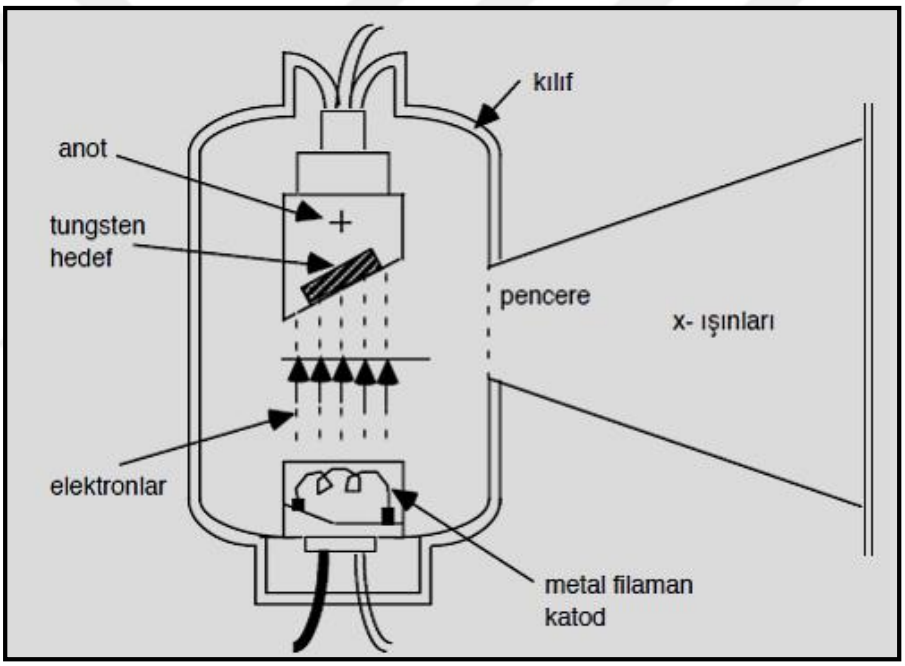
3.4.1. X-Işını kırınımı tekniği

X-ışını kırınımı (XRD) tekniği katıların kristal yapısı ile ilgili özellikler hakkında bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, bilinmeyen kristal yapıların tayini, örgü sabitleri, birim hücre geometrisi, atomların büyüme yönü ve kristal kusurları hakkında önemli bilgilere ulaşma fırsatı sunar. Ayrıca numuneye zarar vermemesi ve alttaştan filmin kaldırılmasına gerek olmaması avantajları arasındadır (Ohring, 1992).

Elektromanyetik spektrumda dalgaboyları 0,1-100 Å arasında değişen yüksek enerjili elektromanyetik dalgalar "x-ışınları" olarak bilinir. Ancak, kristal yapı analizinde 1-2,5 Å aralığındaki dalgaboylarına sahip x-ışınları kullanılır (Arslan, 2010; Durlu, 1996). Bu durum, yapı analizinde kullanılacak x-ışınlarının dalgaboylarının atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir mertebede olmasından kaynaklanır.

X-ışınları sürekli ve karakteristik x-ışınları olarak üretilebilir. Bu ayrım temel olarak farklı mekanizmalardan kaynaklanan foton salınımına dayanır. Şekil 3.6' da x-ışınlarının üretilmesinde kullanılan x-ışını tüpü şematik olarak gösterilmektedir. Vakumlanmış bir cam tüp içerisinde katot ve anot olarak iki elektrot bulunur. Katot, küçük

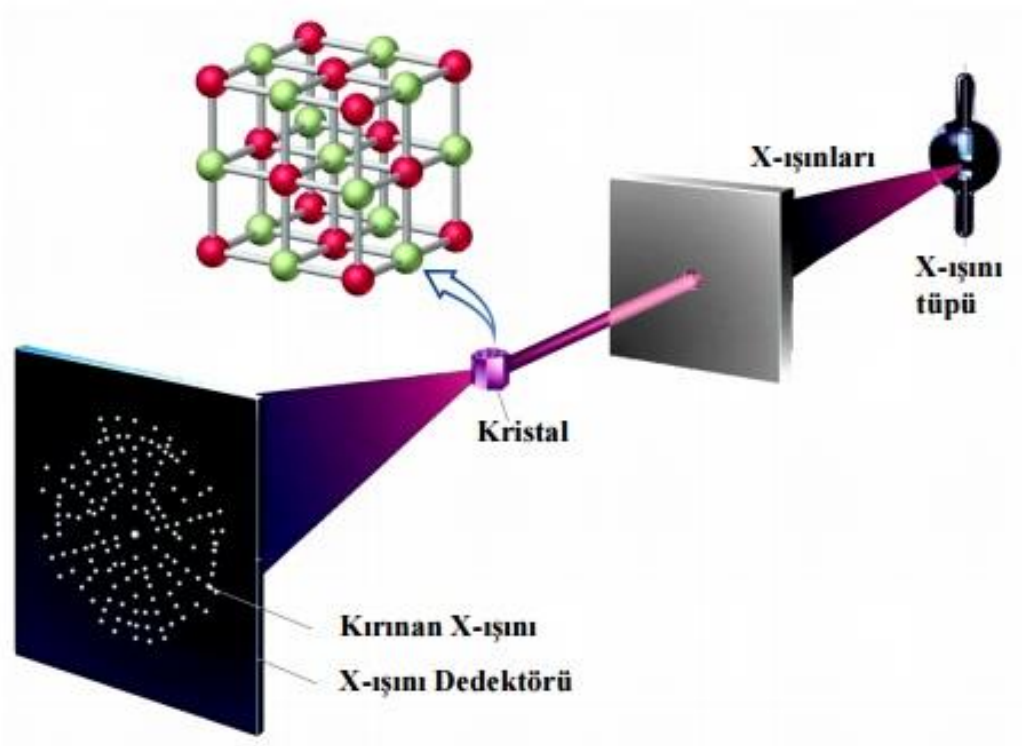
bir gerilim uygulanarak ısıtıldığında elektronlar salan bir filaman (genellikle tungsten) içerir. Filamandan kopan elektronları metal hedefe (anot) doğru hızlandırmak için anot ile katot arasına hızlandırma gerilimi (V_H) uygulanır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefin çekirdeği ile elektrostatik etkileşerek aniden yavaşlarlar. İvmeli hareket eden yüklü parçacıklar ışıma yaparlar ve böylece "sürekli x-ışınları" oluşur. Karakteristik x-ışınlarını üretmek için ise hızlandırma geriliminin hedef metale has kritik bir gerilim değerine ulaşması gerekir. Bu şart sağlandığında gelen elektron hedef metalin iç kabuklarından bir elektron sökecek kadar yüksek enerjiye sahip olur. Kopan elektronun yerine dış kabuklardaki bir elektron geldiğinde, iki seviye arasındaki enerji farkı "karakteristik x-ışını" olarak yayınlanır (Skoog vd., 1998).



Şekil 3.6. X-ışını tüpü şematik gösterimi (Arslan, 2015).

Max von Laue 1912 yılında x-ışını dalgaboylarının kristalde atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir mertebede olduğunu ve kristalin üç boyutlu kırınım ağı gibi davranarak x-ışınlarını kırınıma uğratacağını ileri sürdü. Bragg ve oğlu ise x-ışınlarının kristalde paralel düzlemler tarafından saçılmaları sonucu yapıcı girişimin sağlanması durumunda kırınım koşulunu veren Bragg yasasını ($\lambda=2d\sin\theta$) türeterek nobel ödülü aldılar(Cullity, 1978; Kittel, 1996).

Şekil 3.7’ de gösterildiği gibi x-ışınları hedef kristale gönderildiğinde kristal ile etkileşirler ve kırınıma uğrayan x-ışınlarına ait bir desen bir fotoğraf plağı üzerinde oluşur. Bu desen incelenen kristale has parmak izi verilere ulaşmayı sağlar (Cullity, 1978). Bu desenler XRD tekniğinde başrol niteliğindedir. XRD desenleri sayesinde, oluşan piklerden alınan verilerle (kırınım açısı, düzlemler arası mesafe, şiddet, yarı pik genişliği gibi), kristalleşme seviyesi ve faz durumu gibi yapısal özellikler ile ilgili bilgilere erişilir.



Şekil 3.7. X-ışını kırınım deseninin oluşumu (Özmen, S. ve Timoçin, H. 2012).

Atomların farklı yönlerde büyüme sergilemesi sonucu oluşan kristallere polikristal adı verilir. Polikristal malzemelerde, atom diziliş yönlerinin farklılığından kaynaklanan tane sınırları mevcuttur. Yüzey kusuru olarak davranan tane sınırları, tane boyutlarına bağlıdır. Malzemenin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri de tane boyutlarına güçlü derecede bağlı olarak değişir. XRD desenlerindeki yarı pik genişliği tane boyutunun büyüklüğü hakkında bilgi verir. Tane boyutu, Scherrer bağıntısı (Cullity, 1978) olarak bilinen,

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (3.5)$$

ifadesinden belirlenebilir. Burada D tane boyutu, β maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği, θ Bragg açısı ve λ kullanılan x-ışınının dalgaboyudur (Benramdane vd., 1997, Hammond, 1997).

Bir malzemedeki deformasyonlar mikro ve makro gerilmeler olmak üzere iki tip kristal kusuruna neden olabilir. Mikro gerilmeler çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. Tanelerdeki mikro gerilme dislokasyonlar, boşluklar ve kesilmiş düzlemlerden kaynaklanabilir. Bu etki, gerilme olmamış pik pozisyonu etrafında dağılmış pikler ve kırınım desenindeki piklerde bir genişleme şeklinde görülür. Eğer deformasyon (çekme veya sıkışma) düzgün ise makro gerilme olarak adlandırılır ve desendeki kırınım piklerinde kaymaya neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri daha büyük ya da daha küçük olacaktır. Makro gerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalar yaratır. Piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir (Joseph vd., 1999). Bu durum,

$$< e >= \frac{d - d_0}{d_0} \tag{3.6}$$

denklemi ile ifade edilir. Burada $<e>$ makro gerilmeleri, d düzlemler arası mesafeyi ve d_0 ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Vigil vd., 2001).

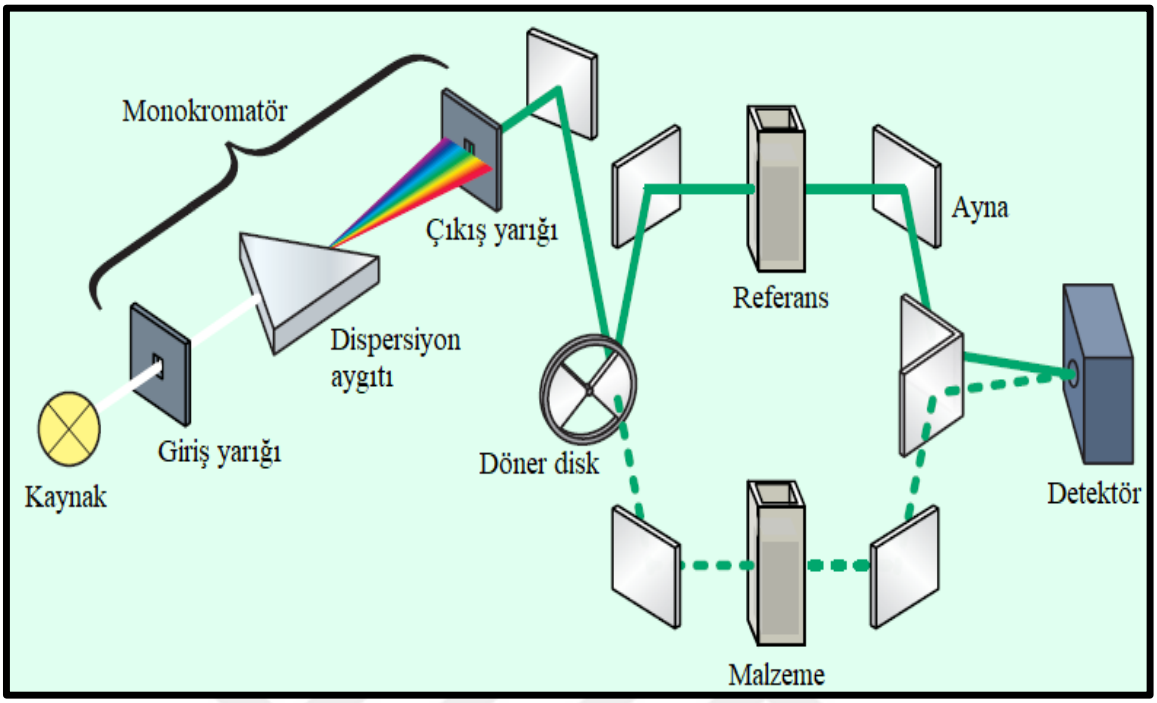
3.4.2. Optik karakterizasyon teknikleri

Bu kısımda TiO_2 filmlerinin optik özelliklerini incelemek için kullanılan UV-Vis spektrofotometri, spektroskopik elipsometri ve fotolüminesans spektrometri teknikleri hakkında bilgi verilecektir.

3.4.2.1. UV-Vis spektrofotometri tekniği

Bir yarıiletken malzeme üzerine fotonlar gönderildiğinde, gelen fotonların enerjilerine ve yarıiletkenin optik bant aralığına bağlı olarak optik olaylar meydana gelir. Fotonların enerjisi optik bant aralığına eşit ya da büyükse, valans bandındaki elektronlar bu fotonları soğurarak iletim bandına geçiş yaparlar. Fotonların enerjisi banttan banda olan geçişler için yeterli değilse soğrulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam davranış sergiler. Geçirgenlik, geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak bilinir (Fox, 2001; Aydoğan, 2015). Ayrıca, yarıiletken üzerine gönderilen fotonların bir kısmı malzeme yüzeyinden yansımaya da uğrayabilir.

UV-Vis spektrofotometri tekniği ile soğurma, geçirme ve yansıma gibi bazı optik olaylar hakkında bilgi edinilebildiği gibi yarıiletkenin optik bant aralığı da belirlenebilir. İncelenen malzemenin bant yapısı, atomik yapısı, bağlanma şekli, safsızlıklar ve kusurlar optik özellikleri önemli derecede etkiler. Her malzemenin soğurduğu ya da geçirdiği dalgaboyları birbirinden farklı ve kendine özgüdür (Ohring, 1992).Bir malzemenin geçirgenlik, soğurma veya yansıma spektrumları UV/Vis spektrofotometre cihazları ile alınır. Cihazın çalışma prensibinin şematik gösterimi Şekil 3.8’ de görüldüğü gibidir. UV-Vis spektrofotometri cihazında ışık kaynağı olarak genellikle döteryum ve tungusten lambaları kullanılır. Bu lambalardan çıkan fotonlar, bir monokramatörden geçerek malzeme üzerine gönderilir. Malzemenin elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucunda değişen ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için detektörler kullanılır. Son aşamada ise soğurma, yansıma veya geçirme spektrumları bilgisayar ekranında gözlenir (Owen, 2000).



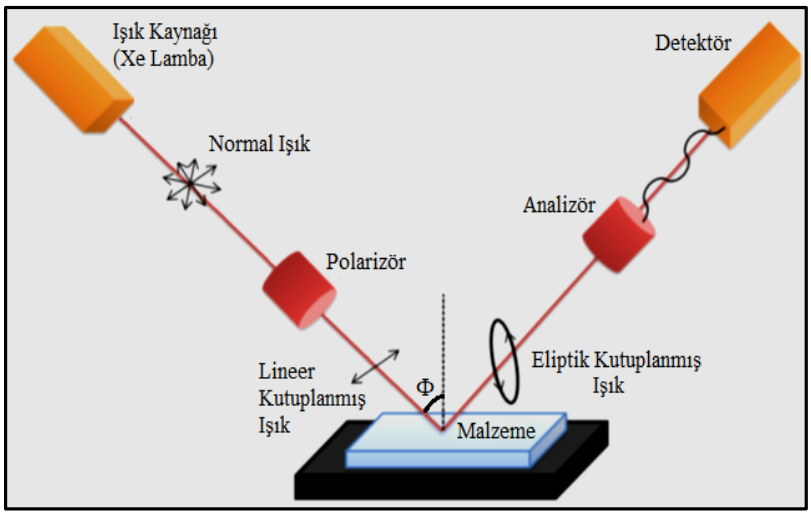
Şekil 3.8. UV-Vis spektrofotometre cihazının şematik gösterimi (Owen, 2000).

Geniş bant aralıklı yarıiletken malzemelerde optik bant aralığı (E_g) optik metot ile belirlenebilir. Bu amaçla öncelikle temel soğurma bölgesi belirlenmelidir. Artan enerjiyle ($h\upsilon$) malzeme üzerine fotonlar gönderildiğinde, $h\upsilon \geq E_g$ şartı sağlandığında geçirgenlik spektrumunda hızlı bir azalışın görüldüğü bölge temel soğurma bölgesidir. Bu bölgede direkt ve indirekt olmak üzere iki tür bant geçişi meydana gelebilir. Direkt bant geçişinde fotonu soğuran elektron valans bandından iletim bandına doğrudan yani momentumunda bir değişiklik olmadan geçer. İndirekt bant geçişinde ise bu geçiş dolaylı yoldan olur ve bir fotonun soğrulması yanında bir fononun da soğurulması ya da salınması gerekir. Optik metot ile E_g değeri hesaplanırken; $\alpha hv \approx (hv - E_g)^n$ bağıntısı kullanılır. Burada α lineer soğurma katsayısı, hv fotonun enerjisi ve n direkt ve indirekt geçişler için sırası ile 1/2 ve 2 değerlerini alan bir sayıyı gösterir (Micheltti ve Mark, 1967). Optik metot ile direkt bant aralığını belirlemek için ilk olarak $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği çizilir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun enerji eksenini $(\alpha hv)^2 = 0$' da kestiği nokta, yarıiletkenin optik bant aralığını verir (Nag, 1980).

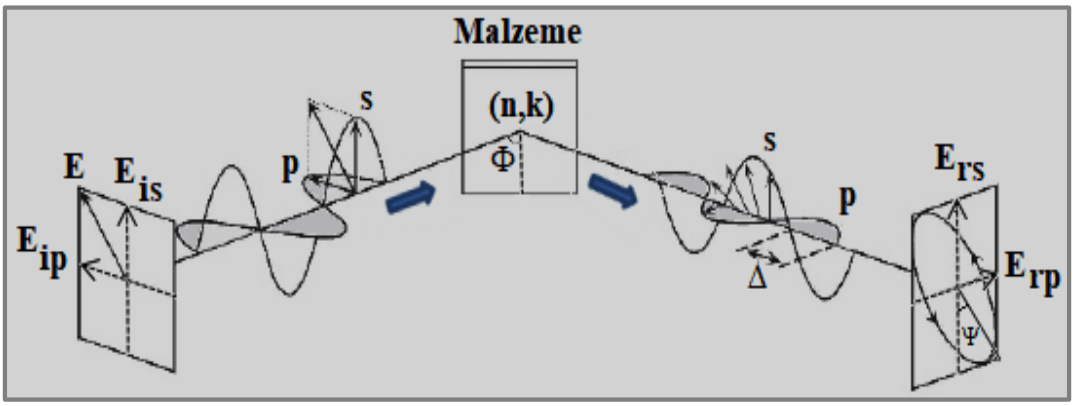
3.4.2.2. Spektroskopik elipsometri tekniği

Spektroskopik elipsometri lineer kutuplanmış ışığın kutuplanma durumundaki değişimden numunenin dielektrik özellikleri, tabaka kalınlığı ve optik sabitleri (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) hakkında bilgi veren ve malzeme yapısına zarar vermeyen bir tekniktir (Pascu ve Dinescu, 2012; Mott ve Jones, 1936; Azzam ve Bashara, 1977).

Spektroskopik elipsometre cihazının şematik gösterimi Şekil 3.9' da verilmektedir. Işık kaynağı olarak kullanılan ksenon lambanın önüne bir monokramatör yerleştirilerek ışınlar farklı dalgaboylarına ayrılır. Bu ışınlar polarizörden geçirilir ve lineer polarize ışığa çevrilerek malzeme üzerine eğimli olarak gönderilir. Malzeme yüzeyinden ışın eliptik polarize ışın olarak yansır. Cihazda bulunan dedektör ile polarize ışığın kutuplanma durumundaki değişim, elipsometrik parametreler olarak bilinen genlik oranı (ψ) ve faz farkı (Δ) şeklinde ölçülür (Tompkins ve McGahan, 1999; Tompkins ve Irene, 2005; Seshan, 2002; Aspnes, 1993; Maracas ve Kuo,1996). Elipsometre cihazında okunan değer direkt olarak malzeme hakkında bilgi vermez. İstenilen sonuçlara ulaşmak için bir kısım hesaplamalar yapılmalıdır. Şekil 3.10' da görüldüğü gibi, gelen ve yansıyan ışınların elektrik alan vektörlerinin gelme düzlemine dik ve paralel bileşenleri bulunur. Fresnel tarafından bu bileşenler $\tilde{R}_p$ ve $\tilde{R}_s$ kompleks yansıma katsayıları olarak tanımlanmıştır. Malzemenin kalınlığı ve optik sabitleri (n ve k) elipsometrik parametreleri etkiler. Bu durumda n ve k değerleri Fresnel denklemleri kullanılarak ψ ve Δ değerlerinden belirlenebilir (Fujiwara, 2007; Aydoğan, 2015).



Şekil 3.9. Spektroskopik elipsometre cihazının şematik gösterimi (Anonim, 2010).



Şekil 3.10. Elipsometri tekniğinin temel prensibi (Fujiwara, 2007).

Spektroskopik elipsometri tekniği ile bir malzemenin kalınlığını ve optik sabitlerini belirlemek için dispersiyon modelleri kullanılır. Malzemenin yüksek derecede şeffaf olduğu, ancak az da olsa soğurmanın gerçekleştiği bölgeler için en uygun model Cauchy-Urbach modelidir. Eşitlik 3.7' de ve Eşitlik 3.8' de görülen Cauchy ve Urbach denklemleri sırası ile kırılma indisinin ve sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimlerini verirler.

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \tag{3.7}$$

$$k(\lambda) = A_k\, e^{B_k(E-E_b)} \tag{3.8}$$

Burada A_n, $B_n$ve C_n Cauchy parametrelerini, A_k ve B_k Urbach parametrelerini, E gönderilen ışığın enerjisini ve $E_b$ise malzemenin optik bant aralığını temsil etmektedir (Hu vd., 2002; Azzam ve Bashara, 1977; Khoshman ve Kardesch, 2005).

Spektroskopik elipsometre tekniği ile bir malzemenin kalınlığının ve optik sabitlerinin belirlenmesi aşamaları şöyledir:

i) Malzeme yüzeyine uygun gelme açısında ve dalgaboyu aralığında lineer polarize ışınlar gönderilerek Ψ ve Δ spektrumları alınır.

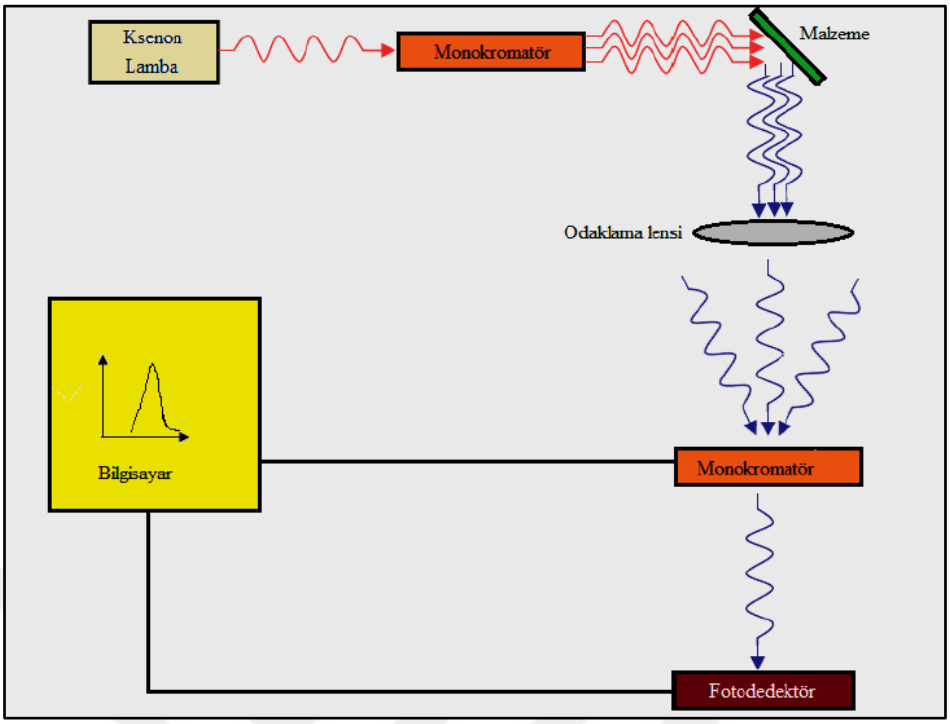
ii) Gönderilen ışınların etkileşeceği optik sistemi tanıtmak için alttaşın n, k ve d değerleri veri tabanından çağrılır. Uygun bir dispersiyon modeli seçilir ve model parametrelerine değerler girilerek teorik Ψ ve Δ değerleri hesaplatılır.

iii) Ölçülen değer ve teorik model arasında uyum sağlanana kadar parametreler değiştirilir. En uygun sonuçlara "ortalama kare hata (MSE)" değeri en küçük olduğunda ulaşılmış olur.

3.4.2.3. Fotolüminesans spektrometri tekniği

Fotolüminesans spektrometri tekniği malzemede bulunan kusurları tanımaya yarar. Bu teknik hızlı ve zararsız olduğundan araştırmacılara tarafından tercih edilen bir tekniktir. Burada gerçekleşen optik olaylar soğrulma ve emisyon süreçlerine dayanır. Yarıiletken malzeme üzerine optik bant aralığından büyük enerjili fotonlar gönderildiğinde, valans bandındaki elektronlar bu fotonları soğurarak iletim bandına geçerler ve böylece elektron-hol çiftleri oluşur. İletim bandına geçiş yapan elektronlar 10^{-13}s içinde gevşeyerek (enerjilerinin bir kımını fonon olarak aktararak) iletim bandının dibine gelirler. Ardından da foton salarak (emisyon) valans bandına geri dönerler. Bu ışımalı geçiş "fotolüminesans" olarak bilinir (Aydoğan, 2015; Fox, 2001; Gençyılmaz, 2013). Buradaki ışıma süresi malzemeye has bir özelliktir. Kristal yapıdaki kusurlara göre elde edilen sonuçlar farklılık gösterir.

Bu çalışmada kullanılan fotolüminesans spektrometre cihazının şematik gösterimi Şekil 3.11' de verilmektedir. Cihazda uyarıcı kaynak olarak ksenon (XE) lamba kullanılır. Uyarıcıdan çıkan ışınlar monokromatörden dalgaboylarına ayrışarak malzemeye gelir. Fotolüminesans olayı gerçekleşir ve salınan elektromanyetik ışıma dedektör aracılığı ile bilgisayar ekranında bir spektrum oluşturur. Bu spektrumdan faydalanarak malzemedeki kusurlar ve tuzak seviyeleri belirlenebilir.



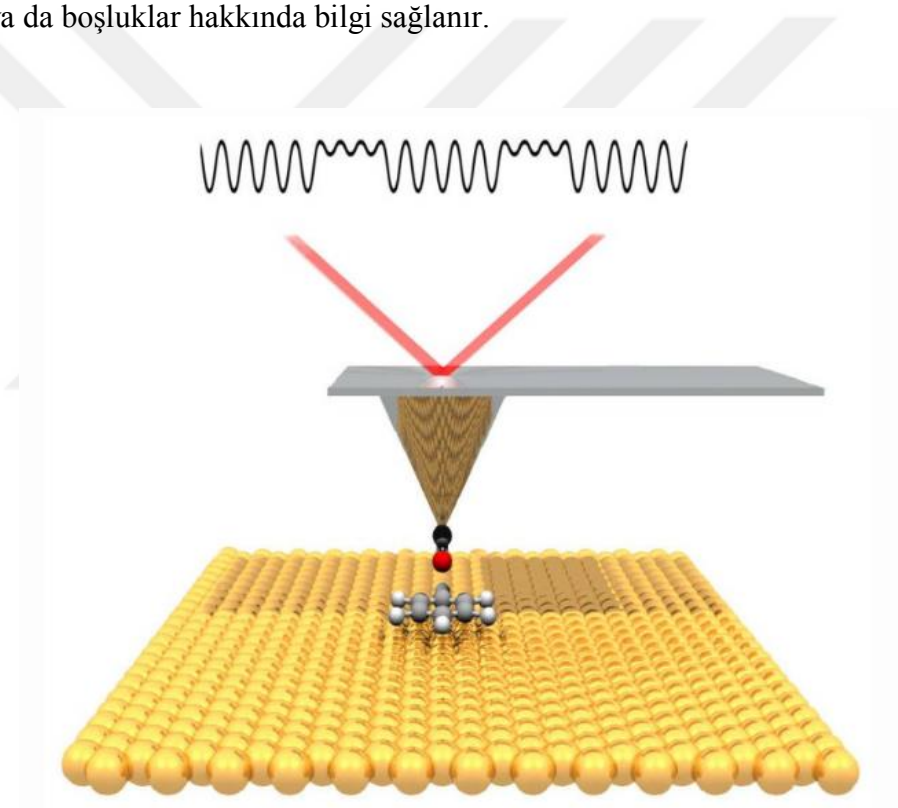
Şekil 3.11. Fotolüminesans spektrometre cihazının şematik diyagramı (Gençyılmaz, 2013).

3.4.3. Atomik kuvvet mikroskopi tekniği

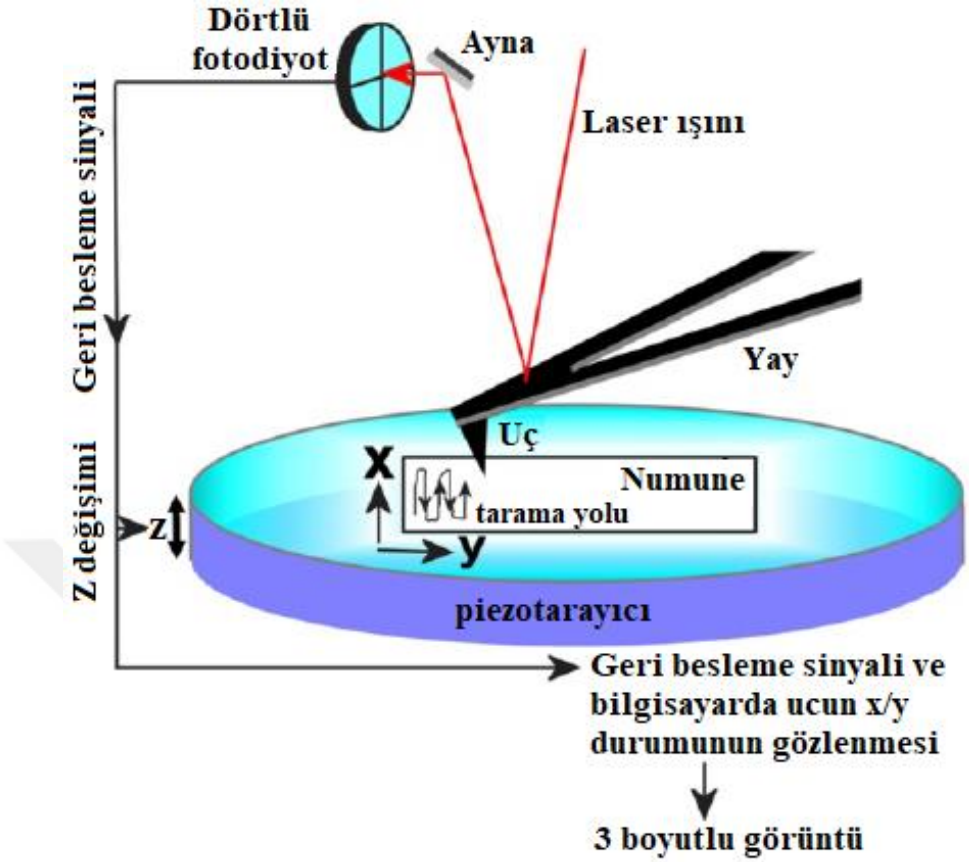
Malzemenin yüzey özelliklerini ve morfolojilerini (2 ve 3 boyutlu) incelemek amacıyla taramalı uç mikroskopları (TUM) geliştirilmiştir. TUM ailesinin her bir üyesinde; atomik seviyede sivri bir uç (tip), yay (cantilever), yüzeyden gelen bilgiyi toplayan bir dedektör, taramayı yapabilmek için gerekli elektronik ve mekanik devre elemanları bulunur. Aynı zamanda yüzeyde x-y-z doğrultusunda hareketi sağlayan piezoelektrik tarayıcı önemli bir parçasıdır. Taramalı uç mikroskopisinde yüzey görüntüsü uç-yüzey atomları arasında oluşan etkileşim kuvvetleri ölçülerek elde edilir.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), TUM ailesinde kullanımı en yaygın olan mikroskoptur. Hem iletken hem de yalıtkan (Schroder, 2006) malzemelerin yüzey özelliklerinin incelenmesinde kullanılabilen AFM; Gerd Binning, Calvin Quate ve Christoph Gerber tarafından 1986' da bilim dünyasına kazandırılmıştır (Binning vd., 1986; Eaton ve West, 2010). Bu cihaz nanometre boyutunda çok yüksek çözünürlüğe (0,1 nm' lik yanal ve 0,01 nm' lik dikey) sahiptir (Bonnell, 2001; Schroder, 2006). Bu teknikte tarama, Şekil 3.12' de görüldüğü gibi yüzeyin mekanik bir uç vasıtasıyla hissedilmesi ile

gerçekleştirilir. AFM cihazının çalışma prensibi şematik olarak Şekil 3.13' te verilmektedir. Uç-yay sistemi, malzeme yüzeyindeki piezoelektrik malzemeye voltaj verilmesiyle tarama yapar. Tarama esnasında uç-yay arasındaki atomlar arası kuvvetler (10^{-11}-10^{-16} N) Hooke yasasına göre yayda sapmaya neden olur (Çapan, 2008). Sapma miktarı da yayın yüzeyinden yansıyan lazerin fotodedektör tarafından algılanması ile belirlenir. Bu yüzey taraması sırasında uç-yüzey arasındaki mesafe sabit olursa yüzey zarar görebilir. Bu yüzden numune ile uç arasında sabit bir kuvvet sağlamak amacı ile uç-numune mesafesini ayarlamak için geri besleme mekanizması kullanılır (Schroder, 2006). Numune hem z yönünde hem de x-y yönünde hareket edebilen piezoelektrik malzeme üzerine monte edilir. Böylece yapılan tarama ile yüzey pürüzlülüğü, yüzeyde oluşan yığılma ya da boşluklar hakkında bilgi sağlanır.



Şekil 3.12. Uç-yüzey arasındaki etkileşim.



Şekil 3.13. AFM cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi (Tessmer vd., 2013).

Bu teknikte genellikle ölçüm uç-yüzey mesafesine göre temaslı (kontakt) ve temazsız (non-kontakt) olmak üzere iki modda gerçekleştirilir. Temaslı modda, uç-yay sistemi yüzeye birkaç Å kadar yaklaştırılır. Atomlar arası etkileşmede itici kuvvetler hakimdir. Bu modda zayıf kuvvetler ölçülürken yüzeye zarar vermemek için yayın yumuşaklığı önemlidir. Temassız modda ise uç-yüzey arasında 50-150Å mertebesinde mesafe bulunur ve zayıf çekici kuvvetlerin etkisindedir. Uç rezonans frekansında veya civarında titreşir ve bu durum ucun numunenin yüzeyine doğrudan temas etmemesini sağlar. Ancak, temaslı moda göre yüzeydeki yükseklik değişimine daha az duyarlıdır (Tessmer vd., 2013).

3.4.4. TiO_2 Filmlerinin analizinde kullanılan cihazlar

Bu çalışmada üretilen TiO_2 filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için Şekil 3.14' te fotoğrafı verilen Panalytical EMPYREAN marka X-ışını cihazı kullanılarak toz metodu ile XRD desenleri alınmıştır. CuK_α (λ=1,5405 Å) karakteristik X-ışınları kullanılarak $20° \leq 2\theta \leq 80°$ aralığında alınan XRD desenleri ile TiO_2 filmlerinin kristalleşme seviyeleri, fazları, tane boyutları, örgü sabitleri ve makro gerilmeleribelirlenmiştir.



Şekil 3.14. Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazının fotoğrafı.

TiO_2 filmlerinin optik bant aralıları Şekil 3.15' te fotoğrafı verilen Shimadzu-SolidSpec-2500 UV-VIS Spektrofotometre cihazı ile 300-800 nm dalgaboyu aralığında alınan geçirgenlik spektrumları kullanılarak optik metot ile hesaplanmıştır.

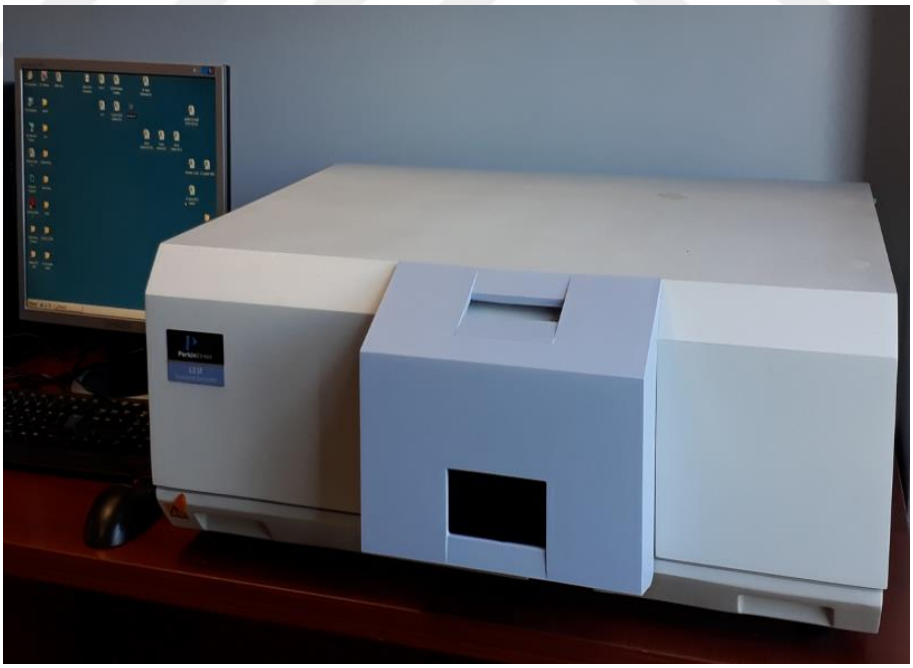


Şekil 3.15. Shimadzu-SolidSpec-2500 UV-VIS Spektrofotometre cihazının fotoğrafı.

TiO_2 filmlerinin kalınlık, kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) değerlerini belirlemek için Şekil 3.16' da fotoğrafı verilen "OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre" (250-2300 nm) cihazı kullanılmıştır. 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında 75°' lik gelme açısında deneysel Ψ değerleri ölçülmüş ve teorik Ψ değerlerinin belirlenmesinde Cauchy-Urbach modeli kullanılmıştır. Ayrıca TiO_2 filmlerinin yapısında bulunan kusurlar ve tuzaklar hakkında bilgi sahibi olmak için Şekil 3.17' de fotoğrafı verilen Perkin Elmer LS 55 Floresans spektrometre cihazı kullanılarak 310 nm' lik uyarma dalgaboyu altında fotolüminesans spektrumları alınmıştır.

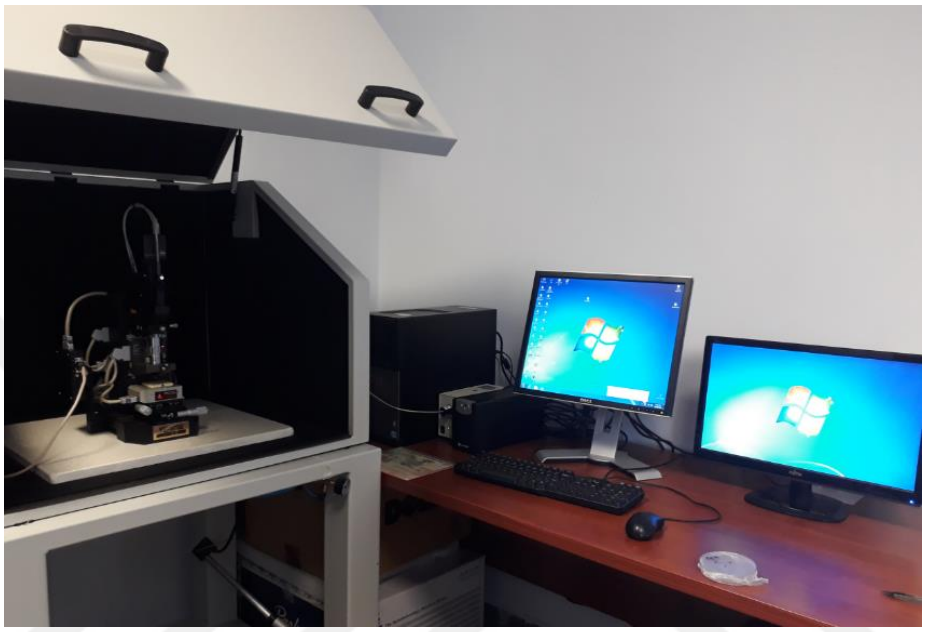


Şekil 3.16. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.



Şekil 3.17. Perkin Elmer LS 55 Floresans spektrometre cihazının fotoğrafı.

TiO_2 filmlerinin yüzey görüntüleri Şekil 3.18' de fotoğrafı verilen Park Systems XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu ile oda sıcaklığında 1,5 kHz titreşim frekansında alınmış ve pik-vadi (R_{pv}), ortalama (R_a) ve rms (R_q) pürüzlülükdeğerleri"XEI version 1.7.1" yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.18. Park Systems XE-100 model atomik kuvvet mikroskobunun fotoğrafı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Giriş

TiO_2 filmlerinin kristalleşme seviyeleri, tane boyutları, optik bant aralıkları, kusur durumları ve yüzey pürüzlülükleri/gözeneklilikleri gibi yapısal, optik ve yüzey özellikleri teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyellerini belirler. Bu durum TiO_2 filmlerinin düşük maliyetle üretimleri yanında belirtilen özelliklerinin uygun analiz teknikleri ile incelenmesini gerektirir.

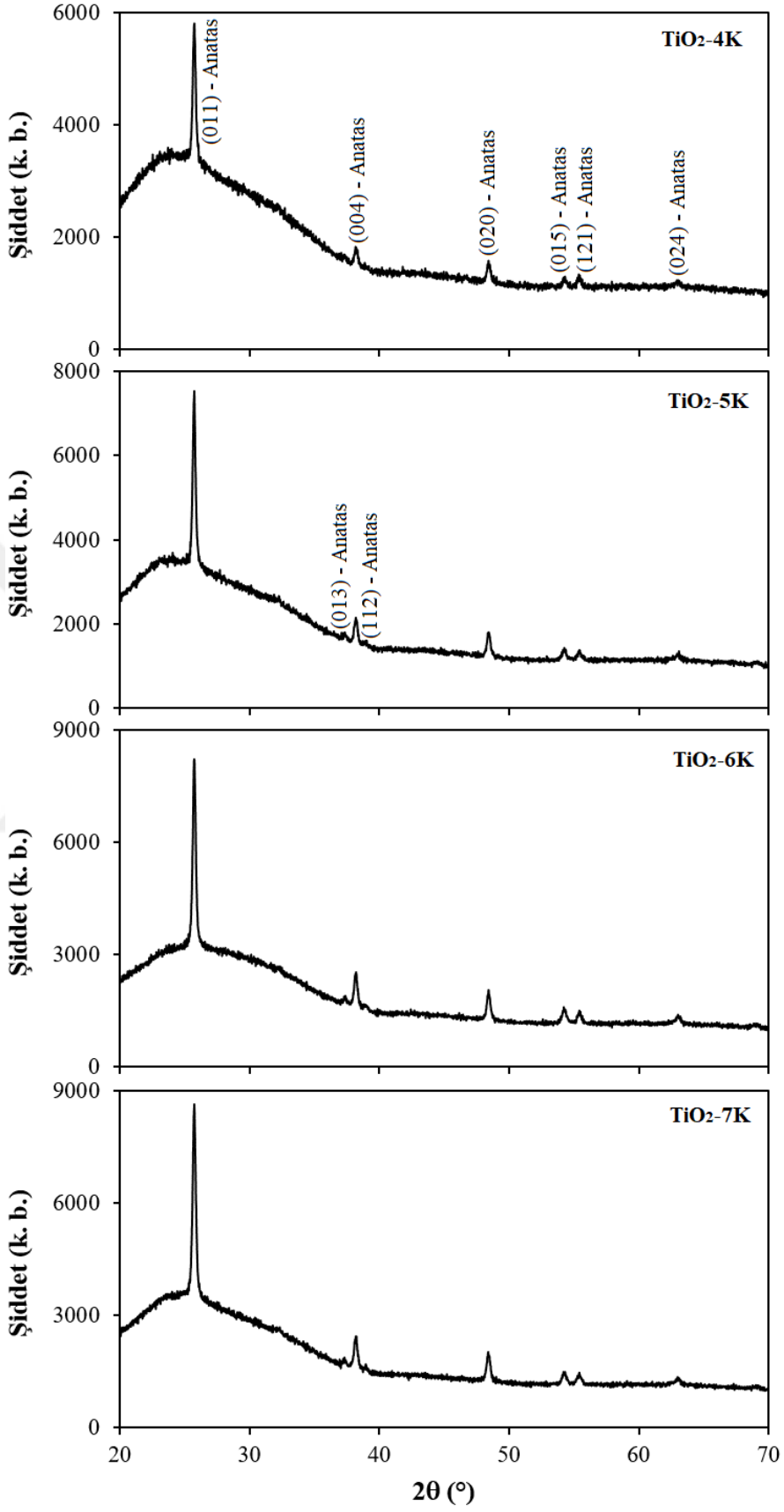
Bu bölümde sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretilen TiO_2 filmlerinin yapısal, optik ve yüzey özellikleri incelenerek katman sayısının etkisi saptanmıştır. XRD desenlerinden tüm filmlerin kristalleşme dereceleri ve fazları yanında tane boyutu, makrogerilme ve örgü sabiti değerleri belirlenmiştir. UV-Vis spektrofotometre cihazı ile soğurma spektrumları alınmış ve optik metot ile optik bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. TiO_2 filmlerinin kalınlıklarının ve kırılma indisi (n) ile sönüm katsayısı (k) değerlerinin belirlenmesinde spektroskopik elipsometri tekniği kullanılmıştır. Ayrıca TiO_2 filmlerinin optik bant aralığında bulunan olası derin tuzak seviyelerinin ve yüzey kusurlarının varlığı fotolüminesans spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. TiO_2 filmlerinin yüzey morfolojileri ve pürüzlülükleri AFM mikroskobu ile incelenmiştir. Son olarak tüm filmlerin yapısal, optik ve yüzey özellikleri değerlendirilerek teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

4.2. TiO_2 Filmlerinin Yapısal Özellikleri

TiO_2 filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.1.' de ve desenler üzerinde gözlenen pikler için kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıkları (d), bağıl şiddetleri (I/I_0), miller indisleri (hkl) ve kristal sistemleri ise Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de verilmektedir.Şekil 4.1 ve çizelgeler incelenerek,farklı şiddet ve genişliklere sahip piklerden tüm filmlerin polikristal yapıda oluştuğu belirlenmiştir. TiO_2-4K filminin kristalleşme seviyesinin iyi olduğu, anatas fazında oluştuğu ve (011) düzlemi boyunca tercihli bir büyüme sergilediği tespit edilmiştir. Katman sayısının artması ile birlikte pik şiddetlerindeki artış dikkat

çekicidir ve bu durum kristalleşme seviyelerinin iyileştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca, TiO_2 filmlerinin yapısal özelliklerini iyileştirme açısından en uygun katman sayılarının 6 ve 7 olduğu saptanmıştır. İlave olarak 5, 6 ve 7 katlı filmlerde tercihli büyüme yönünün (011) düzlemi boyunca olduğu belirlenmiştir. Bu durum katman sayısının tanelerin büyüme yönünde bir değişim yaratmadığının bir işaretidir.

TiO_2 filmlerinin teknolojik uygulamalarda özellikle de fotokatalitik uygulamalarda anatas faza sahip olması avantaj sağlar. Ancak literatüre göre tek anatas fazlı TiO_2 filmlerinin üretiminde sorunlar yaşanmaktadır. Farklı üretim teknikleri ile üretilen TiO_2 filmleri genellikle amorf yapıda oluşmakta ve kristal hale gelebilmeleri için üretim sonrası ısıl tavlama işlemi yapılması gerekmektedir. Ancak bu işlem yapılırken tavlama sıcaklığı çok iyi seçilerek rutil fazın oluşumu engellenmelidir. Bunun sebebi rutil fazın TiO_2 filmlerinin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelini kısıtlamasıdır. Bu çalışmada sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile kuru jel formunda oluşturuların kaplamaları kristallendirmek için 600 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmasına rağmen rutil fazın oluşmaması yani tek anatas fazlı TiO_2 filmlerinin üretimlerinin gerçekleştirilmesi önemli bir çıktıdır.



Şekil 4.1. TiO_2 filmlerinin XRD desenleri.

Çizelge 4.1. TiO_2-4K ve TiO_2-5K filmlerinin XRD desenlerine ait pik verileri.
(A: Anatas) (PDF No: 98-008-2082)

Numune	Gözlenen			Standart			(hkl)-Faz	Kristal Sistemi
	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	2θ (°)	d (Å)	I/I_0		
TiO_2-4K	25,723	3,46328	**100**	25,335	3,51269	100	(011)-A	Tetragonal
	38,151	2,35890	10	37,809	2,37750	17	(004)-A	Tetragonal
	48,387	1,88113	11	48,104	1,89000	30	(020)-A	Tetragonal
	54,232	1,69140	4	53,921	1,69904	20	(015)-A	Tetragonal
	55,371	1.65928	4	55,138	1,66438	17	(121)-A	Tetragonal
	63,046	1,47450	3	62,753	1,47948	12	(024)-A	Tetragonal
TiO_2-5K	25.730	3,4623	**100**	25,335	3,5126	100	(011)-A	Tetragonal
	37,328	2,4090	3	36,980	2,4289	2	(013)-A	Tetragonal
	38,167	2,3579	12	37,809	2,3775	17	(004)-A	Tetragonal
	38,937	2,3130	1	38,611	2,3299	3	(112)-A	Tetragonal
	48,394	1,8808	12	48,104	1,8900	30	(020)-A	Tetragonal
	54,269	1,6903	5	53,921	1,6990	19	(015)-A	Tetragonal
	55,426	1,6577	4	55,138	1,6643	17	(121)-A	Tetragonal
	62,995	1,4755	3	62,753	1,4794	12	(024)-A	Tetragonal

Çizelge 4.2. TiO_2-6K ve TiO_2-7K filmlerinin XRD desenlerine ait pik verileri.
(A: Anatas) (PDF No: 98-008-2082)

Numune	Gözlenen			Standart			(hkl)-Faz	Kristal Sistemi
	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	2θ (°)	d (Å)	I/I_0		
TiO_2-6K	25,729	3,46253	100	25,335	3,51269	100	(011)-A	Tetragonal
	37,356	2,40728	3	36,980	2,42893	3	(013)-A	Tetragonal
	38,207	2,35561	17	37,809	2,37790	18	(004)-A	Tetragonal
	39,027	2,30795	3	38,611	2,32988	3	(112)-A	Tetragonal
	48,409	1,88035	15	48,104	1,89000	30	(020)-A	Tetragonal
	54,224	1,69165	7	53,921	1,69904	20	(015)-A	Tetragonal
	55,424	1,65782	5	55,138	1,66438	17	(121)-A	Tetragonal
	63,025	1,47494	4	62,753	1,47948	12	(024)-A	Tetragonal
TiO_2-7K	25.737	3,46147	100	25,335	3,51269	100	(011)-A	Tetragonal
	37,304	2,41052	3	36,980	2,42893	2	(013)-A	Tetragonal
	38,221	2,35475	14	37,809	2,37750	18	(004)-A	Tetragonal
	38,918	2,31415	2	38,611	2,32998	3	(112)-A	Tetragonal
	48,372	1,88170	13	48,104	1,89000	30	(020)-A	Tetragonal
	54,255	1,69074	5	53,921	1,69904	20	(015)-A	Tetragonal
	55,423	1,65784	5	55,138	1,66438	17	(121)-A	Tetragonal
	63,082	1,47375	3	62,753	1,47948	12	(024)-A	Tetragonal

TiO_2 filmlerinin en şiddetli pik için tercihli yönelimlerinin tane boyutu (*D*) değerleri Eşitlik 3.5' te verilen Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.3' te verilmiştir. 4, 5 ve 7 katlı üretilen TiO_2 filmlerinin ~20 nm boyutlarında taneler içerdiği ve TiO_2-6Kfilminin tane boyutu değerinde ise bir artış (33 nm) olduğu görülmektedir. Bu

durum, yüzey kusuru olarak bilinen tane sınırlarındaki azalmadan dolayı kristalleşme seviyesinin iyileştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca kristal yapı üzerine katman sayısının etkisini araştırmak amacı ile Çizelge 4.3' te görüldüğü gibi tüm filmlerin tercihli yönelimleri için makro gerilme (<*e*>)değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.3' ten makro gerilme değerleri üzerinde katman sayısının önemli bir etki yaratmadığı belirlenmiştir. Değerlerin negatif olması kristalde deformasyonlar olduğunun ve örgü düzlemlerinin sıkıştığının bir işaretidir. Bu durum Çizelge 4.4' te görüldüğü gibi örgü sabitlerinin ve birim hücre hacimlerinin küçülmesinin sebebidir.

Çizelge 4.3. TiO_2 filmlerinin tane boyutu (*D*) ve makro gerilme (<*e*>)değerleri.

Numune	**D (nm)**	**<e>**$\times 10^{-2}$
TiO_2-4K	20	-1,41
TiO_2-5K	23	-1,43
TiO_2-6K	33	-1,43
TiO_2-7K	33	-1,46

Çizelge 4.4. TiO_2 filmlerinin örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri.

Numune	**Örgü Sabitleri**			**Örgü Sabitleri (PDF)**			**Birim hücre hacmi V (Å)^3**	
	a (Å)	**b (Å)**	**c (Å)**	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**	**V**	**V (PDF)**
TiO_2-4K	3,7234	3,7234	9,4359	3,7852	3,7852	9,5139	130,81	136,31
TiO_2-5K	3,7221	3,7221	9,4318				130,66	
TiO_2-6K	3,7231	3,7231	9,4226				130,61	
TiO_2-7K	3,7219	3,7219	9,4190				130,47	

4.3. TiO_2 Filmlerinin Kalınlıkları ve Optik Sabitleri

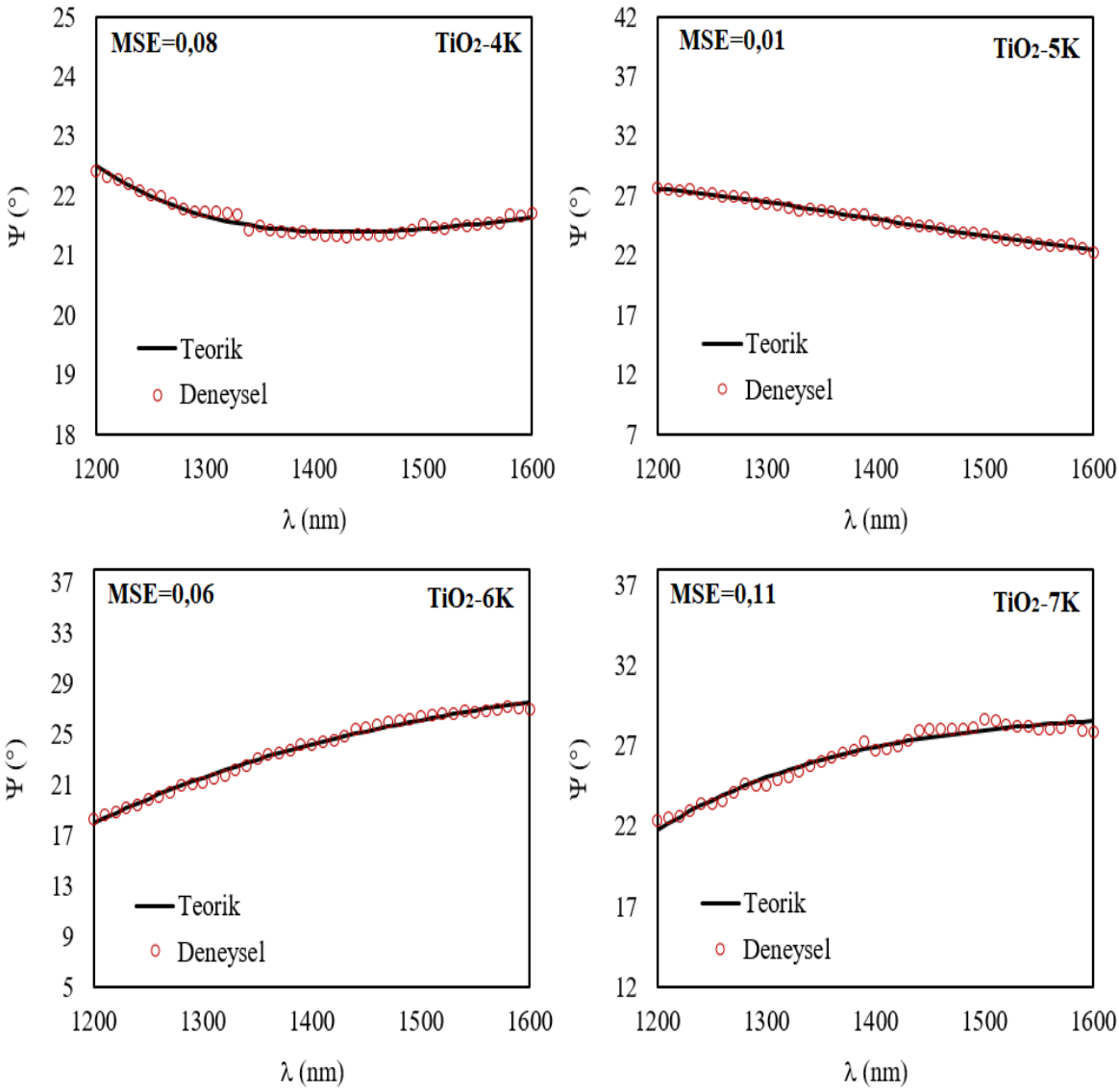
Üretilen TiO_2 filmlerinin kalınlıklarını belirlemek için spektroskopik elipsometre cihazı kullanılmıştır. Daha önce belirtildiği gibi, Cauchy-Urbach modeli soğurma katsayısının küçük olduğu bölgelerde iyi sonuçlar verdiği için 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında ölçümler alınmıştır. Ayrıca filmlerde ortaya çıkabilecek depolarizasyon etkisinden dolayıölçümlerin alınması aşamasında geliş açısının belirlenmesi deönemlidir. Bu tarz etkilermalzeme yüzeyinden yansıyarak analizöre ulaşan ışığın şiddet ve fazını değiştirir. Bu iki ön koşul dikkate alınarak, tüm filmlerin kalınlıklarını yüksek duyarlıkla tayin etmek için malzeme üzerine farklı gelme açılarında (50°, 60°, 70°, 75°, 80° ve 85°) 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında polarize ışık gönderilmiş ve Ψ spektrumları alınmıştır. Alınan ölçümlerden TiO_2 filmleri için en uygun gelme açısı 75° olarak belirlenmiştir. Daha sonra 75°' likgeliş açısında deneysel olarak ölçülen spektroskopik Ψ değerleri, Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen Ψ değerleri ile en iyi uyum sağlanarak (fitting) filmlerin kalınlıkları belirlenmiştir.

TiO_2 filmlerinin Ψ spektrumları Şekil 4.2' de verilmektedir. Tüm filmlerin Ψ spektrumları incelendiğinde, teorik model ve deneysel veri arasındaki uyumun iyi olduğu MSE değerlerinden açıkça görülmektedir. Deneysel ve teorik Ψ değerlerinin analizi sonucunda tüm filmlerin belirlenen kalınlıkları (d) ile modelleme parametreleri Çizelge 4.5' te verilmektedir. Beklenildiği gibi artan katman sayısı ile birlikte film kalınlıkları artmaktadır.

Spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenen ortalama kırılma indisi (n_{ort}) ve sönüm katsayısı (k_{ort}) değerleri de Çizelge 4.6' da verilmektedir. TiO_2 filmlerinin kırılma indisi değerlerinin 1,8-2,11 aralığında değiştiği ve katman sayısındaki artışa bağlı olarak değerlerin azaldığı dikkati çekmektedir. Filmlerin yüzeylerindeki gözenekliğin artması kırılma indisi değerlerinde azalma etkisi yaratabilir (Supasai vd., 2016). Bu çalışmada TiO_2 filmleri için kırılma indisine bağlı olarak yüzde gözeneklilik değerleri Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır (Yoldas ve Partlow, 1985):

$$Gözeneklik\ (\%) = \left[1 - \frac{(n^2-1)}{(n_d^2-1)}\right] \times 100 \qquad (4.1)$$

Burada n ve n_d sırası ile üretilen filmlerin kırılma indisini ve gözenek içermeyen TiO_2 filmlerinin kırılma indisini ($n_{anatas}=2,52$) göstermektedir. Çizelge 4.6' da verilen % gözeneklilik değerleri incelendiğinde, TiO_2 filmlerinin yüzeydeki gözenekliliklerinin yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum özellikle anatas-TiO_2 filmlerinin fotokatalik aktivitesini iyileştirerek fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyellerini artırabilir. Tüm filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin ise $2,80\times10^{-2}$-$3,14\times10^{-2}$ aralığında değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 4.2.TiO_2 filmlerinin Ψ spektrumları.

Çizelge 4.5. TiO_2 filmlerinin kalınlık değerleri ve Cauchy-Urbach parametreleri.

Numune	d (nm)	A_n	$B_n(nm)^2$	$C_n(nm)^4$	A_k	$B_k(eV)^{-1}$
TiO_2-4K	178	2,359	-0,354	-0,232	0,89	1,241
TiO_2-5K	208	2,750	-2,177	1,192	0,84	1,217
TiO_2-6K	221	2,065	-0,541	0,548	0,95	1,303
TiO_2-7K	249	2,222	-1,352	1,160	1,30	1,38

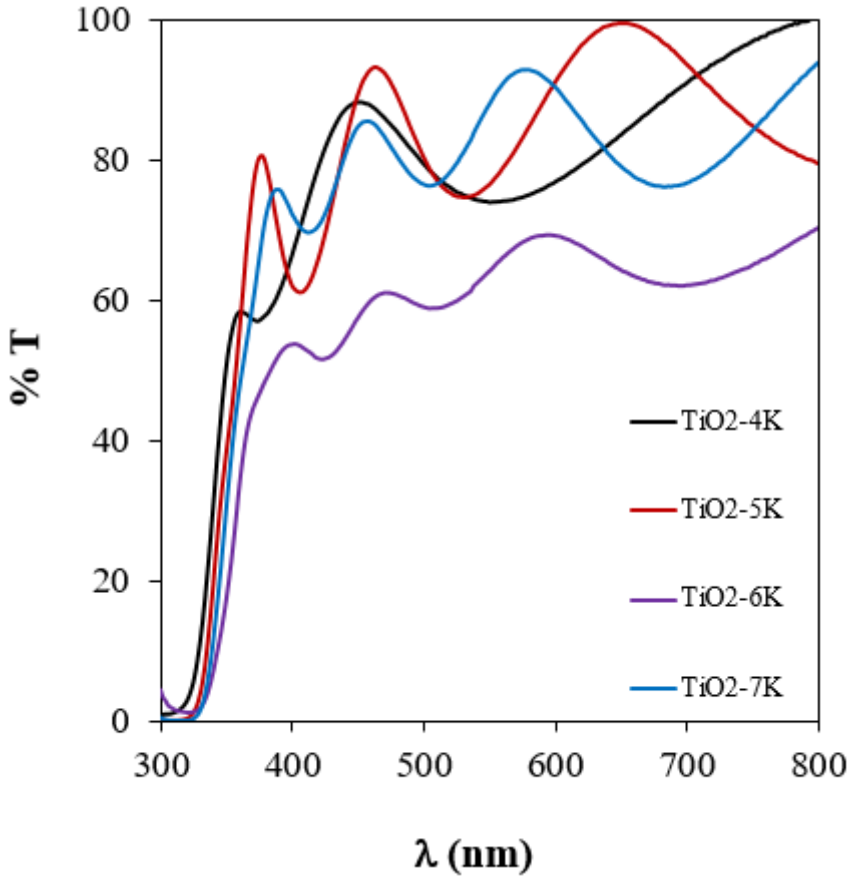
Çizelge 4.6. TiO_2 filmlerinin sönüm katsayısı, kırılma indisi ve % gözeneklilik değerleri.

Numune	$k_{ort}\times10^{-2}$	n_{ort}	Gözeneklilik (%)
TiO_2-4K	3,10	2,11	35,47
TiO_2-5K	3,14	1,95	47,62
TiO_2-6K	2,80	1,94	48,34
TiO_2-7K	3,11	1,81	57,45

4.4. TiO_2 Filmlerinin Optik Özellikleri

TiO_2 filmlerinin geçirgenlik spektrumları Şekil 4.3' te verilmektedir. Katman sayısına bağlı olarak TiO_2 filmlerinin görünür bölgede geçirgenlik değerlerinde belirgin bir değişim söz konusudur. Geçirgenlik spektrumlarında gözlenen saçaklar filmlerin yüzeylerinin düzgünlüğünden kaynaklanabilir. Özellikle TiO_2-6K filminin görünür bölgede geçirgenlik değerlerindeki azalma dikkat çekicidir. Bu durum, TiO_2-6K filminin optiksel soğurma değerlerindeki artıştan ve/veya yüzeyinde saçılma yoluyla oluşan kayıpların artmasından kaynaklanabilir. Pereira vd. oksijen boşluğu (V_O) kusurlarının yüzeyin yük dengesini bozduğunu ve buna bağlı olarak görünür bölgede optiksel soğurmanın arttığını rapor etmişlerdir (Pereira vd., 2012). Soğurma değerlerindeki artışın kaynağı, oksijen boşlukları tarafından bozulan yük dengesinin yeniden sağlanabilmesi için Ti^{+3} katyonlarının oluşmasıdır. Bu durum, bir oksijen boşluğunun iki Ti^{+4} katyonunu iki Ti^{+3}

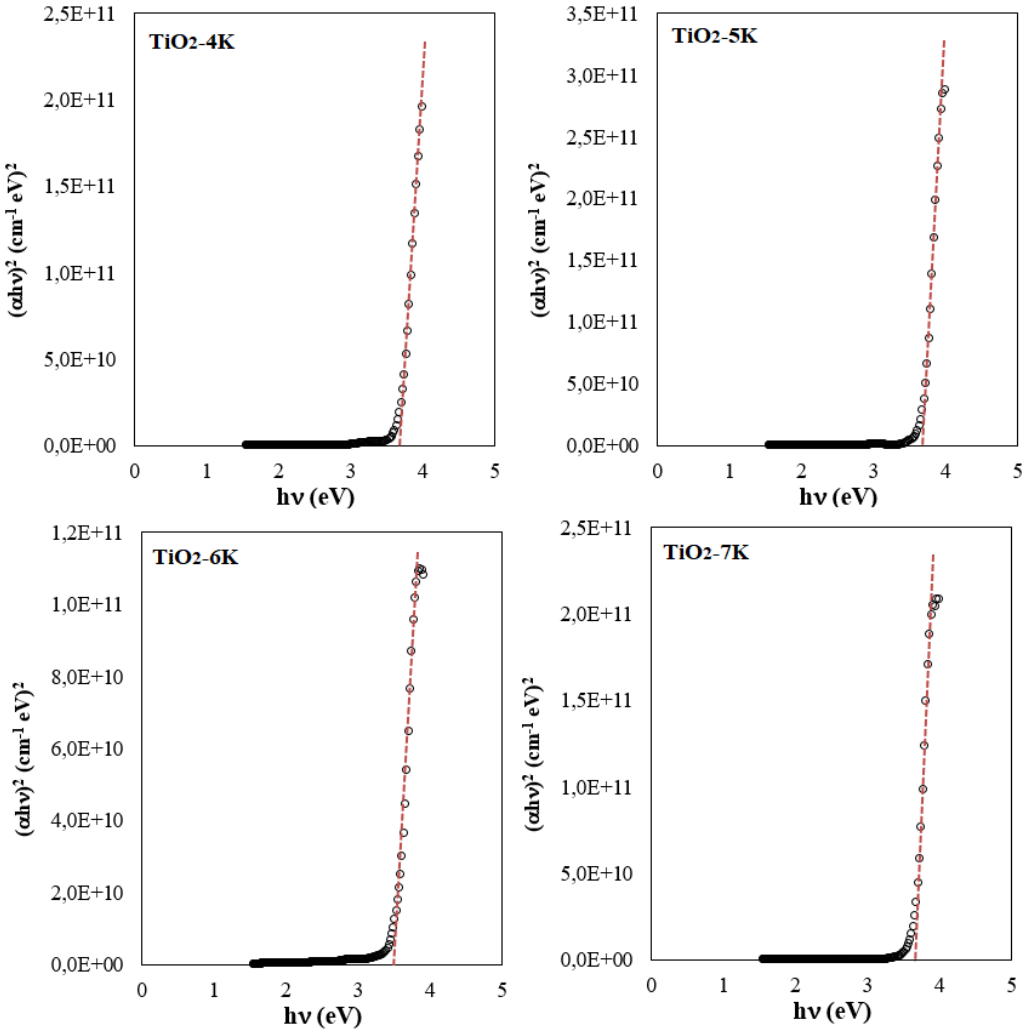
katyonuna indirgemesi ile Ti^{+3}-V_O-Ti^{+3} bağlarının oluşumundan kaynaklanır. Böylece yasak bölge içerisinde alt enerji sevileri oluşur ve görünür bölgede optiksel soğurma değerleri artar (Raut vd., 2011). Bu açıklamaların ışığında, TiO_2-6K filminin geçirgenlik değerlerindeki azalma daha fazla oksijen boşluğu içermesinden de kaynaklanabilir.



Şekil 4.3. TiO_2 filmlerinin geçirgenlik spektrumları.

TiO_2 filmlerinin optik bant aralığı teknolojik uygulamaları için önemli bir parametredir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde bu konuda bir kargaşa olduğu ve TiO_2 filmleri için direkt ve indirekt optik bant aralığı değerlerinin (3,2-3,9 eV ve 2,71-3,28 eV) hesaplandığı belirlenmiştir (Ganzalez ve Santiago, 2007; Boschloo vd.,1997; Elfanaoui vd., 2011; Bouabid vd., 2008; Li ve Ishigaki, 2007; Hu vd., 2009; Stengl ve Kralova, 2011;Nguyen-Phan vd, 2011; Koelsch vd., 2002; Reyes-Coronado vd., 2008; Xie vd., 2009; Mattsson ve Österlund, 2010; Kandiel vd., 2010; Shen vd., 2012; Magne vd., 2012).Bu çalışmada ilk olarak izinli-izinsiz direkt ve indirekt geçişler için grafikler çizilmiş ve üretilen tüm filmlerin direkt bant aralıklı malzemeler oldukları tespit edilmiştir.

TiO_2 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri Şekil 4.4' te ve hesaplanan optik bant aralığı değerleri Çizelge 4.7' de verilmektedir. TiO_2 filmlerinin optik bant aralığı değerlerinin 3,47-3,69 eV arasında değiştiği ve literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Ganzalez ve Santiago, 2007; Boschloo vd.,1997; Elfanaoui vd., 2011; Bouabid vd., 2008). Çizelge 4.7' de dikkati çeken bir husus TiO_2-6K filminin optik bant aralığı değerindeki azalmadır. Geçirgenlik spektrumlarında da vurgulandığı gibi, bant aralığı içerisinde alt enerji seviyeleri oluşturan oksijen boşlukları ve Ti^{+3} yüzey durumları optik bant aralığı değerinin azalmasına sebep olabilirler. Bu tarz kusurların varlığı stokiyometriden sapma olduğunun bir işaretidir. Literatürde de bu sapmaların optik bant aralığı değerlerinde azalma etkisi yarattığı bilinmektedir (Mohammadizadeh vd., 2015; Kim, 2015; Pereiraa vd., 2012; Atay vd., 2018).



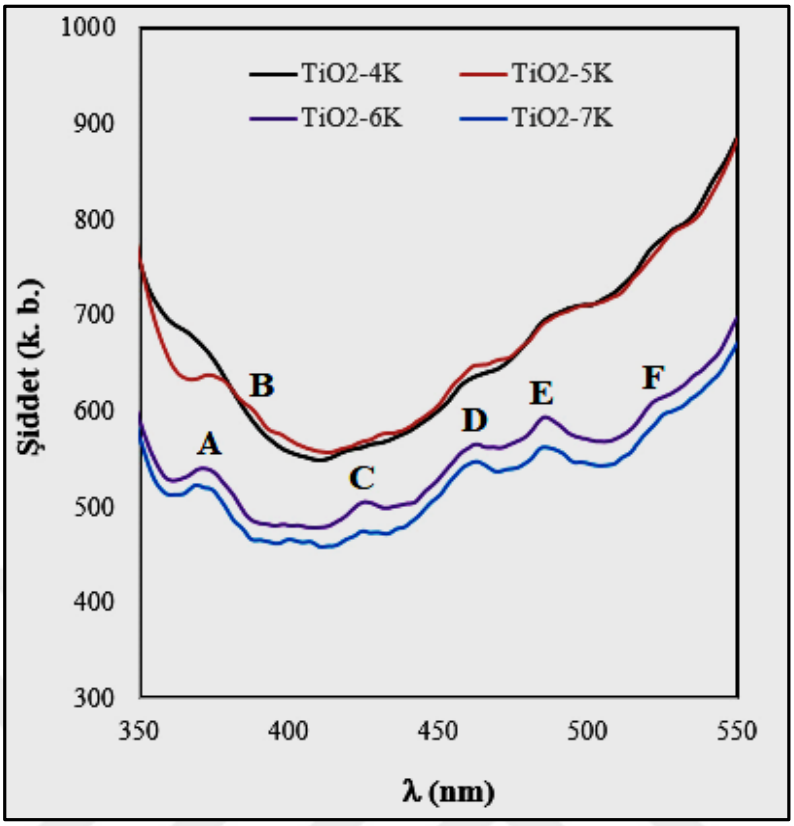
Şekil 4.4 TiO_2 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.

Çizelge 4.7. TiO_2 filmlerinin optik bant aralığı değerleri.

Numune	E_g (eV)
TiO_2-4K	3,68
TiO_2-5K	3,69
TiO_2-6K	3,47
TiO_2-7K	3,66

4.5. TiO_2 Filmlerinin Fotolüminesans Özellikleri

TiO_2 filmleri için kusur durumlarının varlığını ve türünü belirlemek için alınan fotolüminesans spektrumları Şekil 4.5' te ve spektrumlarda gözlenen emisyon piklerine ait veriler Çizelge 4.8' de verilmektedir. TiO_2 filmleri için farklı dalgaboylarında farklı şiddetlerde gözlenen ve farklı ışımalı geçişlerden kaynaklanan fotolüminesans pikleri A, B, C, D, E ve F olarak isimlendirilmiştir. Çizelge 4.8' de açıkça görüldüğü gibi; A ve B emisyon pikleri bant kenarına yakın serbest eksiton (UV) emisyonlarını; diğer pikler ise yasak bölgede dağılan derin tuzak seviyelerinin varlığını göstermektedir (Fang vd., 2008; Li vd., 2005; Lei vd., 2001). TiO_2-6K ve TiO_2-7K filmlerinde A piklerinin belirginleşmesi kristallenme seviyelerinin iyileştiğinin bir göstergesidir. Bu durum Şekil 4.1' de verilen XRD desenleri ile de desteklenmektedir. Fotolüminesans spektrumlarındaki C, D ve F pikleri oksijen boşluklarının varlığından dolayı fotouyarılmış elektronların ve hollerin birleşmesi sonucunda gerçekleşen ışımalardır (Kernazhitsky vd., 2014; Baiju vd., 2009; Lei vd., 2001). TiO_2-6K ve TiO_2-7K filmlerinde C ve D emisyon piklerinin şiddetindeki artış, katman sayısının artması ile birlikte oksijen boşluklarının arttığını göstermektedir. Bu durum özellikle TiO_2-6K filminin optik bant aralığı değerindeki azalmanın kaynağı olabilir. Ayrıca E pikleri oksijen boşlukları tarafından oluşturulan Ti^{+3} kusurlarının varlığı hakkında bilgi vermektedir (Tripathi vd., 2015; Yu vd., 2002).



Şekil 4.5. TiO_2 filmlerinin fotolüminesans spektrumları.

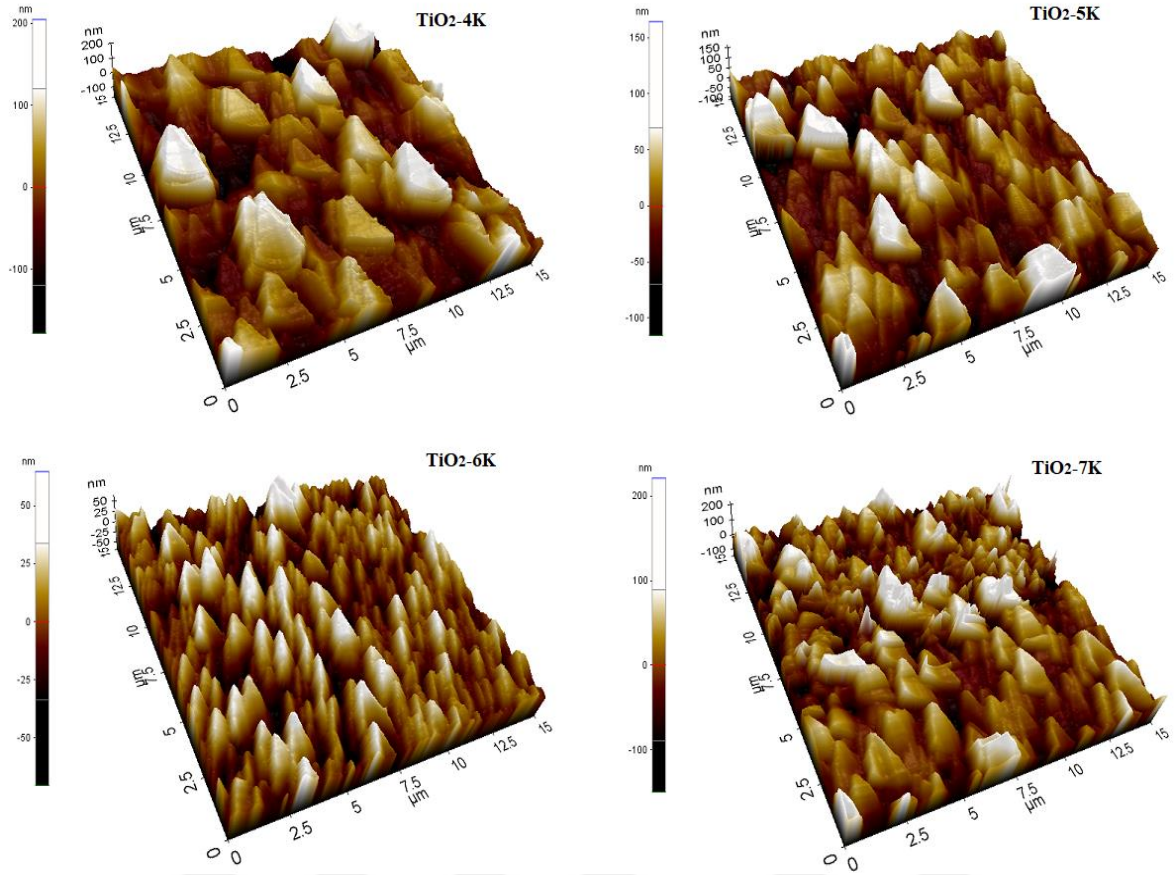
Çizelge 4.8. TiO_2 filmleri için fotolüminesans kaynakları ve kusur durumları.

Numune	**Kod**	**λ (nm)**	**E (eV)**	**Fotolüminesans Kaynağı**
TiO_2-4K	A	370	3,35	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	B	-	-	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	C	423	2,93	Oksijen boşlukları (V_O)
	D	456	2,72	
	E	488	2,54	Mavi emisyon (Ti^{+3} kusur durumları)
	F	524	2,37	Yeşil emisyon (V_O kusur durumları)
TiO_2-5K	A	375	3,30	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	B	389	3,19	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	C	427	2,90	Oksijen boşlukları (V_O)
	D	461	2,69	
	E	488	2,54	Mavi emisyon (Ti^{+3} kusur durumları)
	F	529	2,34	Yeşil emisyon (V_O kusur durumları)
TiO_2-6K	A	373	3,32	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	B	-	-	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	C	426	2,91	Oksijen boşlukları (V_O)
	D	462	2,62	
	E	486	2,55	Mavi emisyon (Ti^{+3} kusur durumları)
	F	522	2,37	Yeşil emisyon (V_O kusur durumları)
TiO_2-7K	A	371	3,34	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	B	385	3,22	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	C	425	2,92	Oksijen boşlukları (V_O)
	D	463	2,68	
	E	487	2,55	Mavi emisyon (Ti^{+3} kusur durumları)
	F	526	2,36	Yeşil emisyon (V_O kusur durumları)

4.6. TiO_2 Filmlerinin Yüzey Özellikleri

TiO_2 filmlerinin yüzey özellikleri teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyellerini etkileyen önemli parametreler arasındadır. Bu çalışmada TiO_2 filmlerinin yüzey morfolojilerini incelemek ve pürüzlülük değerlerini belirlemek için AFM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.6' da verilen AFM görüntülerinde katman sayısının filmlerin yüzey özellikleri üzerinde önemli bir etki yarattığı açıkça görülmektedir. AFM görüntülerinde tüm filmlerin yüzeylerinde yoğun bir yapılanmanın oluştuğu dikkat çekmektedir. Ancak, TiO_2-6K filmi hariç diğer filmler kaba ve pürüzlü yüzeylere sahiplerdir. TiO_2-4K ve TiO_2-5K filmlerinde homojen yayılım sergilemeyen kümeler oluştuğu ve tabaka tipi yapılanmanın baskın olduğu söylenebilir. Tüm filmlerin yüzeylerinde gözlenen beyaz bölgeler ise film oluşumu esnasında atomların üst üste yığılmalarından kaynaklanan kümeleri temsil etmektedir. TiO_2-6K filminin yüzey homojenliğinin iyileşmesi ve pürüzlülüğünün azalması yüzey özellikleri iyileştirme açısından en uygun katman sayısının 6 olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu filmde yüzeyde kümeli yapılanmadan ziyade taneli büyümenin baskınlaşması da yüzey morfolojisinin iyileştiğinin bir göstergesidir. 7 katlı kaplama sonucunda ise film yüzeyinin homojenliğinin tekrar bozulduğu ve birbirinden ayırt edilmesi zor olan taneli yapılanmanın yanında kümelerin oluşmaya başladığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.9' da TiO_2 filmlerinin AFM görüntülerinden elde edilen pik-vadi (R_{pv}), ortalama (R_a) ve rms (R_q) pürüzlülükdeğerleri verilmektedir. Pürüzlülük değerleri incelendiğinde TiO_2-4K ve TiO_2-7K filmlerinin pürüzlülük değerlerinin yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Ancak 5 ve 6 katlı üretilen TiO_2 filmlerinde yüzey pürüzlülük değerleri azalmaktadır. Buradan özellikle 6 katlı kaplama işleminin yüzeyin düzgünlüğünün ve homojenliğinin iyileştirilmesi açısından olumlu bir etki yarattığı sonucuna varılmıştır. Bu durum teknolojik uygulamalarda arzu edilen bir özelliktir.



Şekil 4.6.TiO_2 filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri.

Çizelge 4.9. TiO_2 filmlerinin yüzey pürüzlülük değerleri.

Numune	**R_{pv} (nm)**	**R_q (nm)**	**R_a (nm)**
TiO_2-4K	383	61	49
TiO_2-5K	280	35	27
TiO_2-6K	135	17	13
TiO_2-7K	371	45	35

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

Bu çalışmada teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyeli yüksek olan anatas-TiO_2 filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. TiO_2 filmlerinin üretimlerinde basit ve ekonomik olması ile dikkat çeken sol-jel döndürerek kaplama tekniği kullanılmıştır. TiO_2 filmlerinin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelleri yapısal, optik ve yüzey özelliklerine önemli derecede bağlıdır. Bu çalışmada üretilen TiO_2 filmlerinin belirtilen özelliklerini aydınlatmak için uygun analiz teknikleri kullanılarak detaylı bir inceleme yapılmış ve malzeme özelliklerine katman sayısının etkisi araştırılmıştır.

TiO_2 filmlerinin yapısal özelliklerinin incelenmesinde XRD tekniği kullanılmış ve kırınım desenleri yardımı ile kristalleşme seviyeleri, fazları, tane boyutu değerleri, makro gerilmeleri ve örgü sabitleri hesaplanmıştır. Tüm filmlerin anatas fazında oluştuğu, (011) yönünde tercihli büyüme sergilediği ve katman sayısı arttıkça kristalleşme seviyelerinin iyileştiği saptanmıştır. 6 katlı kaplama işlemi sonucunda tane boyutu değerinin arttığı ve yüzey kusuru olarak davranan tane sınırlarının azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca tüm filmlerde deformasyonların olduğu ve düzlemlerde sıkışmanın gerçekleştiği belirlenmiştir. Yapısal özellikleri iyileştirme açısından en uygun katman sayısının 6 ve 7 olduğu sonucuna varılmıştır.

TiO_2 filmlerinin optik bant aralıklarını, kalınlık değerlerini, optik sabitlerini ve tuzak seviyelerinin yasak bölgede dağılımlarını belirlemek için sırası ile UV/Vis spektrofotometri, spektroskopik elipsometri ve fotolüminesans spektrometri teknikleri kullanılmıştır. Spektroskopik elipsometri tekniği ile katman sayısı arttıkça beklenildiği gibi film kalınlıklarının arttığı, kırılma indisi değerlerinin azaldığı ve sönüm katsayısı değerlerinde önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir. TiO_2 filmlerinin optik özelliklerinin incelenmesi sonucunda ise TiO_2-6K filminin görünür bölgede düşük optiksel geçirgenliğe ve düşük optik bant aralığına sahip oldukları saptanmıştır. Bu durumun, yüzeyde oluşan oksijen boşluklarının bozduğu yük dengesinin sağlanabilmesi için Ti^{+3}

katyonlarının oluşmasından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Fotolüminesans spektrumlarında gözlenen emisyon pikleri filmlerin elektronik bant yapılarına ve doğal nokta kusur durumlarına göre incelenmiştir. Literatürle uyumlu olarak tüm filmlerde bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonlarının gerçekleştiği, oksijen boşluğu ile T^{+3} kusurlarının oluştuğu ve yoğunluklarının katman sayısına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.

TiO_2 filmlerinin yüzey morfolojilerini incelemek ve pürüzlülük değerlerini belirlemek için AFM görüntüleri alınmıştır. AFM görüntüleri incelenerek katman sayısının filmlerin yüzey morfolojileri ve homojenlikleri üzerinde önemli bir etki yarattığı görülmüştür. Ayrıca TiO_2-6K filminin yüzey homojenliğinin iyileştiği, pürüzlülüğünün azaldığı saptanmış ve yüzey özellikleri iyileştirme açısından en uygun katman sayısının 6 olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak; bu çalışmada tek anatas fazlı TiO_2 filmlerinin sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile düşük maliyetle üretilebileceği, katman sayısı kontrol edilerek filmlerin sahip olacakları yapısal, optik ve yüzey özelliklerinin değiştirilebileceği ve uygun özelliklere sahip TiO_2 filmlerinin 6 katlı kaplama işlemi ile elde edilebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca TiO_2-6K filmlerinin diğer filmlere göre özellikle fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyeline sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

5.2. Öneriler

Teknolojik uygulamalarda TiO_2 filmlerinin kullanım potansiyelleri yüksek olmasına rağmen özellikle anatas fazında üretimleri konusunda sıkıntılar yaşanmaktadır. Araştırmacılar TiO_2 filmlerinin tek anatas fazda üretimi ve gün ışığında fotoaktif hale gelmeleri olarak gösterilen temel iki problemini çözmek için Ar-Ge çalışmalarına odaklanmışlardır. Bu tez çalışması ile maliyet açısından ekonomik olarak sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile tek anatas fazlı TiO_2 filmlerinin üretilebileceği ve 6 katlı kaplama işlemi ile optik bant aralığının düşürülebileceği gösterilmiştir. Ancak kristalleşme seviyeleri yüksek ve optik bant aralıkları görünür bölgeye düşen kaliteli anatas-TiO_2 filmlerinin elde edilebilmesi için sol hazırlama ve kaplama aşamalarında etkin rol alan parametrelerin değiştirilerek optimizasyonun sağlanması gerekir. Sol-jel döndürerek

kaplama tekniği ile üretilen filmlerin yapısı ve özellikleri damlatılan sol miktarına, Ti kaynak çözeltisine, çözücü tipine, çözeltinin pH değerine, katalizör tipine, yaşlandırma etkisine, döndürme hızına ve süresine, kurutma sıcaklığına, kurutma süresine ve katman sayısına güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu sebeple gelecekte belirtilen parametreler üzerinde çalışılarak istenilen sonuçlara ulaşılabileceğini öngörmekteyiz. Ayrıca sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile sentezlenen TiO_2 filmlerinin üretim sonrası farklı ortamlarda ısıl tavlama işlemine maruz bırakılması ile de teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyellerini kısıtlayan faktörlerin çözümüne katkı sağlanabileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aarik, L., Arroval, T., Rammula, R., Mändar, H., Sammelselg, V., Hudec, B., Husekova, K., K., Fröhlich, Aarik, J., 2014, Atomic Layer Deposition Of High-Quality Al_2O_3 And Al-Doped TiO_2 Thin Films From Hydrogen-Free Precursors, Thin Solid Films, 565: 19-24.

Akkaya, Ü. Ö., 2011, Nano brukit TiO_2 ve TiO_2 nano kompozit filmlerin üretimi ve karakterizasyonu, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 99 s.

AL-Jawada, S. M.H., Tahab A. A., Salima M. M., 2017, Synthesis and characterization of pure and Fe doped TiO_2 thin films for antimicrobial activity, Optik 142: 42–53.

Al-Zuhery, A.M., Al-Jawad, S.M., Al-Mousoi, A. K., 2017, The effect of PbSthickness on the performance of CdS/PbS solar cell prepared by CSP, Opt. Int. J. Light Electron Opt. 130:666–672.

Anonim, 2010, Spektroskopik Elipsometre, http://omag.ankara.edu.tr/Elipsometre.pdf, erişim tarihi: 13.11.2017.

Arslan, T., 2010, X-ışınları ve kullanım alanları, Gazi Üniversitesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü Fizik Eğitim Anabilim Dalı, s.5.

Arslan, T., 2015, X-Işınları Ve Kullanım Alanları Ders Notları, https://neu.edu.tr/wp-content/uploads/2015/11/BMT-211-ders-notu-X-Isinlari.pdf, erişim tarihi:13.05.2019.

Aspnes, D. E. and Studna, A. A., 1975, High precision scanning ellipsometer, Applied Optics., 14: 220-228.

Atay, F., Akyuz, I., Soyleyici Cergel, M., Erdogan, B., 2018, Production and Characterization of (004) Oriented Single Anatase TiO_2 Films, Journal of Electronic Materials, 47 (2): 1601-1610.

Aydoğan, Ş., 2015, Katıhal Elektroniği, 1. Basım, Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti, 236 s.

Azzam, R.M.A and Bashara, N.M., 1977, Ellisometry and Polarized Light, North-Holland, Amsterdam, p. 539.

Baiju, K.V., Zachariah, A., Shukla, S., Biju, S., Reddy, M. L. P., Warrier, K. G. K., 2009, Correlating photoluminescence and photocatalytic activity of mixed-phase nanocrystalline titania, Catalysis Letters, 130.

Bao,Y., Kang, Q.L., Liu,C., Maa, J. Z., 2018, Sol-gel-controlled synthesis of hollow TiO_2 spheres and their photocatalytic activities and lithium storage properties, Materials Letters 214: 272–275.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M. and Kebbab, Z., 1997, A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO, Materials Chemistry and Physics, 48: 119-123.

Binnig, G., Quate, C. F. and Gerber, C., 1986, Atomic Force Microscope, Physical review letters, 56: 930.

Brinker, C. J.1988. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure. Journal of Non-CystaZine Solids, vol. 100, pp. 31-50, 1988.

Brinker C.J., Scherer G.W., 1989. Sol- gel science- the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic, New York.

Brinker, C.J., (1990). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Eds., Brinker, C.J. and Scherer, G.W., Academic Press, Boston.

Boglea, K. A., Morea, K. D., Dadgec, J.W., Mahabolea, M. P., Khairnara R.S., 2018, Nano-crystalline TiO_2 thin film: Synthesis and investigation of its optical switching characteristics, Thin Solid Films 653:62-66.

Bonnell, D.A., 2001, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, 2nd Ed., Wiley-VCH, New York, p.637.

Borges J., Costa D., Antunes E., Lopes C., Rodrigues M.S., Apreutesei M., Alves E., Barradas N.P., Pedrosa P., Moura C., Cunha L., Polcar T., Vaz F., Sampaio P., 2015, Biological Behaviour of Thin Films Consisting of Au Nanoparticles Dispersed In A TiO_2 Dielectric Matrix, Vacuum, 122: 360-368

Boschloo, G. K., Goossens, A. and Schoonman, J., 1997, Photoelecfrochemical study of thin anatase TiO_2films prepared by metallorganic chemical vapor deposition, Journal Electrochemical Society, 144 (4), 1311-1317.

Bouabid, A., Ihlal, L., Amira, Y., Sdaq A., Assabbane A., Ait-Ichou Y., Outzourhit A., Ameziane E. L. and Nouet, G., 2008, Optical study of TiO_2thin films prepared by sol-gel, Ferroelectrics, 372,1, 69-75.

Cedillo-Gonzáleza, E. I., Riccòb, R., Costacurtad, S., Siligardi, C., Falcarob, P., 2018, Below room temperature: How the photocatalytic activity of dense and mesoporous TiO_2coatings is affected, Applied Surface Science 435:769–775.

Cullity, B.D., 1978, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, USA, p.531.

Çapan, İ., 2008, Kendılığınden yığılma ve dönel kaplama yöntemleri ıle üretilen organik ince fılmlerin gaz algılayıcı özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, 151 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dambournet, D., Belharouak, I., and Amine, K. 2010,Tailored Preparation Methods of TiO2 Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties, Chem. Mater., 22, 1173-1179.

Danish, M., Ambreen, S., Chauhan, A., Pandey, A., 2015, Optimization and comparative evaluation of optical and photocatalytic properties of TiO_2thin films prepared via sol–gel method. J. Saudi Chem. Soc., 19 (5), 2–7.

Durlu, T.N., 1996, Katıhal Fiziğine Giris, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye, s. 331.

Eaton, P. and West, P., 2010, Atomic Force Microscopy, Oxford University Press, New York, p. 257.

Ebelmen, E. V., 1846, Untersuch ungenüber die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether, Justus Liebigs Ann. Chem., 57: 319–355.

Elfanaoui, A., Elhamri, E., Boulkaddat, L., Ihlal, A., Bouabid, K., Laanab, L., Taleb, A., Portier, X., 2011, Optical and structural properties of TiO_2 thin films prepared by sol gel spin coating, International Journal of Hydrogen Energy, 36:1430-1433.

Engel-Herbert, R., Jalan, B., Cagnon, J., Stemmer, S., 2009, Microstructure of Epitaxial Rutile TiO_2 Films Grown by Molecular Beam Epitaxy On R-Plane Al_2O_3, Journal of Crystal Growth, 312: 149-153.

Eufinger, K., Poelman, D., Poelman, H., De Gryse, R., Marin, G.B., 2008, TiO_2 Thin Films for Photocatalytic Applications, Thin Solid Films: Process and Applications ISBN: 978-81-7895-314-4 Editor: S.C. Nam, 189-227.

Faisal, A., 2014, Synthesis and characteristics study of TiO_2 nano wires and nano flowers on FTO/glass and glasss ubstratesvia hydrothermal technique, J.Mater. Sci.: Mater. Electron. 26 317–321.

Fang, D., Huang, K., Liu, S.,and Huang, J., 2008, Fabrication and photoluminiscent properties of titanium oxide nanotube arrays, Journal of the Brazilian Chemical Society, 19: 1059.

Fox, M., 2001, Optical properties of solids, Oxford University Press, New York, 262 p.

Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D.A., 2000, Titanium Dioxide Photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1: 1–21.

Fujiwara, H., 2007, Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications, John Wiley&Sons Ltd, p. 369.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ganzalez, A. E. J. and Santiago, S. G., 2007, Structural and optoelectronic characterization of TiO_2 films prepared using the sol–gel technique, Semiconductor Science Technology, 22: 709-716.

Geffcken, W. and Berger, E., 1939, Anderungdes Reflexions vermogens Optischer Glaser, German Patent, 736411.

Gençyılmaz, O., 2013, ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Co Katkısının Etkisi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Doktora Tezi, 140 s.

Golobostanfard, M. R., Abdizadeh H., 2012, Effect of mixed solvent on structural, morphological, and optoelectrical properties of spin-coated TiO_2thin films, Ceramics International, 38:5843–5851.

Gökgöz, E. E., 2010, Renklendirilmiş Organik TiO_2 ile Kaplanmış Camların Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Guillen, C., Montero, J., Herrero, J., 2015, Influence of N-Doping and Air Annealing on The Structural and Optical Properties Of TiO_2 Thin Films Deposited By Reactive DC Sputtering At Room Temperature, Journal of Alloys and Compounds, 647: 498-506.

Hamid, M. A. and Rahman, İ. A., 2003, Preparation of TiO_2 Thin Films By Sol-Gel Dip Coating Method, Malaysion Journal of Chemistry, 5, 086-091.

Hammond, C., 1997, The basics of crystallography and diffraction, School of Materials, University of Leeds, 249 p.

Hench, L. L., 1997, Sol-Gel Technology in Kirk-Othmer Encylopedia of Chemical Technology, vol: 22, 497-528.

Herzinger, C., Johs, B., 1996, Guide to using WVASE32 Manual. J.A.Woollam Co. Inc., Lincoln, NE. (Optik 1 'den alındı), Woollam Co, J. A., 2008, Complete EASETM Data Analysis Manual.

Hu, W., Li, L., Li, G., Tang, C., Sun, L., 2009, High-quality brookite TiO_2 flowers: Synthesis, characterization and dielectric performance, Crystal Growth and Design, 9, 3676–3682.

Hu, Z., Wang, G., Huang, Z., Meng, X., Chu, J., 2002, Journal of Physics D: Applied Physics, 35 (24).

Islam, S. Z., Reed, A., Kim, D. Y., Rankin, S. E., 2016, N_2/Ar Plasma Induced Doping Of Ordered Mesoporous TiO_2 Thin Films For Visible Light Active Photocatalysis, Microporous and Mesoporous Materials, 220: 120-128.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Joseph, B., Gopchandran, K. G., Thomas, P. V., Koshy, P., Vaidyan, V. K., 1999, A study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin films and their structural and electrical properties, Materials Chemistry and Physics, 58, 71-77.

Kandiel, T. A., Feldhoff, A., Robben, L., Dillert, R., Bahnemann, D. W., 2010, Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods As Highly Active Photocatalysts, Chemical Material, 22: 2050–2060.

Kaşlılar, D., 2002, Camların Sol-Jel Yöntemi ile Yansıtıcı TiO_2Kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Kernazhitsky, L., Shymanovska, V., Gavrilko, T., Naumov, V., Fedorenko, L., Kshnyakin, V., Baran, J., 2014, Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO_2powders, Journal of Luminescence, 146: 199-204.

Khan, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Althobaiti, H. S., Alonizan, N., 2017, Structural, electrical and optical properties of multilayer TiO_2thin films deposited by sol–gel spin coating, Results in Physics 7: 1437–1439.

Khoshman, J. M. and Kordesch, M. E., 2005, Optical Characterization of Sputtered Amorphous Aluminum Nitride Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry, Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (40-42): 3334-3340.

Khosravani, S., Dehaghi, S. B., Askari, M. B., Khodadadi, M., 2016, The Effect of Various Oxidation Temperatures on Structure Of Ag-TiO_2 Thin Film, Microelectronic Engineering, 163: 67-77.

Kim, C. T., 2015, Photoelectric Characteristics of Nano TiO_2 Film Prepared By Spraying Pyrolysis Method, International Journal of Nano Studies and Technology, 4(1): 78-83.

Kittel, C., 1996, Introduction to solid state physics, John Wiley&Sons, Inc., USA, p 703.

Koelsch, M., Cassaignon, S., Guillemoles, J. F., Jolivet, J. P., 2002, Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO_2 synthesized by the sol-gel method, Thin Solid Films, 403 - 404: 312 - 319.

Kowalski, J., Sobczyk-Guzenda, Szymanowski, A., Gazicki-Lipman, H., M., 2009, Optical properties and morphology of PECVD deposited titanium dioxide films, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 37(2): 298-303.

Köktaş, S., 2009, Bazı Organik Bileşiklerin Kristalografik ve Biçimlenimsel İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, 84 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Labreche, F., Berbadj, A., Brihi, N., Karima, R., Jamoussi, B., 2018, Green photoluminescence, structural and optical properties of Nd-TiO_2 thin films, *Optik*, https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.06.131.

Lai, X., Guo, Q., Min, B. K., Goodman, D. W., 2001, Synthesis and characterization of titanis films on Mo (110), Surface Science, 487: 1-8.

Landmann, M., Rauls, E., Schmidt, W. G., 2012, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2, Journal Physics, 24, Doi:10.1088/0953-8984/24/19/195503.

Lei, Y., Zhang, D., Meng, G. W., Li, G. H., Zhang, X. Y., Liang, C. H.,, W., Wang, S. X., 2001, Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO_2 nanowire arrays, Applied Physics Letters 78: 1125.

Li, D., Ohashi, N., Hishita, S., Kolodiazhnyi, T., and Haneda, H., 2005, Journal Solid State Chemical, 178: 3293.

Li, J. G., Ishigaki, T., Sun, X., 2007, Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties, Journal Physics Chemical C, 111: 4969–4976.

Lu, C., Zhang, L., Zhang, Y., Liu, S., 2016, Electrodeposition Of TiO_2/CdSe Heterostructure Films and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, Materials Letters, 185: 342-345.

Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T., 1995, Photocatalysis in TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results, Chemical Reviews, 95, 3, 735-758.

Magne, C., Dufour, F., Labat, F., Lancel, G., Durupthy, O., Cassaignon, S., Pauporte, T., 2012, Effects of TiO_2 nanoparticle polymorphism on dye-sensitized solar cell photovoltaic properties, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 232: 22–31.

Maracas, N. and Kuo, C. H., 1996, Real Time Analysis and Control of Epitaxial Growth, in Semiconductor Characterization: Present Status and Future Needs (W. M. Bullis,D. G. Seiler, and A. C. Diebold, Eds.), American Institute of Physics., Woodbury, NY, 476-484.

Mattsson, A. and Österlund, L., 2010, Adsorption and photoinduced decomposition of acetone and acetic acid on anatase, brookite, and rutile TiO_2 nanoparticles. Journal Physics Chemical C, 114: 14121–14132.

Meher, S. R. and L. Balakrishnan, 2014, Sol–gel derived nano crystalline TiO_2 thin films: Apromising candidate for self-cleaning smart window applications, Materials Science in Semiconductor Processing, 26: 251–258.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Micheltti, F. and Mark, P., J., 1967, Thin Film Deposition, Applied Physics Letter, 10, p. 13.

Mohammadizadeh M. R., Bagheri M., Aghabagheri S., Abdi, Y., 2015, Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films by Hydrogen DC Plasma, Applied Surface Science, 350: 43–49.

Mott, N. F. and Jones, H., 1936, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Clarendon Press, Oxford, England, p. 292.

Nag, B. R., 1980, Electron transport in compound semiconductors, Springer-Verlag, Berlin Heildelberg, p. 461.

Nguyen, H., Kim, D., Park, D., Kima, K., 2013, Effect of initial precursor concentration on TiO_2 thin film nano structures prepared by PCVD system, J. Energy Chem. 22 ; 375-381.

Nguyen-Phan, T. D., Kim, E. J., Hahn, S. H., Kim, W. J., Shin, E. W., 2011, Synthesis of hierarchical rose bridal bouquet and humming top like TiO_2 nanostructures and their shape-dependent degradation efficiency of dye, Journal of Colloid and Interface Science, 356: 138–144.

Ohring, M., 1992, The Materials Science of Thin Films, Academic Press San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto, p 147-193.

Owen, T., 2000, Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy, Copyright Agilent Technologies, Printed in Germany 06/00, Publication number 5980-1397E.

Özmen, M., 2006, Titanyum Dioksit (TiO_2) İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Özmen, S. ve Timoçin, H. 2012. X-Işınları Kırının Cihazı ve Kırının Yasası. Mersin Üniversitesi, Mersin.

Parthasarathy, P., 2016, Synthesisand UV detection characteristics of TiO_2 thin film prepared through sol gel route, Second International Conference on Materials Science and Technology, 360:012056.

Pascu, R. and Dinescu, M., 2012, Spectroscopic Ellipsometry, Romanian Reports in Physics, 64(1): 135-142.

Pereira, A. L. J., Filho P. N. L., J., Brandt, I. S., Pasa, A. A., Zanatta, A. R., Vilcarromero, J., Beltran, A., Dias da Silva, J. H., 2012, Enhancement of optical absorption by modulation of the oxygen flow of TiO_2 films deposited by reactive sputtering, Journal of Applied Physics, 111,113513: 1-11.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ranganayaki, T., Venkatachalam, M., Vasuki, T., Shankar,S., 2014, Preparation and characterization of nanocrystalline TiO_2 thin films prepared by sol-gel spin coating method, IJIRSET 3:16707–16711.

Raut, N. C., Mathews, T., Chandramohan, P., Srinivasan, M. P., Dash, S., Tyagi, A. K., 2011, Effect of temperature on the growth of TiO_2 thin films synthesized by spray pyrolysis: Structural, compositional and optical properties, Materials Research Bulletin, 46: 2057–2063.

Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., de Coss, R., Oskam, G., 2008, Phase-pure TiO_2 nanoparticles: Anatase, brookite and rutile. Nanotechnology, 19.

Roy D. M. and Roy R., 1954, An Experimental Study of The Formation and Properties of Synthetic Serpentines And Related Layer Silicate Minerals, American Mineralogist, 39 (11-1): p. 957-975.

Roy, R., 1956, Aids In Hydrothermal Experimentation. 2. Methods of Making Mixtures for Both Dry And Wet Phase Equilibrium Studies, Journal of The American Ceramic Society, 39(4): p. 145-146.

Sadikin, S. N,. Rahman, M. Y. A., Umar, A. A., Salleh M. M., 2017, Effect of Spin-Coating Cycle on the Properties of TiO_2 Thin Film and Performance of DSSC, Int. J. Electrochem. Sci, 12:5529-5538.

Sayılkan, F., 2007, Nano-TiO_2 Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Schroder, D.K., 2006, Semiconductor material and device characterization, Third Edition A Wiley-Interscience Publication by John Wiley&Sons, Inc IEEE Press, 579-581.

Shen, X., Zhang, J., Tian, B., Anpo, M., 2012, Tartaric acid-assisted preparation and photocatalytic performance of titania nanoparticles with controllable phases of anatase and brookite, Journal Material Science, 47: 5743–5751.

Seshan, K., 2002, Handbook of Thin-Film Deposition Processes And Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition, Noyes Publications, p. 629.

Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., 1998, Enstrümental Analiz İlkeleri, (Çev. E. Kılıç ve H. Yılmaz) Bilim Yayıncılık, s 1037.

Stengl, V., Kralova, D., 2011, Photoactivity of brookite–rutile TiO_2 nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite, Materials Chemistry and Physics, 129: 794–801.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Supasai, T.,Henjongchom, N., Tang, I. M., Deng,F., Rujisamphan, N., 2016, Compact nanostructured TiO_2 deposited by aerosol spray pyrolysis for the hole-blocking layer in a $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cell, Solar Energy, 136: 515–524.

Sönmezoğlu, S., 2010, Nano Tanecikli TiO_2 İnce Filmlerinin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.

Şam, E. D., Ürgen M., Tepehan, F. Z., 2007, TiO_2 fotokatalistleri, İTÜ dergisi/d mühendislik Cilt:6, Sayı: 5-6, 81-92.

Tari, Orlando., 2013, Sol-Gel Synthesis and Characterisation of pure and doped Transparent and Conductive ZnO Thin Films, University of Naples Federico II, PhD Thesis in Innovative Technologies for Materials, Sensors and Imaging, 150p.

Tessmer, I., Kaur, P., Lin, J. and Wang, H., 2013, Investigating Bioconjugation by Atomic Force Microscopy, Journal of Nanobiotechnology, 11(25): 1-17.

Tompkins H. G and Irene E. A., Eds, 2005, Handbook of Ellipsometry, William Andrew, New York, p. 870.

Tompkins H. G and McGahan W. A., 1999, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide, John Wileyand Sons, Inc., New York, p.248.

Tripathi, A. K., Mathpal, M. C., Kumar, P., Agrahari, V., Singh, M. K., Mishra, S. K., Ahmad, M. M. and Agarwal, A., 2015, Photoluminescence and photoconductivity of Ni doped titania nanoparticles, Advanced Materials Letters, 6(3): 201-208.

Tsay, C. Y., Fan, K. S., Chen, S. H., and Tsai, C. H., 2010, Preparation and Characterization of ZnO Transparent Semiconductor Thin Films by Sol-gel Method, Journal of Alloys and Compounds 495:126–130.

Uche, D. O. V., 2013, Sol-gel technique: A veritable tool for crystal growth, Advances in Applied Science Research, 4(1):506-510.

Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2007. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO_2: Its photocatalytic performance, Material Chemistry and Physics 104, 454–459.

Verma, A., Basu, A., Bakhshi, A. K., Agnihotry, S. A., 2005, Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO_2 films: Annealing effects, Solid State Ionics, 176:2285- 2295.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Vigil, O., Cruz, F., Acevedo, A. M., Puente, G. C., Vaillant, L., Santana, G., 2001, Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis, Materials Chemistry anf Physics, 68, 249-252.

Wen, T., Gao, J. and Sihen, J., 2001, Preparation and Characterization of TiO_2 Thin Film by the Sol-gel Process, Journal of Materials Science, 36, 5923-5926.

Xia, X., Wu, W., Wang, Z., Bao, Y., Huang, Z., Gao, Y., 2016, A Hydrogen Sensor Based on Orientation Aligned TiO_2 Thin Films with Low Concentration Detecting Limit and Short Response Time, Sensors and Actuators B, 234: 192-200.

Xie, J., Lü, X., Liu, J., Shu, H., 2009, Brookite titania photocatalytic nanomaterials: Synthesis, properties, and applications, Pure Apply Chemical, 81: 2407-2415.

Xiong, L. B., Li, J. L., Yang, B., Yu, Y., 2012, Ti^{3+} in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application, Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials, Article ID 831524, p.13, doi:10.1155/2012/831524.

Yan X., Chen, X., 2017, Titanium Dioxide Nanomaterials, University of Missouri–Kansas City, Kansas City, MO, USA.

Yang, L., 2005, Fabrication And Characterization of Microlasersby The Sol-Gel Method, California Institute of Technology, Degree of Doctor of Philosophy, 94p.

Yoldas, B. E., Partlow, D. P., 1985, Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications, Thin Solid Films, 129 (1-2): 1–14.

Young, S. K., 2002, Overview of Sol-Gel Scienceand Technology Weapons and Materials Research Directorate, ARL.

Yu J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z., and Zhang, L., 2002, Effects of F^- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO_2 Powders, Chemical Materials, 14: 3808-3816.

Znaidi, L., 2010, Sol–gel deposited ZnO thin films: A review, Materials Science and Engineering B, 174, 18–30.

Zoppi, R. A., Trasferetti, B. C. and Davanzo, C. U., 2003, Sol–gel Titanium dioxide Thin Films on Platinum Substrates: Preparation and Characterization, Journal of Electroanalytical Chemistry, 544:47-57.