Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Üretilen TiO_2 Filmlerinin Yapısal, Optik, Yüzey ve Fotokatalitik Özellikleri Üzerine Farklı Ortamlarda Tavlama İşleminin Etkisi

Müge Söyleyici Çergel

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2018

The effect of annealing in different atmospheres on the structural, optical, surface and photocatalytic properties of TiO_2 films produced by ultrasonic spray pyrolysis technique

Müge Söyleyici Çergel

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

January 2018

Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Üretilen TiO_2 Filmlerinin Yapısal, Optik, Yüzey ve Fotokatalitik Özellikleri Üzerine Farklı Ortamlarda Tavlama İşleminin Etkisi

Müge Söyleyici Çergel

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

Danışman: Prof. Dr. Ferhunde Atay

Ocak 2018

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Müge Söyleyici Çergel'in DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Üretilen TiO_2 Filmlerinin Yapısal, Optik, Yüzey ve Fotokatalitik Özellikleri Üzerine Farklı Ortamlarda Tavlama İşleminin Etkisi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Ferhunde Atay

İkinci Danışman **: -**

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Ferhunde ATAY

Üye : Prof. Dr. Suat PAT

Üye : Prof. Dr. Vildan BİLGİN

Üye : Doç. Dr. A. Şenol AYBEK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE

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 "TiO_2 Filmlerinin Üretim ve Karakterizasyonu" başlıklı DOKTORA 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. 15/01/2018

Müge Söyleyici Çergel

İmza

ÖZET

Sürdürülebilir teknolojiler arasında TiO_2 fotokatalizörleri; endüstriyel atıklardan kaynaklanan su, hava ve çevre kirliliği gibi sorunların giderilmesinde klasik yöntemlere alternatif olarak gelecek vaat eden malzemelerdir. Bu tez çalışmasında TiO_2 filmi ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak 400±5 °C alttaş sıcaklığında üretilmiş ve oksijen, argon ve azot ortamlarında 550 °C' de 3 saat tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tüm filmlerin yapısal, optik, yüzey ve fotokatalitik özellikleri ayrıntılı olarak incelenerek, farklı ortamlarda tavlama işleminin etkisi araştırılmıştır. Filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınım desenleri ile incelenerek ham numunenin polikristal yapıda brukit fazında oluştuğu ve tavlama işlemi ile birlikte anatas fazlı (004) yönelimli TiO_2 filmlerinin üretildiği belirlenmiştir. Filmlerin kalınlıkları ve bazı optik parametreleri spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenmiştir. Soğurma ve fotolüminesans spektrumlarından yararlanarak optik özellikleri incelenmiş ve indirekt optik bant aralıklarının görünür bölgeye kaydırıldığı ve yapıda oksijen boşluğu ve Ti^{+3} katyonlarının yüzey kusuru olarak oluştuğu saptanmıştır. Filmlerin yüzey özelliklerinin incelenmesinde taramalı elektron ve atomik kuvvet mikroskopları kullanılmıştır. TiO_2 filmleri 30 dk ve 60 dk ışınlama süresince UV ışık kaynağı ile aydınlatılarak ve organik kirletici olan metilen mavisi kullanılarak fotokatalitik testler yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda, TiO_2 filmlerinin yapısal, optik ve yüzey özelliklerinin tavlama ortamına güçlü derecede bağlı olduğu ve en iyi fotokatalitik aktivitenin oksijen ve azot ortamında tavlama işlemi ile geçekleştirildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO_2 Filmleri, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği, Spektroskopik Elipsometre, X-Işını Kırınımı, Optik Özellikler, Fotolüminesans, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fotokatalitik Özellikler.

SUMMARY

Among sustainable technologies, TiO_2 photocatalysts are promising materials and alternative to conventional methods that are being used for eliminating problems such as water, air and environmental pollution originating from industrial waste. In this thesis, TiO_2 film has been produced at 400±5 °C substrate temperature using ultrasonic chemical spray pyrolysis technique and annealed at 550 °C for 3 hours in oxygen, argon and nitrogen atmospheres. The structural, optical, surface and photocatalytic properties of all films have been examined in detail and the effects of annealing in different atmospheres have been investigated. Structural properties of the films have been investigated by X-ray diffraction patterns and it has been determined that the raw sample has been formed in the brookite phase in the polycrystalline structure. It has also been determined that (004) oriented TiO_2 films with anatase phase have been produced after the annealing process. The thicknesses and some optical parameters of the films have been determined by spectroscopic ellipsometry technique. Optical properties have been investigated by absorption and photoluminescence spectra. It has been seen that indirect optical band gap values were shifted to the visible region and oxygen vacancy/Ti^{+3} cations has been formed as surface defects in the structure. Scanning electron and atomic force microscopes have been used to investigate the surface properties of the films. TiO_2 films have been photocatalytically tested during 30 min and 60 min UV light irradiation using methylene blue as an organic contaminant. As a result of the investigations, it has been found that the structural, optical and surface properties of TiO_2 films strongly depend on the annealing atmosphere and the best photocatalytic activity is achieved by annealing in oxygen and nitrogen atmospheres.

Keywords: TiO_2 Films, Ultrasonic Chemical Spray Pyrolysis Technique, Spectroscopic Ellipsometer, X-Ray Diffraction, Optical Properties, Photoluminescence, Atomic Force Microscope (AFM), Scanning Electron Microscope (SEM), Photocatalytic Properties.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamım gerçekleşmesi süresince bilimsel katkılarını gördüğüm, tecrübelerinden yararlandığım ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum destek ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yakınlığını hissettiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ferhunde ATAY' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi birikimi ve bilimsel deneyimleri ile yardım ve desteklerini esirgemeyerek değerli vakitlerini ayıran, değerli hocam Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ' e ve manevi desteğinden dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Sema KURTARAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreç zarfında hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen ve özveride bulunan Okan Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Müdürüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Onur YARAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı gönülden destekleyen, tüm bilgi birikimini benden esirgemeyen bana yol gösteren çalışma arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Ersin DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam esnasında bana her türlü inanan ve bu yolda ilerlemem konusunda desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve güç veren dostlarım, Bahar OYTAÇ ARIÖZ, Özer ARIÖZ ve Tuğba ŞAŞMAZ KURU'ya teşekkür ederim.

Hayatımızın zor günlerinde, uzakta olsak da varlığını hep yanımda hissettiğim ve bana her daim destek olan kıymetli eşim Osman ÇERGEL' e teşekkür ederim.

En kıymetlim, canım kızım Eylül ÇERGEL. Bu süreç zarfında gülen gözlerinle, sevginle bana huzur verdiğin için çok teşekkür ederim. Birlikte olamadığımız tüm saatlerin, günlerin telafisini kat kat çıkaracağız. İyi ki hayatımızdasın.

Annelerim ve Babalarım emek harcadığım zamanlarda sizlerin her türlü desteği ile ayakta kalmamı sağladığınız için teşekkürü bir borç bilirim. Her durumda koşulsuz destekleyen Canım Annem senin emeğin çok büyük, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi

SUMMARY vii

TEŞEKKÜR viii

ŞEKİLLER DİZİNİ xi

ÇİZELGELER DİZİNİ xii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4

3. MATERYAL VE YÖNTEM 13

3.1. Giriş 13

3.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği 14

3.2.1. Kimyasal püskürtme tekniği ile film üretim mekanizması 16

3.2.1.1. Öncül çözeltinin atomizasyonu 17

3.2.1.2. Aerosolün taşınması 18

3.2.1.3. Öncül çözeltinin ayrışması 19

3.3. TiO_2 Filmlerinin Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretimi 20

3.4. TiO_2 Filmlerinin Analizinde Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri 23

3.4.1. X-Işını Kırınımı Tekniği 23

3.4.2. Optik Karakterizasyon Teknikleri 28

3.4.2.1. UV-Vis spektrofotometri tekniği 28

3.4.2.2. Spektroskopik elipsometri tekniği 32

3.4.2.3. Fotolüminesans spektrometri tekniği 37

3.4.3. Yüzey Karakterizasyon Teknikleri 43

3.4.3.1. Taramalı elektron mikroskopi tekniği 44

3.4.3.2. Atomik kuvvet mikroskopi tekniği 48

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.4.4. TiO_2 Fotokatalizörünün Temel Prensipleri ve Mekanizması.....53
3.4.4.1. Fotokatalizör ve Temel İşlevleri.....53
3.4.4.2. TiO_2 filmlerinin fotokatalitik mekanizması.....55
3.4.4.3. Metilen Mavisi ve TiO_2 İle Fotokataliz Mekanizması.....57
3.5. TiO_2 Filmlerinin Analizinde Kullanılan Cihazlar.....60
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....65
4.1 Giriş.....65
4.2. TiO_2 Filmlerinin Yapısal Özellikleri.....65
4.3. TiO_2 Filmlerinin Optik Özellikleri.....73
4.3.1. TiO_2 Filmlerinin Kalınlıkları ve Optik Sabitleri.....73
4.3.2. TiO_2 Filmlerinin Optik Bant Aralıkları.....77
4.3.3. TiO_2 Filmlerinin Fotolüminesans Özellikleri.....81
4.4. TiO_2 Filmlerinin Yüzey Özellikleri.....87
4.5. TiO_2 Filmlerinin Fotokatalitik Özellikleri.....92
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....102
5.1. Sonuç.....102
5.2. Öneriler.....104
KAYNAKLAR DİZİNİ.....107
ÖZGEÇMİŞ.....128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. TiO_2 filmlerinin kristal fazları (a) rutil (b) anatas (c) brukit.....5

3.1. Kimyasal püskürtme tekniğinin basit şematik gösterimi. 14

3.2. Ultrasonik püskürtme başlığının şematik gösterimi. 17

3.3. Püskürtülen çözelti damlacıklarının a) artan alttaş sıcaklığı b) azalan damlacık boyutuna göre aerodinamiği 20

3.4. Ultrasonik kimyasal püskürtme sisteminin şematik gösterimi 21

3.5. Cam alttaşların temizlenme işlemi. 21

3.6. TiO_2 filmlerinin tavlama işleminde kullanılan Protherm marka tüp fırın.....23

3.7. X-ışını üretim tüpünün şematik gösterimi 25

3.8. X-ışını kırınım deseninin oluşumu.....26

3.9. Çift ışınlı UV-Vis spektrofotometre cihazının şematik gösterimi 31

3.10. Spektroskopik elipsometre cihazının şematik gösterimi.....34

3.11. Elipsometri tekniğinin temel prensibi. 34

3.12. Bir atomda lüminesans süreci. 38

3.13. (a) Direkt ve (b) indirekt optik bant aralığına sahip yarıiletkenler için fotolüminesans olayının şematik gösterimi 40

3.14. Bir yarıiletkende fotolüminesansa sebep olan temel geçişler 42

3.15. Fotolüminesans spektrometre cihazının şematik diyagramı 43

3.16. Karakteristik X-ışını ve Auger elektronlarının oluşumu 47

3.17. SEM' in şematik diyagramı 48

3.18. Atomik kuvvet mikroskobunun a) temel bileşenleri b) şematikgösterimi.....51

3.19. AFM görüntüleme modları 53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

3.20. TiO_2 filminin fotokatalitik mekanizması 57

3.21. Metilen mavisinin TiO_2 ile fotokataliz mekanizması 58

3.22. Bruker Advance D8 XRD cihazının fotoğrafı 60

3.23. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı. 61

3.24. Shimadzu SolidSpec–2550 UV-VIS-NIR Spektrofotometre cihazının fotoğrafı. 62

3.25. Perkin Elmer LS 55 Floresans spektrometre cihazının fotoğrafı. 62

3.26. Park Sistems XE-100 model atomik kuvvet mikroskobunun fotoğrafı. 63

3.27. JEOL JSM-5600LV model taramalı elektron mikroskobunun fotoğrafı. 64

4.1. TiO_2 filmlerinin XRD desenleri 67

4.2. TiO_2 filmlerinin *cos Δ* spektrumları 74

4.3. TiO_2 filmlerinin (a) kırılma indisi ve (b) sönüm katsayısı spektrumları. 77

4.4. TiO_2 filmlerinin soğurma spektrumları. 78

4.5. TiO_2 filmlerinin $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ değişim grafikleri. 80

4.6. TiO_2 filmlerinin fotolüminesans spektrumları. 82

4.7. TiO_2 filmlerinin Gaussian analizine ait fotolüminesans spektrumları. 85

4.8. TiO_2 filmlerinin AFM görüntüleri. 89

4.9. TiO_2 filmlerinin SEM görüntüleri. 91

4.10. Standart metilen mavisi çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon grafiği. 93

4.11. Metilen mavisi çözeltisinin soğurma spektrumu. 94

4.12. Metilen mavisi ile gerçekleştirilen fotokatalitik aktivite testi deney düzeneği. 95

4.13. Farklı sürelerde ışınlanmış metilen mavisinin soğurma spektrumları. 95

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

4.14. Metilen mavisi çözeltilerinin zamana karşı konsantrasyon değişim grafikleri.....96

4.15. Metilen mavisi çözeltilerinin % bozunma değerleri. 97

4.16. Metilen mavisi çözeltileri için -$ln(C/C_0)$-zaman değişim grafiği. 97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. TiO_2 filmleri için kristal yapı verileri 4

2.2. Organik kirletici metilen mavisinin % bozunma oranı değerleri....7

3.1. TiO_2 filmlerinin ısıl işlem parametreleri ve kodları....23

3.2. Elipsometri tekniğinin temel özellikleri ve uygulama alanları. 32

4.1. TiO_2 filmlerinin XRD desenlerine ait veriler....68

4.2. TiO_2 filmlerinin tane boyutu (D) ve makro gerilme ($<e>$) değerleri. 72

4.3. TiO_2 filmlerinin örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri. 73

4.4. TiO_2 filmlerinin kalınlık değerleri ve Cauchy-Urbach parametreleri. 75

4.5. TiO_2 filmleri için ortalama kırılma indisi ve % gözeneklilik değerleri. 76

4.6. TiO_2 filmlerinin indirekt optik bant aralığı değerleri....81

4.7. TiO_2 filmleri için olası geçişler ve kusur durumları. 86

4.8. TiO_2 filmlerine ait pürüzlülük değerleri. 90

4.9. Ti ve O elementlerinin atomik yüzdeleri ve O/Ti atomik oranları. 92

4.10. TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktivite hız sabitleri ve % bozunma değerleri……..98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Å	Angström
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
d_0	Kristalde deformasyonun olmadığı durumda düzlemler arası mesafe
α	Soğurma katsayısı
I_0	Gönderilen ışığın şiddeti
I	Geçen ışığın şiddeti
$h\nu$	Foton enerjisi
E_{eks}	Eksitonun bağlanma enerjisi
E_g	Optik bant aralığı
k	Dalga sayısı, sönüm katsayısı, hız sabiti
A	Absorbans
Xe	Ksenon
Ψ	Genlik oranı
Δ	Faz farkı
ρ	Kompleks yansıma katsayısı oranı
R_p	Gelme düzlemine paralel polarize olan yansıma katsayısı
R_s	Gelme düzlemine dik polarize olan yansıma katsayısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	**Açıklama**
n_f	Filmin kırılma indisi
n_c	Camın kırılma indisi
ϕ	Gelme açısı
A_n, B_n, C_n	Cauchy parametreleri
A_k, B_k	Urbach parametreleri
E	Enerji
E_b	Optik bant aralığı
τ_c	Emisyon süresi
C	Konsantrasyon
ε	Sıvının soğurma katsayısı
l	Işığın sıvı içerisinde aldığı yol
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
Γ	İletim bandının minumumu
X	Valans bandının maksimumu
K	Adsorpsiyon denge sabiti
t	Işınlama süresi

Kısaltmalar	**Açıklama**
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ASTM	American Society for Testing Material

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
EDX	Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
EFM	Elektrostatik kuvvet mikroskobu
MFM	Manyetik kuvvet mikroskobu
MSE	Ortalama kare hata
SE	Spektroskopik elipsometri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
STM	Taralamalı tünel mikroskobu
TEM	Geçirmeli elektron mikroskobu
TUM	Taramalı uç mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bilim ve teknolojideki hızlı gelişmeyle birlikte kentleşmenin ve sanayileşmenin büyümesi sonucu ortaya çıkan çevre kirliliği sorunu, dünya çapında insan sağlığı ve doğal çevre için artan bir tehdit haline gelmiştir. Çevre kirliliğine sebep olan en büyük kaynak endüstriyel tesislerden kaynaklanan atıklardır. Günümüzde çevresel atıkların temizlenmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Ancak, bu klasik yöntemler ile atıklar tamamen yok edilemediği gibi, farklı kirliliklerin oluşması riski de söz konusudur. Örneğin suyun kirliliklerden arındırılmasında kullanılan klor miktarındaki artışa bağlı olarak, klor ile kirleticiler arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucunda kanserojen maddelerin ortaya çıktığı ve bu maddelerin filtreleme gibi yöntemler ile uzaklaştırılamadığı bilinen bir gerçektir. Bu nedenle kirleticilerin ya uzaklaştırılması ya da faydalı ürünler haline getirilmesi önemlidir ve bunun için ilave işlemler uygulamak gerekir. Belirtilen bu sıkıntılar, günümüzde çevre temizliğinde kullanılan klasik yöntemlere alternatif olarak ekolojik açıdan sürdürülebilir yeni yöntemler geliştirilmesi gerekliliğini ortaya koymuş ve bilim dünyasında konu üzerine yapılan Ar-Ge çalışmalarının hızla artmasına neden olmuştur.

Sürdürülebilir teknolojilerden biri olan yarıiletken fotokatalizörler; endüstriyel atıklardan kaynaklanan su, hava ve çevre kirliliği gibi sorunların giderilmesinde klasik yöntemlere alternatif olarak gelecek vaat eden malzemelerdir. Genel olarak fotokatalitik malzemeler UV ışık ile aydınlatıldıklarında fotokatalitik aktivite kazanırlar ve zararlı organik molekülleri yüzeylerinde meydana gelen indirgen ve yükseltgen reaksiyonlarla parçalayarak H_2O ve CO_2'e dönüştürürler (Kabra, 2004). Fotokatalitik etki gösteren vanadyum, krom, titanyum, çinko, kalay ve seryum gibi metallerin oksitleri ile CdS, GaP ve GaAs gibi yarıiletken bileşikler yarıiletken fotokatalizörler olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle, bir fotokatalizör olarak TiO_2 filmleri/tozları su ve hava temizleme gibi fotokatalitik uygulamalarda yoğun ilgi görmekte ve konu ile ilgili yapılan çalışmalar hızla artmaktadır.

TiO_2 filmleri genellikle anatas, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal fazında oluşturulabilirler. Bu fazlar içerisinde anatas-TiO_2 filmlerinin en iyi fotoaktivite özellik sergilediği bilinmektedir. Ancak, saf anatas fazda yüksek kristal kalitesine sahip TiO_2 filmlerini üretmek zordur. Literatürdeki raporların çoğu, genellikle amorf olarak üretilen TiO_2 filmlerini kristalleştirmek için üretim sonrası ısıl tavlamanın gerekli olduğunu göstermektedir. Ancak tavlama sıcaklığına bağlı olarak anatas faz rutil faza dönüşebildiği gibi fotokatalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyen alttaş olarak kullanılan mikroskop camlardan filmlere Na^+ iyonlarının difüzyonu da gerçekleşebilmektedir. Son yıllarda çeşitli fiziksel ve kimyasal üretim teknikleri ile üretilebilen TiO_2 filmlerinin oluşturulması aşamasında Ti kaynağı olarak kullanılan çözeltiler değiştirilerek düşük üretim ve tavlama sıcaklıklarında özellikleri iyileştirilmiş ve kristallenme seviyeleri yüksek TiO_2 filmlerini üretmek bir alternatif yol olarak görülmektedir. Bu noktada Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanmak ısıl tavlama işlemine gerek kalmadan polikristal TiO_2 filmlerinin elde edilmesinde umut vaat eden bir yaklaşım olarak düşünülebilir. Ayrıca, TiO_2 filmlerinin teknolojik uygulamaları ile ilgili bir başka sorunu, UV ışık altında fotoaktif olmaları sebebi ile optik bant aralığı değerlerini görünür bölgeye kaydırarak gün ışığında fotoaktif hale getirme çabasıdır. Araştırmacılar, bu zorlukların üstesinden gelmek için ısıl tavlama ve farklı elementlerle katkılama gibi işlemler üzerine odaklanmışlardır. Genellikle tavlama ortamı olarak hava ve oksijen sık kullanılmasına rağmen, argon ve azot ortamlarında tavlama pek yapılmamıştır. Azot elementi daha çok TiO_2 filmlerini katkılamak için tercih edilmiş ve fotokatalitik özellikleri iyileştirme etkisi yarattığı görülmüştür. Son yıllarda TiO_2 filmlerinin teknolojik uygulamalarını kısıtlayan faktörleri ortadan kaldırmak için kristal eksen yönelimini kontrol ederek büyüme yönünü değiştirmek de alternatif bir çözüm olarak görülmektedir. Özellikle TiO_2 filmlerinin fiziksel özellikleri ve fotokatalitik uygulamaları üzerine (004) büyüme yönünün etkisinin araştırılması, literatürde üzerinde durulması gereken bir konu olarak dikkat çekmektedir. Bu açıklamalara ilave olarak geniş bir uygulama alanına sahip TiO_2 filmlerinin ve dolayısı ile TiO_2 tabanlı aygıtların maliyetini düşürmek adına bu filmlerin üretiminde ekonomik ince film üretim tekniklerinin kullanılması da oldukça önemlidir. Bu noktada ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği (UKP) basitliği ve ekonomik olması ile araştırmacıların yaygın olarak tercih ettikleri bir yöntem olarak gelecekte de popülerliğini koruyacaktır.

TiO_2 filmlerinin üretiminde ortaya çıkan birincil zorluk, bu üretimlerin düşük sıcaklıkta polikristal formda TiO_2 filmi oluşumu için yetersiz kalmasıdır. Bu noktada ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretimlerde pek tercih edilmemiş olan $TiCl_4$ çözeltisinin Ti kaynağı olarak kullanılması umut vaat etmektedir. Bu çalışmada öncelikli hedefimiz yukarıda bahsedilen Ti kaynağını kullanarak daha önce yapılan çalışmalara göre daha düşük bir üretim sıcaklığında (400 °C) polikristal TiO_2 filmlerini üretmektir. Buna ek olarak anatas fazın hakim olduğu TiO_2 filmlerinin daha geniş uygulamalarda daha çok tercih edildiği bir gerçektir. Ayrıca kristalleşme seviyeleri yüksek ve görünür bölgeye düşen optik bant aralığı değerlerine sahip tek anatas fazlı (004) tercihli yönelimli TiO_2 filmlerinin üretilmesi son dönemde üzerinde durulması gereken bir konudur. Buradan hareket ederek bu çalışmada literatürde yaygın olarak kullanılan değerden daha düşük tavlama sıcaklığında (550 °C) farklı gaz ortamlarında yapılacak tavlama işlemi ile anatas faza geçişi kontrol altında tutmak hedeflenmiştir. Bu sayede TiO_2 filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyellerini sınırlayan faktörleri minimize etmek ve fotokatalitik aktivitelerini iyileştirmek mümkün olabilir. Özellikle farklı ortamlarda tavlama işlemi sonucunda üretilen TiO_2 filmlerinin yüzeylerinden oksijen atomlarını kaldırarak fotokatalitik aktivite üzerinde önemli rol oynayan oksijen boşluğu ve Ti^{+3} katyonu gibi yüzey kusurlarını oluşturmak ve farklı tavlama ortamlarının etkisini incelemek de mümkün olacaktır. Belirtilen amaçlara ulaşmak için öncelikle ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılarak polikristal formda TiO_2 filmlerinin üretimi gerçekleştirilecektir. Üretim sonrası ise; oksijen, argon ve azot ortamlarında tavlama işlemleri 550 °C' de 3 saat süre ile uygulanacaktır. Çalışmamızın devamında ise üretilen TiO_2 filmlerinin yapısal, optik, yüzey ve fotokatalitik özellikleri ayrıntılı olarak incelenerek fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

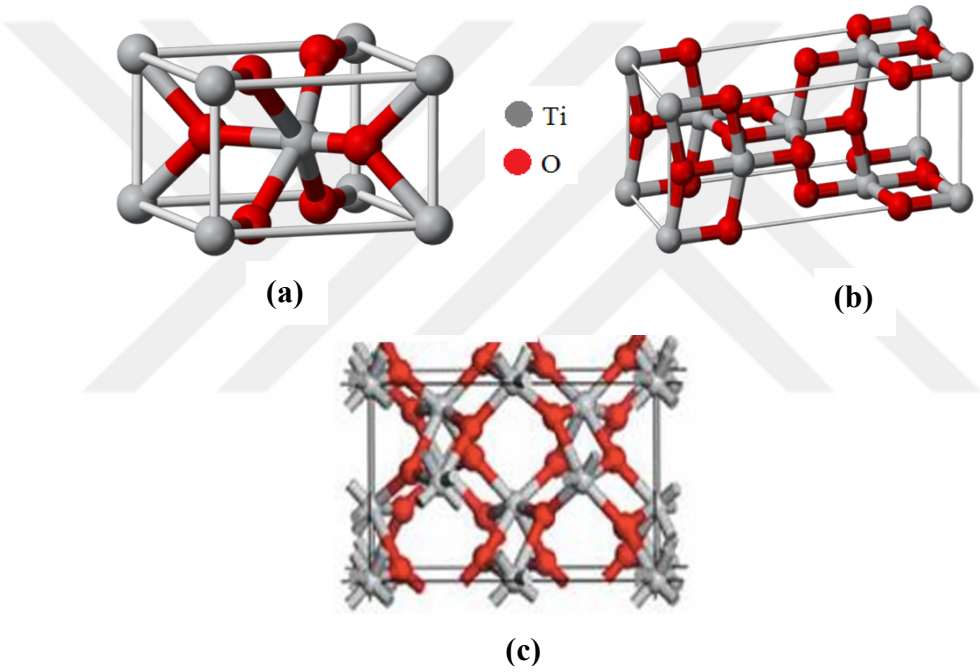
Geniş bant aralıklı metal oksitler teknolojik uygulamalar için popüler malzemeler arasında yer almaktadırlar. Metal oksit ailesi içerisinde bulunan TiO_2 filmleri de çok fonksiyonlu geçiş metal oksit malzemeler olarak ön plana çıkan ve farklı özellikteki fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri ile dikkatleri üzerine çeken özel malzemelerdir.

TiO_2 filmleri genellikle anatas, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal fazında oluşturulabilir (Ning Wang vd., 2005). Bu fazların kristal yapıları ile temel özellikleri Çizelge 2.1' de verilmektedir. Şekil 2.1' de görüldüğü gibi, her üç fazın kimyasal formülü aynı olmasına rağmen, kristal yapıları farklıdır. Anatas ve rutil TiO_2 filmlerinin kristal sistemi tetragonaldir, ancak brukit ortorombik kristal sistemine sahiptir. Bu durum, farklı fazlarda üretilen TiO_2 filmlerinin farklı fiziksel özelliklere ve fotokatalitik verimliliklere sahip olmalarına sebep olur. Şekil 2.1.a ve Şekil 2.1.b' de görülen rutil ve anatas fazları iyi fotokatalitik aktivite gösterirken, Şekil 2.1.c' de görülen brukit faza sahip TiO_2 üretimindeki zorluklardan dolayı fotokatalizör olarak pek kullanılamamaktadır (Benedix vd., 2000).

Çizelge 2.1. TiO_2 filmleri için kristal yapı verileri (Gupta ve Tripathi, 2011).

Özellik	**Rutil**	**Anatas**	**Brukit**
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü Sabiti (Å)	a=4,594 c=2,959	a=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,154
Yoğunluk (g/cm^3)	4,13	3,79	3,99
Ti-O Bağ Uzunluğu (Å)	1,949 1,980	1,937 1,965	1,87-2,04
O-Ti-O bağ açısı (°)	81,2 90,0	77,7 92,6	77,0-105

Şekil 2.1' de görüldüğü gibi anatas, rutil ve brukit yapıları, her bir Ti^{+4} iyonunun 6 tane O^{-2} iyonu ile bağlanmasından oluşan TiO_6 oktahedra zincirlerinin düzeninden oluşur. Ancak üç yapı da oktahedral TiO_6 yapısını içermesine rağmen, bağlanma şekilleri farklıdır. Fazlar arasındaki farklılıklar oktahedronun bozukluğundan kaynaklanır. Rutil yapıda TiO_6 oktahedronu hafifçe bozukken, anatas faz için bu bozukluk biraz daha büyüktür (Gupta ve Tripathi, 2011). Anatas ve rutil fazları birim hücre başına sırasıyla 12 ve 6 atom içerirler. Anatas yapıda Ti-Ti ve Ti-O arasındaki uzaklıklar rutil yapıya göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anatas ve rutil fazlarının kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına da yansımaktadır (Bardakçı, 2007).



Şekil 2.1. TiO_2 filmlerinin kristal fazları (a) rutil (b) anatas (c) brukit (Benedix vd., 2000).

TiO_2 filmleri teknolojik uygulamalarda genellikle anatas, rutil veya bu iki fazın kombinasyonları şeklinde kullanılmaktadır. Rutil ve anatas TiO_2 filmleri tetragonal yapıda kristalleşmelerine rağmen, bu iki yapı arasında birkaç önemli farklılık vardır: **i)** 3,2 eV' luk indirekt optik bant aralığına sahip anatas TiO_2 filmi ~388 nm ve daha düşük dalgaboylarındaki ışınları soğururken, direkt bant aralığı 3,0 eV olan rutil TiO_2 ise ~413 nm ve daha düşük dalgaboylarındaki ışınları soğurur, **ii)** anatas fazın fotokatalitik aktivitesi rutil fazınkinden daha iyidir, **iii)** anatas faz düşük sıcaklıklarda (<600 °C), rutil faz ise yüksek sıcaklıklarda (>800 °C) kararlıdır (Eufinger vd., 2008; Patil vd., 2015; Fujishima vd., 2000).

TiO_2 filmleri ekonomik olarak üretilebilmelerinin yanı sıra, yüksek kırılma indisi ve yüksek dielektrik sabiti gibi ilginç özelliklerinden dolayı optik ve elektrik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Eşsiz kimyasal, optik ve elektrik özellikleri; bu filmlerin güneş enerji dönüşümü, fotokatalizör ve organik ışık yayan diyotlar gibi uygulamalarda kullanım potansiyellerini arttırmıştır (Sundari vd., 2011; Yang vd., 2005). Boyaya duyarlı ve polimer tabanlı hibrit fotovoltaiklerde kullanılabilecekleri görüldükten sonra TiO_2 filmleri daha da popüler hale gelmiştir (Hansel vd., 2003). TiO_2 filmleri; yüksek sıcaklık gaz sensörlerinde, güneş hücrelerinde, anot olarak lityum pillerinde, biyosensör ve biyouyumlu malzeme olarak kemik implantlarında da kullanılabilmektedir. Özellikle fotokatalitik aktivite potansiyelinin keşfedilmesi ile TiO_2 filmleri üzerine olan ilgi daha da artmış ve bu durum onu popüler bir yarıiletken malzeme haline getirmiştir (Süslü vd., 2009; Castaneda vd., 2002). TiO_2 filmi UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen bir yarıiletken malzeme olduğu için; suyun arıtılmasında, kendi kendini temizleyebilen buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında ve havanın arındırılmasında da kullanılabilirler (Mardare vd., 2010).

TiO_2 filmlerinin belirtilen teknolojik uygulamaları arasında en popüler olanı fotokatalitik uygulamadır. TiO_2 yarıiletkeninin bir fotokatalitik malzeme olarak kullanılabileceği, 1972 yılında Fujishima ve Honda tarafından suyun TiO_2 elektrotları kullanılarak fotoelektrokimyasal olarak ayrıldığının gözlenmesiyle birlikte ortaya çıkmıştır (Fujishima vd., 1972). O zamandan beri TiO_2 tozu/filmi; çevresel koruma, bakterilerin foto-öldürülmesi, organik kirleticilerin bozunması ve kanser tedavi sürecinde kanser hücrelerinin bozunması gibi çeşitli fotokatalitik uygulamalar için popüler bir malzeme olmuştur (Tongwanichniyom vd., 2013; Matsunaga vd., 1985, Kato ve Kudo, 2002). Günümüze dek TiO_2 fotokatalizörleri özellikle metilen mavisi, formaldehit, azotlu oksit, metil turuncu, malakit yeşili, rodamin B, asit kırmızı 3R boyası, bisfenol A, 4-klorofenol, stearik asit gibi organik kirleticilerin bozunması için başarıyla kullanılmıştır (Sonawane vd., 2004; Yates vd., 2006; Rapsomanikis vd., 2014; Guo vd., 2007; Tongwanichniyom vd., 2013; Matsunaga vd., 1985). Bu organik kirleticiler arasında metilen mavisi, fotokatalitik testlerde sıklıkla kullanılan kirleticiler olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürde metilen mavisi organik kirleticisinin bozunmasında kullanılan TiO_2 filmlerinin fotokatalitik karakteristikleri Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Organik kirletici metilen mavisinin % bozunma oranı değerleri.

Üretim Tekniği	Malzeme	Işık Kaynağı	Işınlama Süresi	Bozunma Oranı (%)	Kaynak
Sol-jel	TiO_2	UV	10 saat	%80	Zarubica vd., 2014
	%1 Nb-TiO_2	UV	120 dk	%76,2	Kaleji vd., 2012
	Au-TiO_2	UV	180 dk	Tam bozunma	Yogi vd., 2008
	$ZnIn_2S_4/TiO_2$ heteroyapı	Görünür Işık	4 saat	%91	Assaker vd., 2015
	Cu-TiO_2	UV	30-180 dk	%16-92	Bensouici vd., 2017
	TiO_2-ZnO heteroyapı	UV	120 dk	%38-67,2	Pérez-González vd., 2015
Saçtırma	%3 N-TiO_2	Görünür Işık	12 saat	%51	Shen vd., 2007
	%3 Fe-TiO_2	UV, Görünür Işık	2 saat	%70	Nair vd., 2014
	TiO_2	UV	40 dk	%30-64	Stefanov ve Österlund, 2014
	TiO_2	UV	120 dk	%52,8	Zeng vd., 2012
Hidrotermal	F, N-TiO_2	UV	1-5 saat	%9- 84,39	Cheng vd., 2015
	TiO_2/CdSe heteroyapı	Standart güneş spektrum (AM1.5 G)	20-180 dk	%19,97-81.77	Lu vd., 2016
Elektro-çöktürme	Cu, Zn-TiO_2	Görünür ışık	140 dk	%6-47,1	Vallejo vd., 2015
Doctor blade	TiO_2	UV	2-6 saat	%75-98	López vd., 2010
Kimyasal Püskürtme	TiO_2-ZnO heteroyapı	UV	5 saat	%22	Ennaceri vd., 2016
	N-TiO_2	UV	3 saat	%94	Li vd., 2011

TiO_2 filmlerinin en iyi fotoaktivite özelliği anatas formda sergilediği bilinmektedir. Ancak konu ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, dikkati çeken ve çözüm bekleyen önemli sıkıntılardan biri; tek anatas fazlı polikristal TiO_2 filmlerin üretimidir. Dudita vd. (2014) Ti kaynağı olarak Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) ve asetil asetonat (AcAc) kullanarak 450 °C alttaş sıcaklığında robotik kimyasal püskürtme tekniği ile ürettikleri TiO_2 filmlerinin amorf yapıda oluştuğunu rapor etmişlerdir. Dostanic vd. (2012) ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 460 °C alttaş sıcaklığında anatas TiO_2 filmlerini üretmişlerdir. Ayrıca, üretim sonrasında filmleri 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda 4 saat hava ortamında tavlayarak yapısal özelliklerinin değiştiğini ve faz değişimlerinin gerçekleştiğini saptamışlardır. 500 °C sıcaklığında tavlama ile anatas yapının korunduğunu, ancak tavlama sıcaklığı arttıkça anatas fazın daha kararlı olan rutil faza dönüştüğünü belirlemişlerdir. Abou-Helal ve Seeber (2002) ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 450-550 °C sıcaklık aralığında TiO_2 filmlerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. 450 °C sıcaklığında üretilen filmlerin amorf yapıya sahip olduğunu, ancak 550 °C ve üzerindeki üretim sıcaklıklarında ise kristalleşme seviyesi çok iyi olmasa da anatas fazlı filmlerin oluştuğunu rapor etmişlerdir. Juma vd. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada ise Ti kaynağı olarak belirli oranlarda karıştırılmış TTIP:AcAc kullanılarak 450 °C alttaş sıcaklığında ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretimler gerçekleştirilmiş ve 700 °C, 800 °C ve 950 °C sıcaklıklarında 30 dk hava ortamında ısıl tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama işlemine tabi tutulmayan TiO_2 filmlerinde kristalleşme seviyesinin kötü olduğu ve tavlamanın etkisi ile anatas fazın rutil fazına dönüştüğü rapor edilmiştir. Burns vd. (2002) sol-gel tekniği ile ürettikleri katkısız ve Nd katkılı TiO_2 filmlerini 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C ve 875 °C sıcaklıklarında O_2 ortamında tavlama işlemine tabi tutmuşlardır. Yapısal özelliklerini inceleyerek filmlerin amorf yapıda oluştuğunu ve tavlama sıcaklığının artması ile kristalleşme seviyelerinin iyileştiğini gözlemişlerdir. 500-700 °C sıcaklık aralığında tavlama sonucu kristalleşme seviyeleri çok iyi olmasa da anatas fazlı filmlerin elde edildiğini, ancak 800 °C ve 875 °C sıcaklıklarında tavlama işlemi yapıldığında anatas fazın yanında rutil fazın da oluştuğunu saptamışlardır. Literatürde TiO_2 filmlerinin farklı Ti kaynakları ve farklı üretim teknikleri ile elde edilmesi üzerine yapılan diğer çalışmalar da incelendiğinde, filmlerin genellikle amorf yapıda oluştuğu ve üretim sonrası tavlama ile kristalleştirilebildikleri belirlenmiştir (Stambolova vd., 2012; Deshmukh vd., 2006; Arunachalam vd., 2015; Acik vd., 2015; Borges vd., 2015; Anderson vd., 2016; Mondal

vd., 2016). Her ne kadar tavlama işlemi anatas, rutil veya anatas-rutil karışık fazlı polikristal TiO_2 filmlerinin üretilmesi açısından önemli bir avantaj sağlasa da, bu işlem beraberinde TiO_2 filmlerinin teknolojide özellikle fotokatalitik uygulamalarda kullanımını sınırlayan iki ana problemin ortaya çıkmasına da neden olmaktadır: **i)** anatas fazın yüksek sıcaklıklarda kararlı olan rutil faza dönüşümü (Raj vd., 2010; Juma vd., 2015) ve **ii)** alttaş olarak kullanılan camlardan film yapısına Na^+ iyonlarının difüzyonu (Stambolova vd., 2012; Ogorevc vd., 2008; Dostanic vd., 2013).

TiO_2 filmlerinin anatas fazında üretimleri hususunda yaşanan sıkıntılara ilave olarak, bu malzemelerin optik bant aralığına ilişkin ikinci bir sorunu da dikkatleri çekmektedir. TiO_2 filmlerinin güneş spektrumunun sadece küçük bir bölümünü oluşturan UV ışık ile uyarıldıkları zaman fotoaktif özellik göstermeleri, bu filmlerin pratik uygulamalarda kullanımını sınırlayan diğer önemli bir faktördür. Bu nedenle, güncel çalışmalarda bu malzemelerin fotoaktifliğini arttırmak ve optik bant aralığını spektrumun görünür bölgesine kaydırarak gün ışığında fotoaktif hale getirmek üzerine odaklanılmıştır. Araştırmacılar ısıl tavlama ve/veya farklı elementler (Islam vd., 2016; Linnik vd., 2015; Lin vd., 2015) ile katkılama gibi işlemleri uygulayarak anatas fazlı TiO_2 filmlerinin üretimi ve gün ışığında fotoaktif hale getirilmesi şeklinde ortaya koyduğumuz bu temel iki sıkıntının üstesinden gelmeye çalışmaktadırlar. Iwasaki vd. (2000) TiO_2 filmleri içerisine Co^{+2} iyonları ekleyerek gün ışığında fotokatalitik aktivite özelliği gösteren filmler ürettiklerini kaydetmişlerdir. Dvoranova vd. (2002) ise Cr, Mn ve Co elementlerinin etkisi ile TiO_2 filmlerinin soğurma kenarlarının görünür bölgeye doğru kaydırılabileceğini ileri sürmüşlerdir. Roy ve Bhuiyon (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen TiO_2 filmlerinin optik bant aralığı değerinin 3,40 eV olduğu ve Cu katkı konsantrasyonunun artması ile optik bant aralığının görünür bölge aralığına yaklaştırıldığı rapor edilmiştir. Mohammadizadeh vd. (2015) ise ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 350 °C alttaş sıcaklığında üretilen TiO_2 filmlerini kristalleştirebilmek için 300-450 °C sıcaklık aralığında 1 saat tavlama işlemine tabi tutmuşlardır. Daha sonra optik bant aralığını düşürmek ve fotokatalitik aktiviteyi iyileştirmek için oda sıcaklığından 350 °C ’ye kadar DC plazma ortamında hidrojenleme işlemi yapmışlardır. Plazma sıcaklığının artması ile optik bant aralığı değerlerinin 3,44 eV’ tan 3,33 eV’ a düştüğünü görmüşlerdir. Quesada-Cabrera vd. (2014) kristalleşme seviyeleri düşük olan anatas fazlı katkısız ve N katkılı TiO_2 filmlerini 500 °C sıcaklıkta cam alttaşlar üzerine kimyasal buhar

çöktürme tekniği ile üretmişlerdir. N katkısı ile birlikte optik bant aralığı değerlerinin 3,3 eV' tan 3,0 eV' a düştüğünü ve görünür bölgeye doğru kaydığını gözlemişlerdir. Chiappim vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada ise F katkılı TiO_2 filmleri 150-450 °C aralığında değişen sıcaklıklarda atomik katman çöktürme tekniği ile üretilmiştir. Bu çalışmada kristal seviyesi düşük olmasına rağmen anatas TiO_2 filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiş, ancak sıcaklığın artması ile rutil fazın da etkisini gösterdiği rapor edilmiştir. Üretim sıcaklığına bağlı olarak filmlerin direkt ve indirekt optik bant aralığı değerlerinin sırası ile 3,4-3,7 eV ve 3,35-3,60 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Katkılama ve tavlama işlemlerinden farklı olarak, TiO_2 filmleriyle ilgili bahsedilen sınırlamaları ortadan kaldırmanın alternatif bir yolu, Ti kaynağı olarak kullanılan madde türünü değiştirmektir. Literatürde TiO_2 filmlerini elde etmek için Ti kaynağı olarak titanyum izopropoksit (titanyum tetra izopropoksit, TTIP) (Stambolova vd., 2012; Mohite vd., 2015; Yildirim vd., 2016), titanil asetilasetonat (TiAcAc) (Arunachalam vd., 2015; Deshmukh vd., 2006; Arunachalam vd., 2015; Raj vd., 2010), titanyum oksiasetilasetonat (Sundari vd., 2011; Raut vd., 2011), titanyum izopropoksit:asetilasetonat (TTIP:AcAc) (Acik vd., 2015; Juma vd., 2015; Chandrashekara vd., 2016), titanyum diizopropoksit (Conde-Gallardoa vd., 2005), titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) (Supasai vd., 2016), titanyum bütoksit (titanyum (IV) izobütoksit) (Nakaruk vd., 2010 a, Nakaruk vd., 2010 b), Ti (IV) klorit ($TiCl_4$) (Mohammadizadeh vd., 2015; Islam vd., 2016; Kim vd., 2015, Obida vd., 2005; Dunnill vd., 2009) ve Ti (III) klorit ($TiCl_3$) (Vijayalakshmi vd., 2015) gibi kimyasallar kullanılmıştır. Ayrıca, Degussa P25 olarak bilinen ticari TiO_2 (Dostanic vd., 2013; Uzunova-Bujnova vd., 2009) ile Ti (Borges vd., 2015), TiO_2 (Linnik vd., 2015) ve Ti_2O_3 (Xia vd., 2016) gibi hedefler de TiO_2 filmlerinin üretim aşamasında kullanılan kaynaklardır. Belirtilen Ti kaynakları kullanılarak TiO_2 filmleri 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), manyetik sıçratma (Borges vd., 2015; Xia vd., 2016) ve moleküler demet epitaksi (Engel-Herbert vd., 2009) gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel üretim teknikleri ile elde edilmektedir. Bu teknikler arasında ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği; üretim koşullarının kolay değiştirilmesi, düşük maliyet, geniş alan birikimi ve vakum gerektirmemesi gibi özelliklerinden dolayı sıklıkla tercih edilmektedir. Literatür

örneklerine bakıldığında, Mohite vd. (2015) TiO_2 filmlerini TTIP kaynağını kullanarak ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 400 °C, 450 °C ve 500 °C alttaş sıcaklıklarında üretmişlerdir. Yüksek alttaş sıcaklıklarında üretilen filmlerin kristalleşme seviyelerinin iyileştiğini ve tane boyutu değerlerinin arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca filmlerin direkt optik bant aralığı değerlerinin 3,34-3,43 eV aralığında değiştiğini rapor etmişlerdir. Deshmukh vd. (2006) Ti kaynağı olarak TiAcAc kullanarak kimyasal püskürtme tekniği ile 350-450 °C alttaş sıcaklık aralığında ürettikleri filmleri hava ortamında 500 °C sıcaklıkta 2 saat tavlama işlemine tabi tutmuşlardır. Tavlanmayan filmlerin amorf yapıda oluştuğunu ve ısıl tavlama ile polikristal yapıda rutil fazlı filmler elde ettiklerini vurgulamışlardır. Optik özelliklerini de inceleyerek, tüm filmlerin optik bant aralığı değerlerinin 3,4 eV olduğunu ve alttaş sıcaklığına bağlı olarak değişmediğini saptamışlardır. Oja vd. (2006) Ti kaynağı olarak TTIP:AcAc kullanarak 315-500 °C sıcaklık aralığında sol-jel tekniği ile ürettikleri filmleri, 500-800 °C sıcaklık aralığında hava ortamında tavlama işlemine tabi tutmuşlardır. Bu çalışmada da tavlama sıcaklığının artması ile birlikte anatas fazın rutil faza dönüştüğü ve kristalleşmenin kötü olduğu görülmüştür. Blesic vd. (2002), TiO_2 filmlerini Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanarak ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 600-900 °C sıcaklık aralığında üretmişlerdir. Bu çalışmada 600 °C sıcaklıkta üretilen filmlerde kristalleşme seviyeleri iyi olmamasına rağmen anatas faz görülmüştür. Sıcaklığın artması ile birlikte kristalleşme seviyesinin iyileştiği ancak anatas fazın rutil faza dönüştüğü rapor edilmiştir. Mardare vd. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada da Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılarak Cr katkılı TiO_2 filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 373 K sıcaklıkta üretilmiştir. 723 K' de 90 dk ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, başlangıçta amorf oluşan filmlerin baskın bir anatas faza sahip oldukları görülmüştür. Literatürde farklı Ti kaynakları ile TiO_2 filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan diğer çalışmalar da incelendiğinde, Ti kaynağı olarak genellikle TiAcAc, TTIP ve TTIP:AcAc kimyasallarının kullanıldığı tespit edilmiştir. Ancak bu kaynaklar kullanılarak kristalleşme seviyeleri iyi olan kaliteli filmlerin üretilebilmesi için üretim sıcaklığının 400 °C' den daha yüksek olması ve/veya üretim sonrası ısıl tavlama işleminin yapılması gerektiği saptanmıştır (Stambolova vd., 2012; Deshmukh vd., 2006; Arunachalam vd., 2015; Acik vd., 2015; Borges vd., 2015; Anderson ve Binions., 2016; Mondal ve Basak, 2016). Ayrıca literatürde $TiCl_4$ kaynağının genellikle hidrotermal, ALD ve sol-gel teknikleri ile TiO_2 filmlerinin üretilmesi aşamasında kullanıldığı görülmüştür. (Islam vd., 2016; Ogerevc vd., 2008; Lin vd., 2015;

Dunnill vd., 2009). Ancak, kimyasal püskürtme tekniği ile $TiCl_4$ kullanılarak TiO_2 filmlerinin üretimi üzerine yapılan çalışma sayısının az olduğu ve rapor edilen bu çalışmalarda üretilen TiO_2 filmlerinin kristalleşme seviyelerinin iyi olmadığı belirlenmiştir (Mohammadizadeh vd., 2015; Kim, 2015; Obida vd., 2005).

Son yıllarda TiO_2 filmlerinin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelini sınırlayan etkenleri azaltmak veya ortadan kaldırmak için, ısıl tavlama ve katkılama işlemleri yapılmaksızın düşük üretim sıcaklıklarında (≤400 °C) kaliteli anatas TiO_2 filmlerini üretmenin ve optik bant aralığını görünür bölgeye kaydırmanın alternatif yolları aranmaktadır. Bu noktada TiO_2 filmlerinin özelliklerini ve uygulama potansiyellerini geliştirmek için kristal eksen yönelimini kontrol etmek ilginç ve alternatif bir çözüm olarak dikkatleri çekmektedir. Genellikle, (101) anatas düzlemi boyunca tercihli yönelim, literatürde sıklıkla karşılaşılan termodinamik olarak en kararlı düzlem yönelimi olarak bilinir (Han vd., 2009; Selloni, 2008). (101) düzleminden faklı bir düzlem boyunca tercihli yönlenmiş TiO_2 filmlerinin üretilmesi ise, fotokatalitik uygulamalar için umut verici malzemeler elde etmek adına makul bir adımdır. Örneğin *c* ekseni boyunca büyüme yönünü kontrol edebilmek teknolojik uygulamalar için özellikle avantajlıdır (Stefanov ve Österlund, 2014; Lee vd., 2006). Son yıllarda, (004) yönelimli TiO_2 filmlerinin üretilmesi ve fotokatalitik uygulamalarının keşfedilmesi üzerine yapılan çalışmalar dikkati çekmektedir. Bu ilgi, anatas TiO_2 filmlerinin {001} yüzlerinin yüksek yüzey enerjisi ve doymamış Ti5c atomları içermesinden dolayı yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır (Sajan vd., 2015; Yang vd., 2008; Fang vd., 2011).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

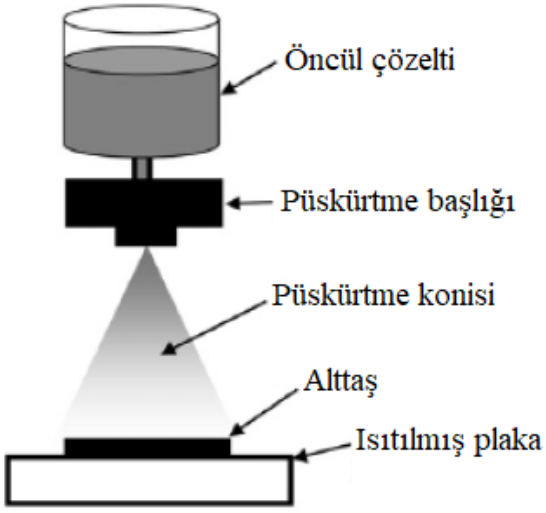
Yarıiletken malzemelerin ince film formunda elde edilmesi ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesi yarıiletkenlerin ve yarıiletken tabanlı aygıt teknolojisinin ilerlemesi açısından önemli bir unsurdur. Teknolojik uygulamalarda geniş bir kullanım potansiyeli olan yarıiletken filmlerin özellikleri üretim tekniğine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu durum yarıiletken film üretiminde farklı tekniklerin geliştirilmesine sebep olmuştur. Genel olarak yarıiletken film üretim teknikleri kimyasal ve fiziksel olarak iki grupta toplanabilir. Fotokatalitik ve diğer teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyeli yüksek olan TiO_2 filmlerinin üretiminde de vakumda buharlaştırma, rf sıçratma, kimyasal buhar çöktürme, elektro-çöktürme, kimyasal püskürtme ve sol-gel gibi farklı fiziksel ve kimyasal üretim teknikleri kullanılmaktadır (Choy ve Su, 2001, Palafox vd., 1998). Ancak, teknolojik uygulamalarda kullanılacak TiO_2 filmlerinin maliyetini düşürmek adına ekonomik üretim teknikleri ile elde edilmesi araştırmacıların üzerinde durduğu konular arasında yer almaktadır. Bu çalışmada TiO_2 filmlerini üretmek için basit ve ekonomik olması ile dikkatleri çeken ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği (UKP) kullanılmıştır ve bu bölümde UKP tekniği hakkında bilgi verilmiştir.

TiO_2 filmleri organik kirleticilerin parçalanmasında aktif rol alarak su ve havanın kirliliklerden arındırılması yanında yüzeylerin kendi kendini temizlemesi gibi pek çok fotokatalitik uygulamada kullanılan popüler fotokatalizörlerdir. TiO_2 filmlerinin etkin bir fotokatalizör olarak kullanımını, UV ışık ile aydınlatılması sonucunda oluşturulan elektron-hol çiftlerinin organik kirliliklerin parçalanabilmesi için film yüzeyine göç etmesi belirler. Ancak yük taşıyıcıları, üretilen TiO_2 filmlerin yapısal özelliklerine bağlı olarak malzeme içindeki kusur yerlerine de tuzaklanabilirler. Bu durum elektron-hol çiftlerinin yeniden birleşme şansını arttırarak fotokatalitik etkinin azalmasına neden olur. Sonuç olarak, TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktivitesi; stokiyometri, kristallik derecesi ve kristal boyutuyla belirlenen yüzey alanı ve kusur durumlarının sayısı da dahil olmak üzere film kalınlığı, kristal yapı, kristal kusurları, örgü gerilmesi, sodyum kirliliği, yüzey hidroksilasyonu, parçacık boyutu, optik ve elektronik özellikler gibi çeşitli faktörlere güçlü

bir şekilde bağlıdır (Eufinger vd., 2008). Bu nedenle fotokatalitik ve diğer teknolojik uygulamalarda kullanılacak olan TiO_2 filmlerinin yapısal, yüzey ve optik özelliklerinin uygun analiz teknikleri kullanılarak ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ve özelliklerinin aydınlatılması fotokatalitik aktivitenin arttırılması açısından oldukça önemlidir. Bu bölümde TiO_2 filmlerinin yapısal, optik, yüzey ve fotokatalitik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan analiz teknikleri hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

3.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği

Kimyasal püskürtme tekniği, üretilecek malzemeye göre hazırlanan metal tuz çözeltisinin sıcak alttaşlar üzerine püskürtülmesi esasına dayanır. Şekil 3.1' de yöntemin en basit şematik gösterimi verilmektedir. Bu teknikte püskürtme başlığından çıkan damlacıklar alttaş yüzeyine çarparlar, disk şeklindeki yapıda yayılırlar ve sonrasında termal ayrışmaya uğrarlar. Diskin şekli ve boyutu; damlacıkların momentumuna, hacmine ve alttaş sıcaklığına bağlıdır. Damlacıkların ayrışması için gerekli termal enerji sıcak alttaşlardan sağlanır ve birkaç aşamalı büyümeden sonra metal-oksit veya metal-sülfür elementlerinin birleşmesi ile sürekli bir ince film oluşur. Ancak buhar fazındaki uçucu yan ürünler ve fazla çözücü bir egzoz sistemi kullanılarak çöktürme işlemi sırasında boşaltılmalıdır (Chinnappa, 2009; Perednis ve Gauckler, 2004).



Şekil 3.1. Kimyasal püskürtme tekniğinin basit şematik gösterimi (Hamedani, 2008).

Chamberlin ve Skarman (Chamberlin and Skarman, 1966) tarafından 1966' da güneş hücreleri için CdS filmleri üzerine yapılan öncül çalışmalardan bu yana, yaklaşık elli yıldır kimyasal püskürtme tekniği ile ince filmlerin üretilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Kimyasal püskürtme tekniği; diğer pek çok film çöktürme tekniği ile kıyaslandığında, herhangi bir bileşimin film formunda üretiminin kolay olması, sistemin basitliği, yüksek kaliteli alttaşların/kimyasalların gerekmemesi ve özellikle donanım maliyetleri açısından ekonomikliği ile ön plana çıkmaktadır. Bu durum kimyasal püskürtme tekniğinin pek çok alanda kullanılmasına imkan sağlamıştır. Bu teknik; ince ve kalın filmlerin, seramik kaplamaların ve tozların üretilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca katmanlı yapıların üretilmesi yanında, cam endüstrisinde ve güneş hücresi gibi aygıt tasarımında da bu teknik tercih edilmektedir (Zeggar, 2016).

Kimyasal püskürtme tekniğinin bir takım avantajları vardır (Sabnis vd., 2013; Zeggar, 2016; Patil, 1999; Godbole vd., 2009; Perednis ve Gauckler, 2004):

- Püskürtme çözeltisine farklı elementlerin çözeltilerinin eklenmesi ile katkılı yarıiletken film üretiminin kolaylığı.
- Yüksek kaliteli hedefler ve/veya alttaşlar gerektirmemesi, farklı alttaşlar üzerine üretimin gerçekleştirilebilmesi ve vakuma ihtiyaç olmamasından dolayı tekniğin endüstriyel uygulamalar için kullanılabilmesi.
- Filmlerin çöktürme oranı ve kalınlığının püskürtme parametreleri değiştirilerek kontrol edilebilmesi.
- Rf manyetik sıçratma gibi yüksek güçlü yöntemlerin aksine, üretilen malzemelere zararlı olabilecek bölgesel aşırı ısınmanın olmaması.
- Alttaş malzemesi ve boyutu üzerinde neredeyse hiçbir kısıtlama olmaması.
- Üretimin tekrarlanabilir özelliği.
- Geniş yüzeylere film kaplama imkânı sağlaması,

Tipik bir püskürtme sistemi; püskürtme başlığı, öncül çözelti, alttaş ısıtıcısı ve sıcaklık kontrolöründen oluşur. Kimyasal püskürtme tekniğinde düzgün ve ince damlacıkların oluşturulması ve bu damlacıkların kontrollü termal ayrışması kaliteli film üretimi açısından oldukça önemlidir. Tipik olarak ticari cam püskürtücüler, ince film hazırlamak için çözelti püskürtmek amacı ile kullanılırlar. Ancak, bu tür başlıklar

mikrometre veya mikron altı boyutlarda damlacık üretilmesinde veya boyut dağılımının kontrol edilmesinde yetersiz kalırlar. Belirtilen bu tip sıkıntılar püskürtme başlığı konusunda yeni tekniklerin geliştirilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır (Sabnis vd., 2013). Günümüzde püskürtme işleminde genellikle hava üfleyici (sıvı, bir hava akışına maruz bırakılır), ultrasonik (ultrasonik frekanslar ince atomizasyon için gerekli olan kısa dalgaboylarını üretir) ve elektrostatik (sıvı, yüksek elektrik alanına maruz bırakılır) püskürtme başlıkları kullanılmaktadır. Püskürtme işleminde kullanılan başlıklara göre de hava üflemeli, ultrasonik ve elektrostatik kimyasal püskürtme tekniği olarak isimlendirmeler yapılır (Hamedani, 2008; Zeggar, 2016; Beckel vd., 2006).

Kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen filmlerin fiziksel, yapısal ve yüzey özelliklerini hava basıncı, çöktürme hızı, alttaş sıcaklığı, alttaş-püskürtme başlığı arası mesafe, üretimden sonra soğutma süresi gibi parametreler önemli derecede etkiler. Film özellikleri sadece bu parametrelere değil ayrıca kalınlık, yüzey durumları, morfoloji, anyon katyon oranı, püskürtülen çözelti miktarı, taşıyıcı gaz tipi, püskürtme başlığının çapı ve damlacık boyutu gibi parametrelere de bağlıdır (Patil, 1999).

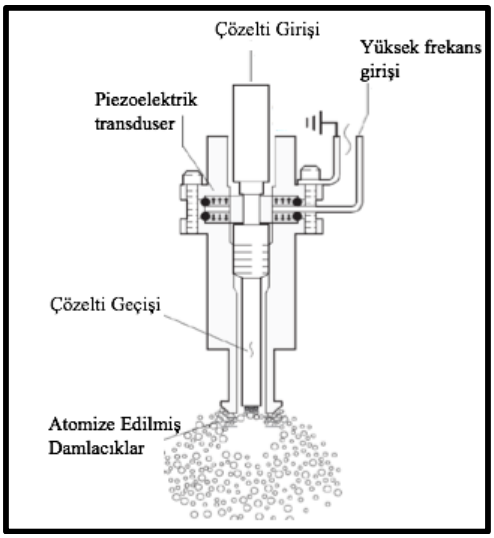
3.2.1. Kimyasal püskürtme tekniği ile film üretim mekanizması

Kimyasal püskürtme tekniği ile film oluşumu esnasında sıralı veya eşzamanlı olarak gerçekleşen çok sayıda süreç vardır. Bu süreçler öncül çözeltinin atomizasyonu, damlacık taşınımı ve buharlaştırma, alttaşa yayılma, öncül tuzun kurutulması ve ayrışma olarak sıralanabilir. Film kalitesini iyileştirmek için bu süreçleri anlamak önemlidir. Kimyasal püskürtme tekniğini kullanarak film üretimi öncül çözeltinin atomizasyonu, ortaya çıkan aerosolün taşınması ve öncül çözeltinin alttaş üzerinde ayrışması olmak üzere temelde üç ana aşamaya ayrılabilir (Zeggar, 2016).

3.2.1.1. Öncül çözeltinin atomizasyonu

Kimyasal püskürtme tekniğinde öncül çözeltinin atomizasyonu için püskürtme başlıkları kullanılır. Püskürtme başlığının temel atomizasyon sürecini anlamak kaliteli film üretimi açısından önemlidir. Özellikle hangi püskürtme başlığı tipinin hangi uygulama için kullanılacağını bilmek ve püskürtücünün performansının sıvı özelliklerine ve çalışma koşullarındaki farklılıklara nasıl bağlı olduğunu anlamak gerekir (Zeggar, 2016).

Kimyasal püskürtme tekniğinde hava üfleyici, ultrasonik ve elektrostatik püskürtme başlıkları sıklıkla kullanılan püskürtücülerdir. Düzgün dağılmış mikrometre veya mikron altı boyutlarında damlacıklar elde etmek için ultrasonik başlıklar oldukça faydalıdır. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinde kullanılan ultrasonik başlığın şematik gösterimi Şekil 3.2' de verilmektedir. Ultrasonik püskürtme başlığı, çok yüksek frekansta titreşen elektromekanik bir aygıta dayanır. Sadece düşük viskoziteye sahip akışkanlar titreşen yüzeyin üzerinden geçerek püskürtülebilir ve titreşim sıvının damlacıklarını küçük boyutlarda parçalar (Hamedani, 2008). Genellikle, öncül çözeltiler 0,1-40 MHz arasında değişen bir frekansta çalıştırılan bir ultrasonik başlık kullanılarak ultrasonik dalgalarla küçük damlacıklara dönüştürülür ve taşıyıcı gaz ile ısıtılmış alttaşa taşınırken bir aerosol oluşur. Damlacıklar alttaşa yaklaşırken çözücü buharlaşır. Bileşim alttaş üzerine yayılır ve katı filmlerin oluşumuna neden olan heterojen bir reaksiyon meydana gelir (Zeggar, 2016).



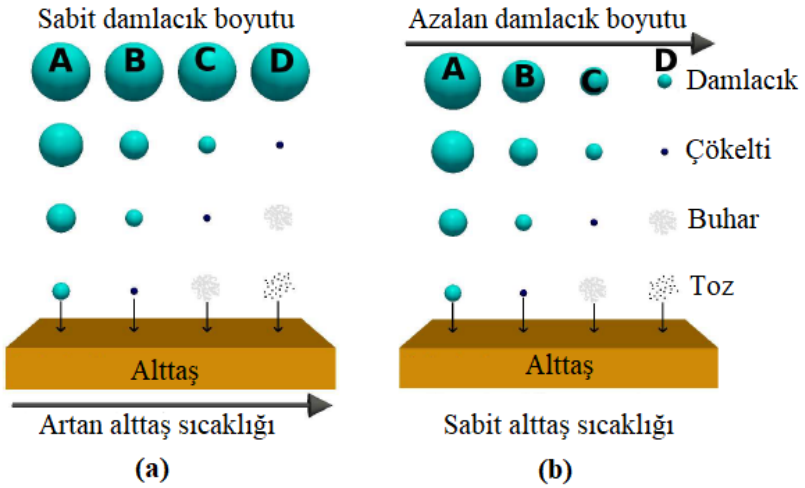
Şekil 3.2. Ultrasonik püskürtme başlığının şematik gösterimi (Hamedani, 2008)

3.2.1.2. Aerosolün taşınması

Damlacıklar püskürtme başlığından ayrıldıktan sonra püskürtücü tarafından belirlenen başlangıç hızı ile ortamdan geçerler. Mümkün olduğunca çok sayıda damlacığın yüzeye ulaşması aerosolün taşınması ile gerçekleşir. Taşıma esnasında damlacıkların toz veya tuz partikülleri oluşturmadan alttaşa gelmesi önemlidir. Ancak, damlacıklar ortam boyunca hareket ederken fiziksel ve kimyasal değişimlere uğrarlar. Damlacıklar ortamı geçerken yerçekimi, elektrik, termoforetik ve Stokes kuvveti olmak üzere dört kuvvetin etkisi altında kalırlar ve bu kuvvetler damlacıkların yolunu belirler. Yerçekimi kuvveti, damlacıkları aşağı çeken kuvvettir ve büyüklüğü hareketli damlacıkların kütlesine bağlıdır. Damlacık boyutları çok küçük olduğunda yerçekimi kuvveti çok küçük olacağı için damlacıkların alttaşa ulaşmaları bu kuvvetle sağlanamaz. Ancak, daha büyük damlacıklar için, yerçekimi kuvveti damlacıkların taşınmasında sürücü bir kuvvet olarak etkin rol oynar. Elektrik kuvveti, damlacık yörüngesini yöneten ek bir elektrik kaynağı içeren kimyasal püskürtme sistemlerinde oluşabilir. Elektrostatik kimyasal püskürtme başlığı, yüklü damlacıklar oluşturmak için sıvı-gaz ara yüzünde güçlü bir elektrik alan oluşturur ve elektrik kuvveti damlacıkları aşağı doğru hareket ettirir. Ayrıca ultrasonik püskürtme başlıkları kullanıldığında bir elektrik jeneratöründen faydalanıldığı için ve ultrasonik dalgalarla damlacık boyutları inceltildiği için aerosolün taşınmasında elektrik kuvveti baskındır. Ancak, hava üflemeli püskürtme başlığı kullanıldığında aerosolün taşınmasında elektriksel kuvvetin katkısı yoktur ve damlacık taşınımı yerçekimi kuvveti ve başlangıç hızı ile yönlendirilir (Filipovic vd., 2013). Bir damlacık üzerine etki eden elektrik kuvveti genellikle yerçekim kuvvetinden birkaç mertebe daha büyüktür (Perednis ve Gauckler, 2004). Stokes kuvveti ise, ortamdaki hava direnci nedeniyle damlacıkların maruz kaldığı sürtünme kuvvetidir. Bu kuvvet, damlacık ve hava molekülleri arasındaki sürtünmeden kaynaklanır ve damlacıkların alttaşa ulaşımını geciktirme etkisi yaratır. Stokes kuvveti parçacığın hızına ve boyutuna bağlıdır. Bu nedenle, yüksek bir hızda hareket eden büyük damlacıklar büyük Stokes kuvvetine maruz kalırlar. Termoforetik kuvvet geciktirici bir güçtür ve damlacıkların ısıtılmış alttaşa yaklaştıklarında hızlarının önemli ölçüde düşmesine ve sıcak bir yüzeye itilmelerine neden olur. Sıcaklıktaki değişim termoforetik kuvvetin kaynağıdır. Elektrostatik kimyasal püskürtme sistemleri için, elektriksel kuvvet genellikle termoforetik kuvvetten daha büyüktür (Zeggar, 2016; Filipovic vd., 2013; Perednis, 2003).

3.2.1.3. Öncül çözeltinin ayrışması

Kimyasal püskürtme tekniğinde çözelti damlacıklarının aerodinamiği filmlerin oluşumunu önemli derecede etkiler. Çözelti damlacıklarının film oluşturulacak alttaşa yaklaştıkları zaman tamamen buharlaştırılmış olmaları ideal taşınma olarak bilinir ve bu durum yüksek kaliteli filmlerin üretimine imkân sağlar (Zeggar, 2016). Öncül çözelti ısıtılmış ortam boyunca hareket ederken Şekil 3.3' te verildiği gibi çeşitli değişikliklere uğrar. Damlacık büyüklüğüne ve ortam sıcaklığına bağlı olarak damlacıkların alttaş yüzeyiyle etkileşebileceği dört farklı durum oluşabilir. Şekil 3.3.a' da damlacık boyutunun sabit tutularak alttaş sıcaklığının değişimiyle, Şekil 3.3.b' de ise alttaş sıcaklığının sabit olması halinde damlacık boyutunun değişimiyle damlacığın ayrışma mekanizmaları görülmektedir. Alttaş sıcaklığının artması ve damlacık boyutunun küçülmesi öncül çözeltinin ayrışmasında benzer etkiler yaratır. Şekil 3.3' te görülen A süreci, çözelti damlacıklarının boyutlarının büyük ve alttaş sıcaklığının küçük olduğu durumları göstermektedir. Belirtilen üretim şartlarında damlacığın çevresinden soğurduğu ısıl enerji alttaşa ulaşıncaya kadar buharlaşmasına yetmeyecektir. Damlacık alttaşta bir süre kaldıktan sonra kuru bir çökelti bırakarak tamamen buharlaşır. Ancak bu şartlarda filmi oluşturacak kimyasal reaksiyonlar oluşmaz. Ayrıca, damlacığın alttaş üzerinde belirli bir yere buharlaşması sonucu alttaş sıcaklığı düşer ve yüzeyde kusurların oluşumuna bağlı olarak yüzeyi pürüzlü ve kötü bir film oluşumu gerçekleşir. B sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A sürecindekine göre daha küçükken, alttaş sıcaklığı A sürecindekinden daha büyüktür. Bu şartlarda damlacık alttaşın üzerine sıçrar, buharlaşır ve ayrışmanın meydana geldiği kuru bir çökelti bırakır. Bu süreçte oluşan filmlerin yüzeyleri A sürecindekine göre daha kaliteli olsa da yine de boşluklar veya çatlaklar oluşabilir. C süreci ise iyi kalitede film üretmek için optimum koşulları göstermektedir. Bu süreçte damlacıklar sıcak alttaşa varmadan önce buhar haline geçerler. Böylece heterojen bir reaksiyon meydana gelir ve kolaylıkla yüzeye yapışırlar. Artık istenmeyen ürünler ise yüzeyden dışarıya buharlaşarak uzaklaşırlar. D süreci çok küçük zerreleri ve yüksek alttaş sıcaklıklarını kapsar. Bu süreçte damlacık püskürtme başlığının ucundan alttaşa varana kadar tamamen buharlaşarak tüm reaksiyonun bitmesine yol açar ve altttaş üzerinde film oluşumu gerçekleşmez. Bu süreçlerin içerisinde en ideal süreç C sürecidir ve yüksek bir biriktirme verimine ulaşmak için damlacıkların C sürecine maruz kalması gerekir (Siefert, 1984; Vigue ve Spitz, 1975; Zeggar, 2016; Filipovic vd., 2013; Hamedani, 2008).

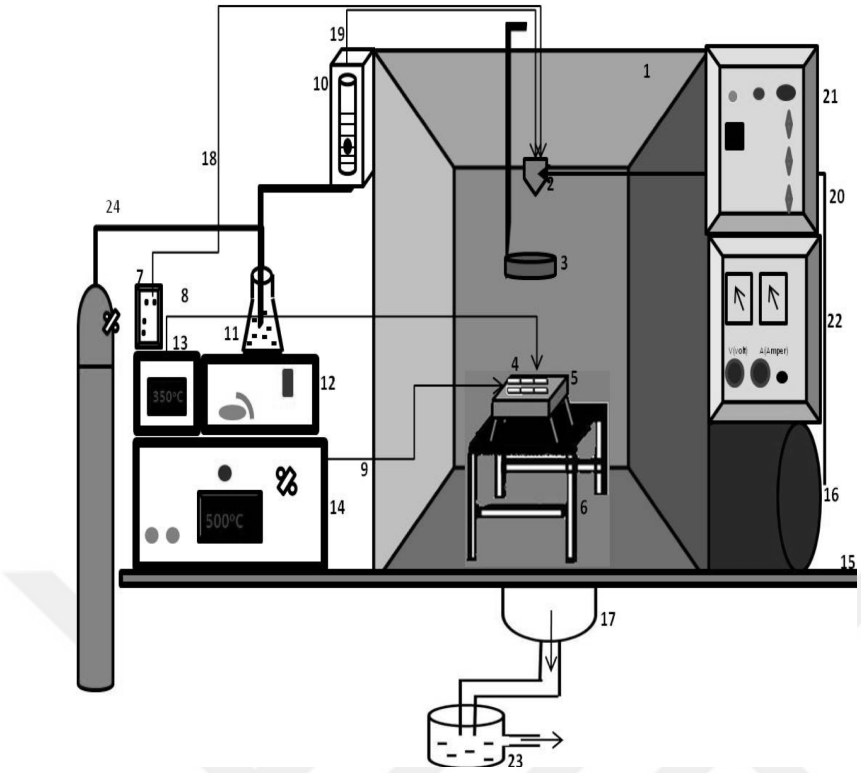


Şekil 3.3. Püskürtülen çözelti damlacıklarının a) artan alttaş sıcaklığı b) azalan damlacık boyutuna göre aerodinamiği (Filipovic vd., 2013).

3.3. TiO_2 Filmlerinin Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretimi

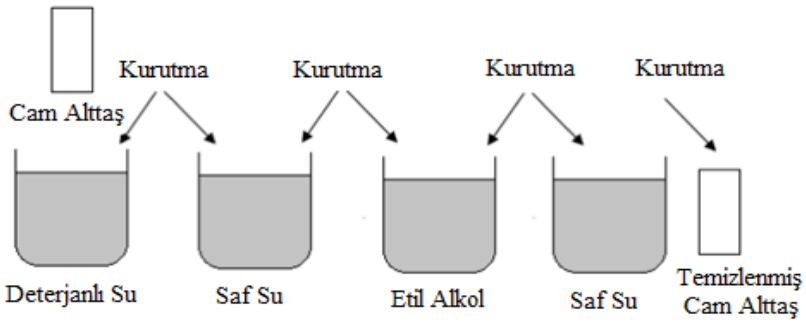
Bu çalışmada TiO_2 filmlerinin üretiminde şematik gösterimi Şekil 3.4' te verilen UKP tekniği kullanılmıştır. Bir osilatöre bağlanmış ultrasonik püskürtme başlığı içeren UKP tekniği, öncül çözeltinin ultrasonik dalgalar ile küçük parçalara ayrılmasından dolayı homojen ve kaliteli filmlerin üretilmesi açısından tercih edilmiştir.

UKP tekniğinde üretilen filmlerin kristalleşme dereceleri kullanılan alttaşların temiz olmasına ve yüzeylerinin düzgünlüğüne güçlü derecede bağlıdır. Bu çalışmada TiO_2 filmlerinin üretimi için alttaş olarak kullanılan mikroskop camlar (Objekttrager) üretimden önce 1x1 cm^2 boyutlarında kesilmiş ve Şekil 3.5' te verildiği gibi yıkama işlemine tabii tutulmuştur. Öncelikle cam alttaşlar, üzerlerindeki kir ve lekelerin temizlenmesi için ultrasonik banyoda 60 °C sıcaklıktaki deterjanlı suda 15 dk yıkanmış ve daha sonra kurutulmuştur. İkinci aşamada cam alttaşlar 60 °C sıcaklıktaki ultrasonik banyoda 15 dk saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Ardından 60 °C sıcaklıktaki ultrasonik banyoda 15 dk etil alkol ile yıkanan ve kurutulan cam alttaşlar, son aşamada 60 °C sıcaklıktaki ultrasonik banyoda 15 dk saf su ile yıkanıp kurutularak film üretimlerine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.4. Ultrasonik kimyasal püskürtme sisteminin şematik gösterimi.

Bu gösterimde, (1) püskürtme odacığı, (2) ultrasonik püskürtme başlığı, (3) hareketli tava, (4) cam alttaşlar, (5) gömme rezistanslı bronz blok, (6) hareketli taban, (7) osilatör, (8) 1. termoçift, (9) 2. termoçift, (10) akış hızı ölçer, (11) çözelti kabı, (12) ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, (13) yüzey sıcaklık göstergesi, (14) gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (15) masa, (16) azot tüpü, (17) fan, (18) osilatör kablosu, (19) çözelti akış hortumu, (20) hava hortumu, (21) ac ampermetre, (22) ac voltmetre, (23) içerisi bir miktar su dolu kap ve (24) hava tüpüdür.

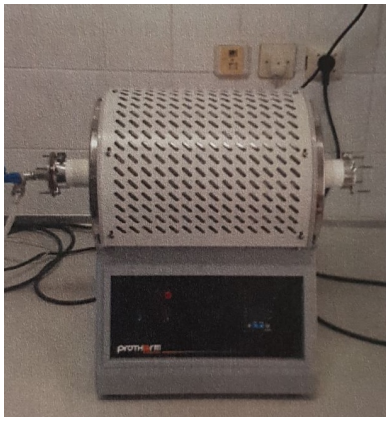


Şekil 3.5. Cam alttaşların temizlenme işlemi.

Bölüm 2' de belirtildiği gibi, TiO_2 filmleri üzerine yaptığımız araştırmalara göre, bu filmleri üretmek için genellikle TiAcAc ve titanyum isopropoksit kimyasalları kullanılmıştır. Belirtilen Ti kaynaklarıyla kaliteli polikristal TiO_2 filmlerini üretebilmek için alttaş sıcaklığının 400 °C' den daha yüksek olması gerektiği ve/veya genellikle 500-900 °C sıcaklıklarında tavlama işlemi yapılarak kristalleşme seviyeleri yüksek anatas, anatas-rutil veya rutil fazlı polikristal TiO_2 filmlerinin üretilebildiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada alttaş sıcaklığını ve tavlama sıcaklığını düşürmek amacı ile UKP tekniği ile film üretiminde Ti kaynağı olarak daha az kullanılmış $TiCl_4$ tercih edilmiştir. 0,3 M ve 200 ml' lik $TiCl_4$ başlangıç püskürtme çözeltisi çözücü olarak etil alkol kullanılarak hazırlanmıştır ve püskürtme işleminden önce ~3 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

TiO_2 filmlerinin üretiminde alttaş sıcaklığını sağlamak için 5 kW gücünde elektrik ısıtıcısı kullanılmıştır. Cam alttaşlara ısı transferini sağlayan gömme rezistanslı bronz blok 15x15x2 cm^3 ebadındadır. Alttaş olarak kullanılan payreks camların yüzey sıcaklığı demir-konstantan termoçift ile ölçülmüştür. Cam alttaşlar ile termoçift arasındaki ısıl temas indiyum ile sağlanmıştır. Ultrasonik püskürtme başlığının titreşim frekansı 100 kHz ve ortalama damlacık boyutu 20 μm' dir. Taşıyıcı gaz olarak hava (1 bar) kullanılmıştır. Cam alttaşlar ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe ~30 cm olarak ayarlanmıştır. Çözelti akış hızı infüzyon pompası ile kontrol edilmiştir. 200 ml' lik toplam püskürtme çözeltisi, 5ml/dk akış hızında ~40 dk süreyle 400±5 °C alttaş sıcaklığındaki mikroskop camları üzerine püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi bittikten sonra elde edilen filmler püskürtme odasında 10-15 saat soğumaya bırakılmıştır.

TiO_2 filmleri üretildikten sonra 3 farklı gaz ortamında (oksijen, argon ve azot) tavlanmak üzere hazırlanmıştır. Tavlama işlemi fotoğrafı Şekil 3.6.' da verilen Protherm marka tüp fırında 550 °C sıcaklıkta 3 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. TiO_2 filmlerinin ısıl işlem parametreleri ve üretilen filmlerin kodları Çizelge 3.1' de verilmektedir.



Şekil 3.6. TiO_2 filmlerinin tavlama işleminde kullanılan Protherm marka tüp fırın.

Çizelge 3.1. TiO_2 filmlerinin ısıl işlem parametreleri ve kodları

Tavlama Sıcaklığı-Süresi	**Tavlama Ortamı**	**Gazların Akış Hızı (Bar)**	**Film Kodu**
-	-		TiO_2
550 °C - 3 Saat	Oksijen	2,5	TiO_2-O
550 °C - 3 Saat	Argon	2,5	TiO_2-Ar
550 °C - 3 Saat	Azot	2,5	TiO_2-N

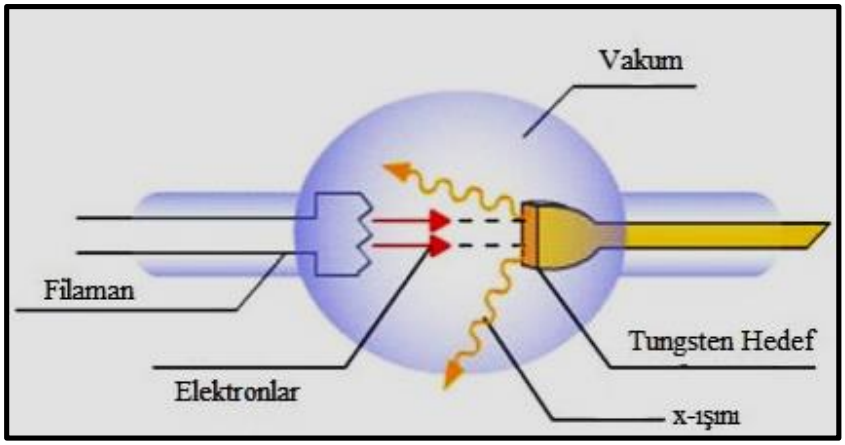
3.4. TiO_2 Filmlerinin Analizinde Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

3.4.1. X-ışını kırınımı tekniği

X-ışını kırınımı (XRD); kristal örgü sabitleri, örgü geometrisi, bilinmeyen malzemelerin tanımlanması, tek kristallerin yönelimi, polikristallerin tercihli yönelimi, kusurlar ve gerilmeler dahil olmak üzere katıların kristal yapısı ile ilgili özellikleri aydınlatmak için uzun süredir kullanılan önemli bir analiz tekniğidir. XRD tekniğinin ince filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılması, tekniğin tahribatsız olmasından ve ayrıntılı numune hazırlama veya alttaştan film çıkarılmasına gerek olmamasından kaynaklanır (Ohring, 1992).

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Ancak bu tarihte sahip olduğu özellikler bilinmediği için bu elektromanyetik dalgalar "X-ışınları" olarak isimlendirilmiştir (Cullity, 1978). X-ışınları dalgaboyları 0,1-100 Å arasında değişen ve elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınlar arasında yer alan yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 kat daha büyüktür ve dalgaboyları atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir mertebededir. Bu durum X-ışınlarının kristal yapı analizinde kullanılmasına imkân sağlar. Ancak kristal yapı analizinde kullanılacak X-ışınlarının dalgaboylarının 1-2,5 Å aralığında olması gerekir (Arslan, 2010; Durlu, 1996).

X-ışınları yüksek hızlı yüklü parçacıkların (elektronların) aniden yavaşlatılması sonucu oluşur. X-ışınlarını elde etmek için Şekil 3.7' de görülen X- ışını tüpü kullanılır. X-ışını tüpü vakumlanmış bir cam tüp içerisinde katot ve anot olarak isimlendirilen iki elektrottan oluşur. Katot, ısıtıldığında elektronlar salan genellikle tungstenden yapılmış bir filaman içerir. X-ışınları metal hedef (anot) ile katot arasına uygulanan hızlandırma geriliminin (V_H) değerine bağlı olarak sürekli ve karakteristik X-ışınları olarak üretilebilir. Sürekli X-ışınlarının oluşumunun fiziksel temeli, "ivmeli hareket eden yüklü parçacıklar ışıma yapar" ilkesine dayanır. Şekil 3.7' de görüldüğü gibi, flaman ısıtıldığında yayılan elektronlar V_H geriliminin etkisi ile hızlandırılarak metal hedefin çekirdeği ile olan elektrostatik etkileşmeleri sonucu aniden yavaşlarlar ve enerjilerinin bir kısmını sürekli X-ışınlarının oluşumuna harcarlar. Ancak, uygulanan hızlandırma gerilimi hedef metale özgü kritik bir gerilim değerine ulaşırsa karakteristik X-ışınları oluşur. Bu durumda yüksek enerjili bir elektron hedef metalin iç kabuklarından bir elektron söker ve kopan elektronun yerini dış kabuklardaki bir elektron doldurduğunda, bu elektron geçişinden kaynaklanan iki seviye arasındaki enerji farkı "karakteristik X-ışını" olarak yayınlanır (Skoog vd., 1998).



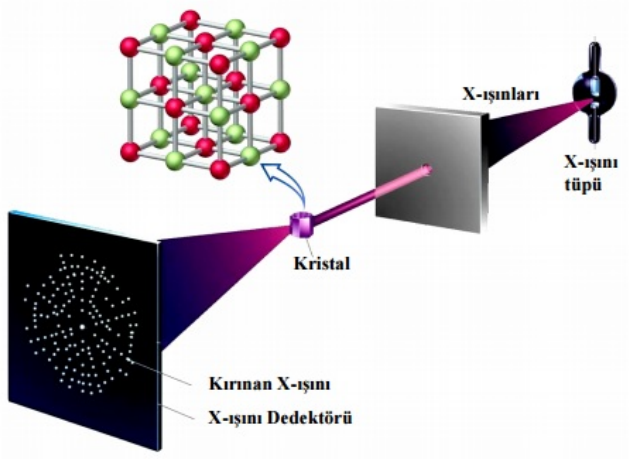
Şekil 3.7. X-ışını üretim tüpünün şematik gösterimi (Kızılbulut, 2014).

Max Von Laue 1912 yılında, X-ışınlarının öngörülen dalgaboylarının kristallerde iki komşu atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabilir mertebede olduğunu ve kristal düzlemlerinin üç boyutlu kırınım ağı gibi davranarak X-ışınlarını kırınıma uğratmak için kullanılabileceğini öne sürmüştür. Laue' nun hipotezleri ilk defa bakır sülfat kristali üzerinde denenmiş ve bu deneyin sonucunda kristal yapıların periyodikliğe sahip oldukları gösterilmiştir (Cullity, 1978). Bir kristalden kırınım olayının açıklanması ise W. L. Bragg tarafından yapılmıştır. X-ışını kırınım olayının gerçekleşebilmesi için kristalde farklı düzlemlerden saçılan dalgaların yapıcı girişime uğraması gerekir. W. L. Bragg, örgü noktalarından saçılan X-ışınlarının yapıcı girişim oluşturabilme koşulunu veren Bragg yasasını (Kittel, 1996);

$$n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta \tag{3.1}$$

şeklinde elde etmiştir. Burada n; yansıma mertebesini veren bir tamsayı, λ; gönderilen X-ışınının dalgaboyu, d_{hkl}; düzlemler arası mesafe ve θ; Bragg açısıdır. Saçılan X-ışınlarının yapıcı girişim yaparak birbirlerini güçlendirmesi durumunda kırınım olayı gerçekleşir ve Bragg koşulu sağlanır (Cullity, 1978). Kırınım olayının ispatlanması, XRD tekniğinin kristal yapı tayininde kullanılmasına imkan sağlamıştır. Bu teknik fizik, kimya gibi temel bilimlerin dışında pek çok mühendislik alanında da malzemelerin yapısal özelliklerinin analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Özyetis, 2005).

XRD tekniğinde esas olan XRD desenlerinin elde edilmesidir. Şekil 3.8' de görüldüğü gibi, kristal üzerine bir X-ışını demeti gönderildiğinde, kristal düzlemleri X-ışınları için birer kırınım merkezi olarak davranırlar. Kırınıma uğrayan ışınlar bir fotoğraf plağı üzerine düşürüldüğünde kristale ait bir kırınım deseni elde edilir. Modern X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını (2θ) ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısının, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren bir kırınım deseni elde edilir. Polikristal malzemelerin incelenmesinde yaygın olarak kullanılan X-ışını kırınım tekniği, toz yöntemidir. Kırınım desenlerinden yararlanılarak malzemenin kristal yapısı ile ilgili önemli bilgilere ulaşılır (Cullity, 1978). Her kristalin kırınım deseni parmak izi özellik taşıdığı için sadece incelenen kristali tanımlar. XRD tekniği, analiz sırasında malzemeyi tahrip etmez ve çok az miktardaki malzemenin bile analizi yapılabilir. XRD tekniği kullanılarak malzemenin kristal yapısı, kristalleşme seviyesi veya fazın saflığı ve tek kristal veya polikristal olma durumu gibi yapısal özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca XRD deseninde görülen piklerin şiddetleri, yarı pik genişlikleri ve zemin (background) şiddeti malzemenin kristalleşme seviyesi hakkında fikir verir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip bir malzemenin XRD deseninde, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan pikler gözlenir. Spektrum üzerinde zemin şiddetinin yüksek olması düşük şiddete sahip pikleri görüntülenemeyecek hale getirir (Durlu, 1992). XRD tekniği kristaldeki doğrultuları, kristalin örgü sabitlerini ve polikristal malzemelerde tane boyutlarını da belirleme imkânı sağlar.



Şekil 3.8. X-ışını kırınım deseninin oluşumu (Köktaş, 2009).

İçerisinde atom dizilimlerinin özdeş olduğu tanelerden oluşan malzemelere polikristal malzeme adı verilir. Ancak, bu tip malzemelerde her tanede atomların dizilim yönleri birbirinden farklıdır. Bu yüzden taneleri birbirinden ayıran tane sınırlarında atomların yerleşimleri düzgün değildir. Yüzeysel kusurlar olarak davranan tane sınırları tanelerin boyutlarına doğrudan bağlıdır. Örneğin, tane boyutunun küçülmesi tane sayısının ve dolayısıyla tane sınırlarının artmasına sebep olur. Bu durum malzemenin elektrik, optik ve yapısal özelliklerini önemli ölçüde etkilediği gibi malzemenin sertliğinin ve dayanımının da artmasına neden olur (Askeland, 1998; Onaran, 2000). Ayrıca tane boyutunun küçülmesi XRD desenindeki piklerde genişlemeye de sebep olur. Tane boyutu, Scherrer bağıntısı (Cullity,1978) olarak bilinen,

$$D = \frac{0{,}94\lambda}{\beta cos\theta} \tag{3.2}$$

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

Bir kristalde deformasyona bağlı olarak mikro ve makro gerilmeler gibi kusurlar oluşabilir. Mikro gerilmeler kristal yapıda gerilme veya sıkışmalardan kaynaklanır ve XRD desenlerinde piklerin genişlemesi şeklinde varlığını gösterir. Örgü parametrelerinin değişimi sonucu oluşan makro gerilmeler ise XRD desenindeki piklerde kaymalara sebep olur. Piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin yapıda var olduğunun bir işaretidir (Joseph vd., 1999). Makro gerilme, $<e>$, ifadesi;

$$<e> = \frac{d-d_0}{d_0} \tag{3.3}$$

şeklindedir. Burada d ve d_0 sırası ile kristalde deformasyonun olduğu ve olmadığı durumlardaki düzlemler arası mesafeyi gösterir (Vigil vd., 2001). Kristaldeki deformasyona göre düzlemler arası uzaklıklarda artma veya azalma olur ve bu durumda makro gerilme değeri Eşitlik 3.3' e göre pozitif veya negatif olabilir.

3.4.2. Optik karakterizasyon teknikleri

Bu kısımda üretilen TiO_2 filmlerinin optik bant aralığı, kırılma indisi, sönüm katsayısı ve derin tuzak seviyeleri gibi özelliklerinin incelenmesinde ve film kalınlıklarının belirlenmesinde kullanılan UV-Vis spektrofotometri, spektroskopik elipsometri (SE) ve fotolüminesans spektrometri teknikleri hakkında bilgi verilecektir.

3.4.2.1. UV-Vis spektrofotometri tekniği

UV-Vis spektrofotometri tekniği; bir yarıiletken malzeme üzerine gelen fotonlar ile malzeme elektronlarının etkileşmesi sonucunda meydana gelen soğurma, geçirme ve yansıma gibi bazı optik olayların incelenmesinde ve geniş bant aralıklı yarıiletken malzemelerin optik bant aralığının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bir malzemenin optik özellikleri; malzemenin elektronik yapısı, atomik yapısı, bağlanma şekli, safsızlıklar ve kusurlara önemli derecede bağlıdır (Ohring, 1992).

Bir malzeme üzerine gelen fotonların malzemenin elektriksel yükleriyle etkileşmesi sonucunda enerjilerinin kaybolması olayına "soğurma" denir. Malzemede farklı uyarılmaların veya geçişlerin meydana gelmesinin kaynağı fotonların enerjisinde meydana gelen bu değişimlerdir. Soğurma olayı fotonun frekansının malzemedeki elektronların geçiş frekansıyla rezonansa gelmesi halinde gerçekleşir. Valans bandındaki elektronlar, serbest taşıyıcılar ya da safsızlıklar/kusurlar tarafından fotonların soğurulması yarıiletken malzemelerin temel optik özelliklerinin incelenmesinde büyük önem taşır. İdeal bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklıkta valans bandı tamamen doludur. Ancak malzeme üzerine gelen fotonların valans bandındaki elektronlar tarafından soğurulması ile yeterli enerji temin edildiğinde, yarıiletkendeki bu denge durumu bozulur ve valans bandındaki elektronlar yüksek enerjili bir seviyeye geçme eğilimi sergilerler. Ancak fotonun enerjisi geçiş için yeterli değilse ışık malzeme tarafından geçirilir (Fox, 2001; Aydoğan, 2015).

Bir optik ortam tarafından ışığın soğurulması, soğurma katsayısı (α) ile nicelleştirilir. Soğurma katsayısı, malzemenin birim uzunluğunda soğrulan enerjinin bir ölçüsüdür (Fox, 2001) ve elektromanyetik dalganın dalgaboyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin optik bant aralığına bağlı olarak değişir (Nadeem ve Ahmed,

2000). Soğurma katsayısı α olan d kalınlıklı bir malzeme üzerine I_0 şiddetli bir ışık gönderildiğinde, malzemeden geçen ışığın şiddeti (I), $I=I_0e^{-\alpha d}$ olarak bilinen Beer-Lambert yasası gereği azalır (Smith, 1990).

Yarıiletkenlerde genellikle temel soğurma dışında eksitonlar, serbest taşıyıcılar veya katkı atomları tarafından soğurma olaylarının gerçekleşmesiyle elektronik geçişler meydana gelir. Bir yarıiletkende ışık-madde etkileşimi sonucunda meydana gelebilecek soğurma olaylarını ise gelen fotonların enerjisi ile yarıiletkenin optik bant aralığı arasındaki ilişki belirler. Temel soğurma olayı, yarıiletken üzerine gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin bant aralığına eşit veya daha büyük olması durumunda gerçekleşir. Bu şart sağlandığında, valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurarak iletim bandına geçer ve böylece bir elektron-hol çifti oluşur (Kılıç, 2006). Banttan banda olan bu geçişler temel soğurma kenarına yol açar ve soğurma spektrumunda soğurma değerlerinde hızlı bir artış olan temel soğurma bölgesi şeklinde etkisini gösterir (Natsume ve Sakata, 2000). Temel soğurma bölgesi geniş bant aralıklı bir yarıiletken malzemenin optik bant aralığını belirleme imkânı sağladığı gibi bant kenarlarının düzgünlüğü hakkında da bilgi verir (Pankove, 1971). Bant aralığının hemen altında enerjiye sahip fotonlar malzeme üzerine gönderildiğinde ise, bu fotonların malzemeden geçmesi beklenirken soğurma spektrumlarında soğurmanın gerçekleştiği gözlenebilir. Bu durum soğrulan bir fotonun bağlı bir elektron ile hol çifti (eksiton) oluşturmasından kaynaklanır. Eksitonlar tarafından soğurulma olayının gerçekleşebilmesi için, fotonun enerjisi hv ve eksitonun bağlanma enerjisi E_{eks} olmak üzere; $hv \geq E_g – E_{eks}$ şartının sağlanması gerekir (Kittel, 1996). Fotonun enerjisinin yarıiletkenin bant aralığından küçük ($hv<E_g$) olması durumunda ise serbest taşıyıcılar tarafından soğurma olayı gerçekleşir. Bu durumda malzemeye gelen bir foton bir serbest taşıyıcıya kinetik enerji vererek taşıyıcının aynı bant içinde daha yüksek bir enerji seviyesine geçmesine neden olur. Yük taşıyıcısının ilk ve son halleri aynı bant içinde olmasına rağmen, böyle bir geçişte serbest taşıyıcıların momentumunda bir değişim olur. Momentumun korunumu, serbest taşıyıcıların fononlarla etkileşmesi veya iyonlaşmış safsızlıklardan saçılması ile sağlanır (Aydoğan, 2015). Katkılı yarıiletkenlerde katkı atomlarının cinsi ve miktarına göre enerji bant diyagramında donör ve akseptör enerji seviyeleri veya bantları oluşur. Bu yüzden, gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin bant aralığından küçük olduğunda, katkılı yarıiletkenlerde katkı atomları tarafından soğurma olayı da gerçekleşebilir. Bu durumda gelen foton katkılı yarıiletkenin tipine göre donör

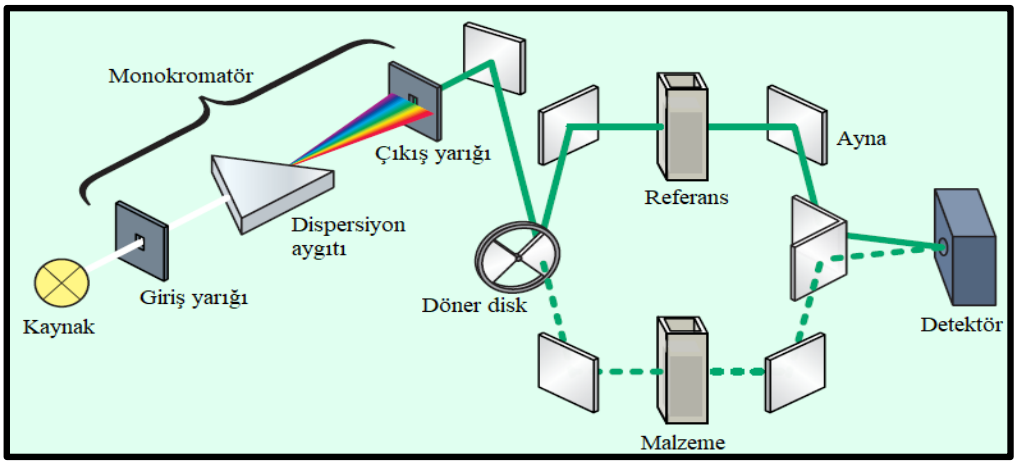
veya akseptör olarak davranan bir tuzak tarafından soğurulur. Bu soğurulma olayının neticesinde n-tipi yarıiletkende donör seviyesi-iletim bandı ve valans bandı-donör seviyesi arasında, p-tipi yarıiletkende ise valans bandı-akseptör seviyesi ve akseptör seviyesi-iletim bandı arasında geçişler gerçekleşir. Ayrıca safsızlık seviyeleri arasında geçişler de olabilir (Aydoğan, 2015; Akyüz, 2005).

Yarıiletkenler optik bant aralıklarına göre direkt ve indirekt bant aralıklı yarıiletkenler olarak iki gruba ayrılır. Her iki yarıiletkenin temel soğurma kenarında sırası ile direkt ve indirekt optik geçişler meydana gelir. Direkt bant aralıklı bir yarıiletkende gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin optik bant aralığına eşit ya da büyük olduğunda, valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve momentumunda bir değişiklik olmadan iletim bandına geçer. Ancak, indirekt bant aralıklı yarıiletkenlerde banttan banda geçişlerde momentum korunmaz ve geçişin gerçekleşebilmesi için bir fononun soğrulması veya salınması gerekir. İki geçiş arasındaki bu farklılık yarıiletkenlerin bant yapılarındaki farklılıklardan kaynaklanır. Direkt bant aralıklı bir yarıiletken malzemede iletim ve valans bandı ekstremumları enerji momentum uzayında aynı k değerinde iken, indirekt bant aralıklı bir yarıiletkende k değerleri farklıdır. Yarıiletken aygıt uygulamalarında genellikle direkt bant aralıklı yarıiletkenler tercih edilir ve ek olarak soğurma veya emisyon işlemlerini optimize eden belirli bir enerji değerine ihtiyaç duyulur. Bu enerji, yarıiletkenin optik bant aralığı değerine karşılık gelir. Bu yüzden teknolojik uygulamalarda kullanılacak yarıiletkenlerin optik bant aralığını belirlemek oldukça önemlidir (Ohring, 1992**;** Kittel, 1996; Smith, 1990). Geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin bant aralıklarının belirlenmesinde yaygın olarak "optik metot" kullanılır. Bu metot, yarıiletkenin soğurma katsayısı α ile foton enerjisi hv arasındaki ilişkiye dayanır:

$$\alpha hv \cong (hv - E_g)^n \tag{3.4}$$

Burada, E_g*;* optik bant aralığıdır ve n; izinli direkt ve indirekt geçişler için sırası ile 1/2 ve 2 değerlerini alan bir sabittir (Micheltti ve Mark, 1967). Optik metot ile indirekt bant aralığını bulmak için $(\alpha hv)^{1/2} \sim hv$ değişim grafiği çizilir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun enerji eksenini $(\alpha hv)^{1/2}=0$' da kestiği nokta, yarıiletken malzemenin indirekt optik bant aralığını verir (Nag, 1980; Paraguay vd., 1999).

Bir malzemenin geçirgenlik, absorbans veya yansıma değerlerini spektral olarak ölçmek için UV/Vis spektrofotometre cihazları kullanılır. Tipik bir spektrofotometrenin ana bileşenleri; geniş bir spektral aralık üreten bir ışık kaynağı, kaynağın geniş spektral aralığından belirli bir dalgaboyunu seçen bir dispersiyon aygıtı, mercekler veya aynalar gibi optik bileşenler ve detektörden oluşur. Işık kaynağı olarak genellikle UV bölge için döteryum lamba ve görünür bölge için tungsten lamba kullanılır. Dispersiyon aygıtları (genellikle prizmalar veya kırınım ağları) farklı dalgaboylarındaki ışınların farklı açılarda dağılmasına neden olur ve uygun bir çıkış yarığıyla birleştirildiğinde ışık kaynağından belirli bir dalgaboyunu seçmek için kullanılır. Işık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için ise genellikle düşük gürültülü ve yüksek hassasiyetli fotodiyot detektörler kullanılır. Spektrofotometrelerin çeşitli tasarımları ticari olarak mevcuttur. Bu tez çalışmasında kullanılan çift ışınlı tasarımın şematik gösterimi Şekil 3.9' da verilmiştir. Kaynaktan çıkan ışık, monokromatörü geçtikten sonra aynalar ve döner disk ile iki ışına ayrılarak referans ve malzeme üzerine gelir. Referans ve malzemeden geçen ışınlar ise diğer optik bileşenler aracılığıyla detektöre ulaşır. Detektör, gelen ışığı akıma çevirir ve akım ne kadar yüksekse, ışık şiddeti de o kadar yüksek olur. Her dalgaboyu için referans ve malzemeden geçen ışığın şiddeti sırası ile I_0 ve I olarak ölçülür. Daha sonra ölçüm verileri, bilgisayardaki yazılım ile $A=-log(I/I_0)$ ifadesi kullanılarak malzemenin absorbans (A) değerlerine spektral olarak dönüştürülür. Böylece malzemenin absorbans spektrumları elde edilir (Owen, 2000).



Şekil 3.9. Çift ışınlı UV-Vis spektrofotometre cihazının şematik gösterimi (Owen, 2000).

3.4.2.2. Spektroskopik elipsometri tekniği

Elipsometri tekniği, bir malzemeden geçen veya yansıyan ışığın kutuplanma durumundaki değişimi ölçerek incelenen optik sistem hakkında bilgi elde edinilmesini sağlayan tahribatsız bir optik tekniktir (Pascu and Dinescu, 2012; Mott ve Jones, 1936; Azzam ve Bashara, 1977). Elipsometri ismi optik sistem üzerine gönderilen kutuplanmış ışığın malzeme ile etkileştikten sonra eliptik hale gelmesine dayanır (Fujiwara, 2007). Bu teknik ile yarıiletken/metal kaplamaların veya katmanlı ince filmlerden oluşan sistemlerin kalınlıkları hassas olarak belirlenebildiği gibi, optik sabitleri (kırılma indisi, n ve sönüm katsayısı, k) ve dielektrik fonksiyonu gibi optik özellikleri hakkında da bilgi edinilebilir (Schroder, 2006). Elipsometri tekniğinin temel özellikleri Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Elipsometri tekniğinin temel özellikleri (Fujiwara, 2007).

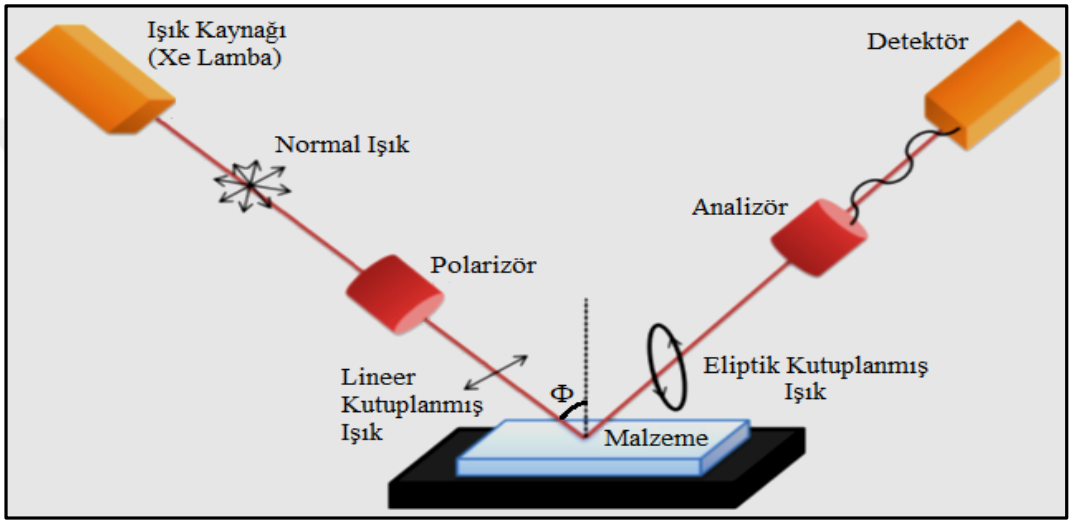
TEMEL ÖZELLİKLER	
Kaynak	Işık
Ölçüm Parametreleri	Ψ (Genlik oranı) Δ (Faz farkı)
Ölçüm Bölgesi	IR, Vis, UV
Edinilen Bilgi	Kalınlık, kırılma indisi, sönüm katsayısı vb.
Genel Kısıtlamalar	**i)** Malzemelerin yüzey pürüzlülüğü küçük olmalıdır. (Yüzey pürüzlülüğü gelen ışığın dalgaboyunun ~% 30' unu aşarsa, genellikle ölçüm hataları artar) **ii)** Ölçüm, eğik geliş açısında yapılmalıdır.
Avantajları	Yüksek kalınlık hassasiyeti (~0,1 Å) Tahribatsız ve hızlı ölçüm Geniş uygulama alanı
Dezavantajları	Veri analizinde optik modelin gerekliliği (dolaylı analiz) Veri analizinin karmaşıklığı Düşük çözünürlük (Spot boyutu: birkaç mm) Düşük soğurma katsayılarının analizinin zorluğu
UYGULAMA ALANLARI	
Malzeme Bilimi	Alttaşlar, yarıiletken ince filmler, katmanlı yapılar
Kimya	Polimer filmler, proteinler, DNA
Ekran (Görüntü)	İnce film transistörler, saydam iletken oksitler, organik LED
Optik Kaplama	Yansıma önleyici kaplama için yüksek ve düşük dielektrik sabitli yalıtkanlar
Veri Depolama	CD/DVD için faz değiştirme ortamı, manyeto-optik katmanlar

Elipsometri tekniği, günümüzde hala kullanılan elipsometri denklemlerini türeten Drude tarafından 1887' de geliştirilmiştir (Drude, 1887). Elipsometri kelimesi ise 1945' te Rothen tarafından kullanılmıştır (Rothen, 1945). 1970' lerin başlarına kadar çoğu elipsometre manuel çalıştırıldığı için ölçümlerde çok zaman harcanmıştır, ancak 1975' te Aspnes ve arkadaşı elipsometre ölçümlerinin tümüyle otomasyonunu yaparak hem ölçüm süresini hem de ölçüm hassasiyetini arttırmışlardır (Aspnes ve Studna, 1975). Gerçek zamanlı izleme için spektroskopik elipsometre cihazı 1984 yılında Muller ve Farmer tarafından ilk kez rapor edilmiştir (Muller ve Farmer, 1984). 1990' da ise günümüzde yaygın olarak kullanılan elipsometre cihazı geliştirilmiştir (Kim vd., 1990).

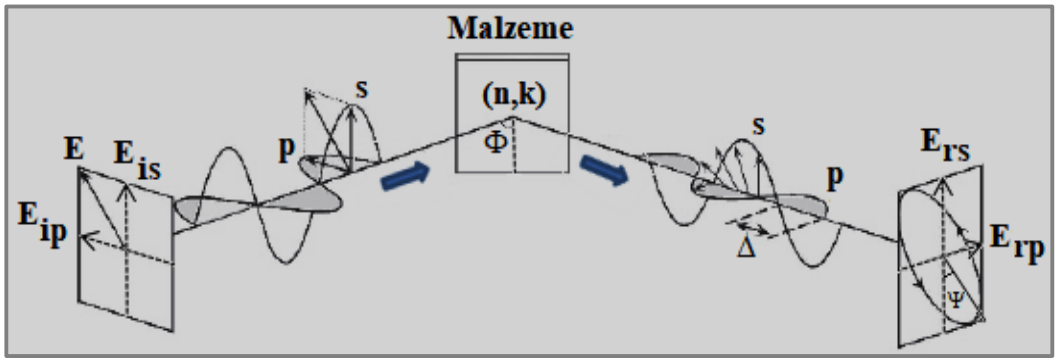
Malzeme yüzeyinden yansıyan (ya da geçen) lineer kutuplanmış ışığın kutuplanma durumundaki değişimin ölçülmesine dayanan elipsometri tekniğinin kullanıldığı cihazlara "elipsometre" adı verilir. Tipik bir elipsometre cihazının şematik gösterimi Şekil 3.10' da verilmektedir. Bu cihazlarda ışık kaynağından gelen normal ışık bir polarizör ile lineer kutuplanmış ışığa dönüştürülür ve eğik olarak malzeme üzerine gönderilir. Malzeme gelen lineer kutuplanmış ışığın kutuplanma durumunu değiştirerek yansıyan ışığı eliptik kutuplanmış ışık haline getirir. Eliptik kutuplanmış ışık bir analizörden geçerek detektöre ulaşır ve detektörlerden okunan veriler incelenen optik sistemin kalınlığı ve optik sabitleri hakkında bilgi edinilmesine imkân sağlar. Elipsometre cihazlarının tek dalgaboylu ve spektroskopik olmak üzere iki çeşidi vardır. Genellikle HeNe laser ışık kaynağının kullanıldığı tek dalgaboylu elipsometre cihazları ile incelenen optik sistemin kalınlığı hassas olarak belirlenebilir. Spektroskopik elipsometre (SE) cihazlarında ise bir monokromatör ile ksenon (Xe) lambadan gelen ışınlar dalgaboylarına ayrılarak geniş bir dalgaboyu aralığında spektroskopik ölçümler alınır. Spektroskopik elipsometre ile tek ve çok katmanlı yapıların kalınlıkları dışında malzemenin kırılma indisi ve sönüm katsayısı olarak bilinen optik sabitleri de spektral olarak belirlenebilir (Tompkins ve McGahan, 1999; Tompkins ve Irene, 2005; Seshan, 2002; Aspnes, 1993; Maracas ve Kuo,1996).

Spektroskopik elipsometre cihazı ile deneysel ölçüm sonuçlarına nasıl ulaşıldığını anlamak için Şekil 3.11' de verilen elipsometri tekniğinin temel prensibini bilmek gerekir. Şekil 3.11' de görüldüğü gibi, gelen ve yansıyan ışık gelme düzlemine paralel (p) ve dik (s) elektrik alan bileşenlerine sahiptir. Ancak, incelenen malzeme gelen ışığın elektrik alan bileşenlerinin genliklerinin ve fazlarının yansımadan sonra değişmesine neden olur.

Elipsometre cihazı ile ψ (Psi) ve Δ (Delta) olarak bilinen elipsometrik parametreler ölçülür ve bu parametreler elektromanyetik dalganın kutuplanma durumu hakkında bilgi içerir. ψ ve Δ sırası ile p ve s düzlemlerindeki elektrik alan bileşenleri arasındaki genlik oranını ve faz farkını ifade eder. Elipsometrik parametreler, malzemenin kalınlığı ve optik sabitlerine (n ve k) güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu durum, n ve k değerlerinin, Fresnel denklemleri kullanılarak ψ ve Δ değerlerinden belirlenmesine imkân sağlar (Fujiwara, 2007; Aydoğan, 2015).



Şekil 3.10. Spektroskopik elipsometre cihazının şematik gösterimi (Anonim, 2010)



Şekil 3.11. Elipsometri tekniğinin temel prensibi (Fujiwara, 2007).

Ψ ve Δ elipsometrik parametreleri ile kompleks yansıma katsayısı oranı (ρ) arasındaki ilişki;

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = tan\,\psi\, e^{i\Delta} = f\,(n_f\,, n_c, \phi, d, \lambda, k) \tag{3.5}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\tilde{R}_p$; gelme düzlemine paralel kutuplanmış kompleks yansıma katsayısını ve $\tilde{R}_s$; gelme düzlemine dik kutuplanmış kompleks yansıma katsayısını göstermektedir. Kompleks yansıma katsayısı oranı, ρ, filmin kırılma indisine (n_f), alttaş olarak kullanılan camın kırılma indisine (n_c), ışının gelme açısına (ϕ), film kalınlığına (d), ışının dalgaboyuna (λ) ve filmin sönüm kaysayısına (k) bağlı bir fonksiyondur (Legaya, vd., 2007; Fujiwara, 2007). ψ parametresi, $\tilde{R}_p$ ve $\tilde{R}_s$ kompleks yansıma katsayılarının genliklerinin oranı ile;

$$tan\,\psi = \frac{|\tilde{R}_p|}{|\tilde{R}_s|} \tag{3.6}$$

şeklinde ifade edilir. İkinci elipsometrik parametre olan Δ ise; $\tilde{R}_p$ ve $\tilde{R}_s$ arasındaki faz farkına bağlı olarak;

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \tag{3.7}$$

şeklindedir (Schroder, 2006; Fujiwara 2007). Elipsometrik parametrelerle Fresnel katsayıları arasında ilişki kurulabilir (Sampson ve Massoud, 1993). Elipsometre cihazı doğrudan elipsometrik parametreleri vermez ve elipsometre cihazında okunan $\tilde{R}_p$ ve $\tilde{R}_s$ değerlerinden Ψ ve Δ' ya geçiş yapılmasını sağlayan hesap teknikleri kullanılır (Azzam ve Bashara, 1977; Tompkins ve McGahan, 1999; Tompkins ve Irene, 2005; Schubert, 2004; Drude,1887). Böylece, elipsometri tekniği ile incelenen malzemenin özelliklerine dolaylı yoldan ulaşılır. Spektroskopik elipsometre cihazı ile deneysel olarak elde edilen Ψ ve Δ değerlerinden malzemenin optik sabitlerini ve kalınlığını belirlemek için, incelenen malzemenin n, k ve d gibi bilgilerini içeren uygun bir optik model kullanarak teorik Ψ ve Δ değerlerini elde etmek gerekir. Bu amaçla en çok kullanılan modeller arasında malzemenin geçirgen olduğu yani sönüm katsayısının sıfır olduğu bölgede kullanılan Cauchy modeli gelir. Bu modelde kullanılan Cauchy denklemi kırılma indisinin dalgaboyuna bağımlılığını verir:

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \tag{3.8}$$

Burada A_n, B_n ve C_n Cauchy parametreleri olarak bilinir. Ancak, spektrumda sönüm katsayısının sıfır olmadığı bölgeler bulunabileceği için Cauchy modeline ilave olarak sönüm katsayısını tanımlayan Urbach modelini de kullanmak önemlidir. Urbach denklemi,

$$k(\lambda) = A_k \, e^{B_k(E-E_b)} \tag{3.9}$$

olarak bilinir ve malzemenin soğurma özelliğinin az olduğu bölgede sönüm katsayısını dalgaboyunun fonksiyonu olarak ifade eder. Burada A_k ve B_k Urbach parametrelerini, E gönderilen ışığın enerjisini ve E_b ise malzemenin optik bant aralığını gösterir (Hu vd., 2002; Azzam ve Bashara, 1987; Khoshman ve Kardesch, 2005).

Spektroskopik elipsometre cihazı ile malzemenin kalınlığının ve optik sabitlerinin belirlenebilmesi için; öncelikle incelenen malzemeye bağlı olarak yüzeyine uygun gelme açısında ve dalgaboyu aralığında ışınlar gönderilir ve elipsometrik Ψ ve Δ değerleri spektral olarak ölçülür. İkinci aşamada gönderilen ışınların etkileşeceği optik yapı sisteme tanıtılır. Bunun için film üretiminde taban olarak kullanılan alttaşın n, k, ve d değerleri veri tabanından çağrılır ve alttaş üzerine çöktürülen filme uygun olarak seçilen Cauchy-Urbach modeli gibi bir dispersiyon modelinin parametrelerine değerler girilerek incelen filmin teorik Ψ ve Δ değerleri hesaplatılır. Sonraki aşamada ölçülen ve teorik olarak hesaplanan Ψ ve Δ değerleri arasında uyum sağlanıncaya kadar dispersiyon modelinin parametrelerinde uygun değişiklikler yapılır. Ölçülen değerler ve teorik model arasında en iyi uyum (fitleme) elde edildiğinde film kalınlığı, kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerine ulaşılır (Herzinger ve Johs 1996). Spektroskopik elipsometre cihazı ile filmin belirlenen değerlerinin doğruluğunun ve güvenirliliğinin ölçütü "ortalama kare hata (MSE)" değeri ile verilir. Teorik ve deneysel veriler arasında en iyi uyum sağlandığında MSE değeri oldukça küçük olur. Ancak; ölçüm hatalarından, uygun model seçilememesinden ve/veya optik modelin karışıklığından dolayı MSE değeri istenildiği gibi düşük değerde olmayabilir (Özer, 2012). Bu hatalar uygun şartlarda yeni ölçümler alınarak ve optik model değiştirilerek azaltılabilir. Ayrıca, incelenen filmler depolarizasyon etkisine sahipse, tam kutuplanmış ışık kısmen kutuplanmış ışığa dönüşür ve spektroskopik elipsometre

cihazında yansıyan ışığın tamamen kutuplanmış olduğu varsayıldığı için depolarizasyon etkisi ölçüm hatalarını artırır. Malzemenin yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanan saçılma olayları, gönderilen ışığın gelme açısının değişimi, monokromatörden kaynaklanan dalgaboyu değişimi, film kalınlığının homojen ve düzgün olmaması, alttaştan geri yansımalar gibi olaylar yansıyan ışığın kısmen kutuplanmış ışık haline gelmesine neden olur (Fujiwara, 2007). Böylece, film yapıları da elipsometri ölçümlerinde hassasiyet ve hatayı değiştirir.

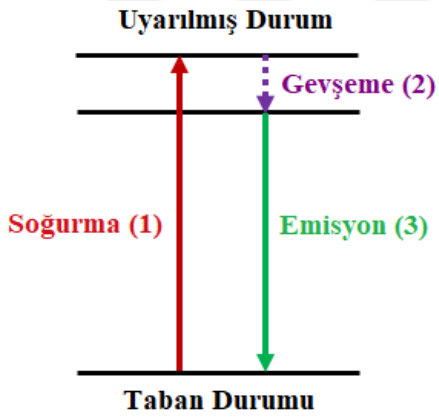
3.4.2.3. Fotolüminesans spektrometri tekniği

Fotolüminesans spektrometri tekniği malzemelerin optik özelliklerinin aydınlatılmasını sağlayan diğer bir analiz tekniğidir. Yarıiletken malzemelerde düşük yoğunluktaki safsızlıkları ve görünür derin kusurların oluşturduğu tuzak seviyelerini soğurma veya yansıma spektrumlarından belirlemek oldukça zordur. Ancak fotolüminesans spektroskopisi ile tuzakların varlığı kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca bu teknik hızlı olması; malzemeye zarar vermemesi, malzeme boyutu ve kalınlığında sınırlama getirmemesi gibi avantajları ile de optik analizlerde yaygın olarak tercih edilmektedir (Bebb ve Williams, 1972; Dean, 1982; Aydoğan, 2015).

Optik soğurma sürecinin tersi bir olay olan lüminesans, katı malzemelerde uyarılmış atomlar/elektronlar tarafından kendiliğinden ışık emisyonu sürecine verilen genel addır (Fox, 2001). Lüminesans olayı; arkeoloji, jeoloji, biyomedikal mühendisliği, kimya, fizik, kalite kontrol, endüstriyel uygulamalar gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılır (Mckeever, 1985). Latince' de "lümen" kelimesi "ışık" anlamına gelir ve lüminesans olayını gösteren lüminesans malzemeleri ise Yunanca' da "ışık taşıyıcı" anlamına gelen "fosforlar" olarak bilinirler. 17. yüzyılda İtalyan bilim adamı Casciarolo, barit ($BaSO_4$) taşını metal haline dönüştürmek için yaptığı çalışmaları esnasında tesadüfen malzemenin güneş ışığına maruz kaldıktan sonra karanlıkta parladığını (kırmızı ışık) keşfetmiştir. 1866' da Theodore Sidot, günümüzde katot ışın tüplerinde kullanılan fosforun prototipi olan çinko sülfit (ZnS) üretmeyi başarmıştır (Murthy ve Virk, 2014). Lüminesans sözcüğü ilk kez 1888' de Alman fizikçi Eilhardt Wiedemann tarafından kullanılmıştır (Wiedemann, 1888). Lüminesans olayı, George Stokes tarafından kuantum teorisinin ortaya çıkışından önce 19. yüzyılda geniş bir biçimde incelenmiştir. Stokes, lüminesans

olayında soğrulan fotonun frekansına göre düşük frekanslı bir fotonun yayınlandığını yani frekansta bir kayma olduğunu keşfetmiştir. Bu etki günümüzde "Stokes kayması" olarak bilinmektedir (Murthy ve Virk, 2014; Fox, 2001).

Bir atomda lüminesans sürecinin en basit gösterimi Şekil 3.12' de verilmiştir. İlk olarak bir atom bir fotonu soğurarak uyarılmış bir duruma sıçrar, sonra ara bir duruma geçerek rahatlar ve taban durumuna geri dönerken bir foton yayınlar. Bu süreçte yayınlanan fotonun enerjisi soğurulan fotonun enerjisinden daha küçük olduğu için Stokes kayması meydana gelir. Bu nedenle Stokes kaymasının büyüklüğü ortamdaki atomların enerji seviyeleri ile belirlenir (Fox, 2001).



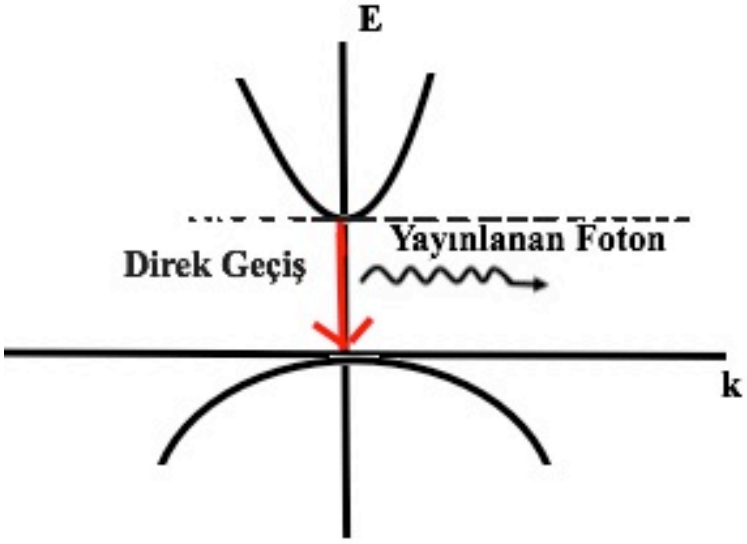
Şekil 3.12. Bir atomda lüminesans süreci (Fox, 2001).

Lüminesans temel olarak denge dışı bir olaydır ve elektron, hol veya her ikisini de yaratmak amacıyla malzemenin ışık, elektron demeti, akım enjeksiyonu gibi dış etkilerle uyarılması gerekir (Yu ve Cardona, 1996). Malzeme radyoaktif ışınlarla uyarılırsa radyolüminesans, elektrik enerjisi ile uyarılırsa elektrolüminesans, katot ışınlarıyla uyarılırsa katodolüminesans, ısı ile uyarılırsa termolüminesans ve fotonlarla uyarılıyorsa fotolüminesans olayı meydana gelir (Aydoğan, 2015).

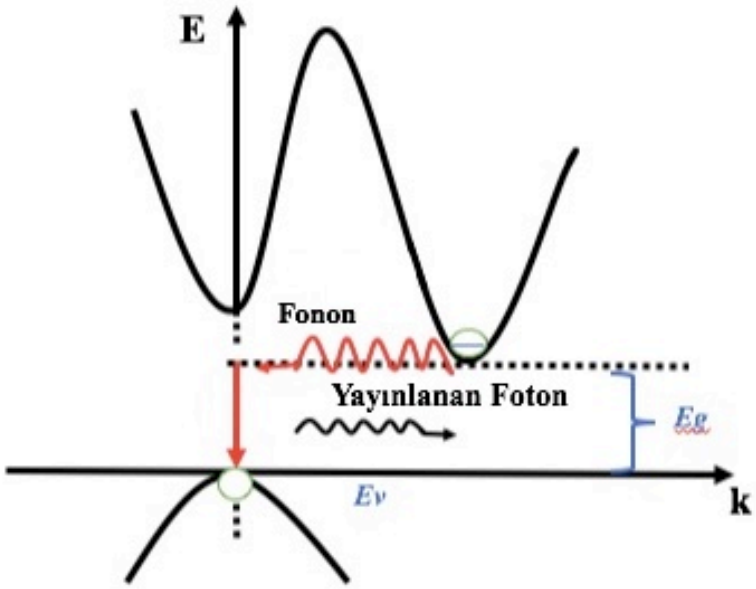
Fotolüminesans, bir yarıiletken malzeme üzerine uyarıcı kaynak olarak gönderilen bir fotonun soğurulması sonucu bir elektron-hol çiftinin oluşmasına ve ardından oluşan yük taşıyıcılarının yeniden birleşmesi ile bir fotonun yayınlanmasına dayanan bir optik süreçtir (Schroder, 2006). Fotolüminesans olayı, ışığın soğurulmasından sonra geçen emisyon süresine (τ_c) göre fluoresans ($\tau_c<10^{-8}$ s) ve fosforesans ($\tau_c> 10^{-8}$ s) olarak ikiye

ayrılır. Fluoresans emisyonu uyarıcı kaynak durdurulduğunda hemen sona ererken, fosforesansın uyarıcı etki kaldırıldıktan sonra bile bir süre devam ettiği görülür. Ayrıca, fluoresans sıcaklıktan bağımsızdır, ancak fosforesansın bozunumu sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlıdır (Murthy ve Virk, 2014).

Bir yarıiletkende fotolüminesans olayının gerçekleşebilmesi için malzeme üzerine gönderilen fotonun enerjisinin yarıiletkenin optik bant aralığından büyük olması gerekir. Bu şart sağlandığında, yarıiletkenin valans bandındaki bir elektronun bu fotonu soğurarak iletim bandına geçmesi ile bir elektron-hol çifti oluşur. İletim bandındaki elektron, fazlalık enerjisini 10^{-13} s kadar çok kısa bir süre içinde fononlara aktararak iletim bandının dibine gelir ve böylece "gevşeme olayı" gerçekleşir. Daha sonra denge durumuna ulaşmak için bu elektron-hol çifti arasında yeniden birleşme olayı gerçekleşirken bir foton yayınlanır. Bu ışımalı geçiş "fotolüminesans" olarak adlandırılır (Aydoğan, 2015; Fox, 2001; Gençyılmaz, 2013). Direkt ve indirekt optik bant aralığına sahip yarıiletkenler için fotolüminesans olayı Şekil 3.13' te verilmektedir. Şekil 3.13.a' da görülen direkt bant aralıklı bir yarıiletkende yeniden birleşme işlemi, iletim bandındaki yüksek enerjili elektronun denge hali için enerjisini foton olarak yayınlayarak direkt holle birleşmesi şeklinde gerçekleşir. Ancak, Şekil 3.13.b' de görüldüğü gibi, indirekt bant aralıklı bir yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde olmadığı için, bu işlem tıpkı soğurma olayında olduğu gibi, daha karmaşıktır. Bu yarıiletkenlerde elektron ve holün birleşmesi için fotonun yanında bir fononun da yayınlanması gerekir (Aydoğan, 2015).



(a)



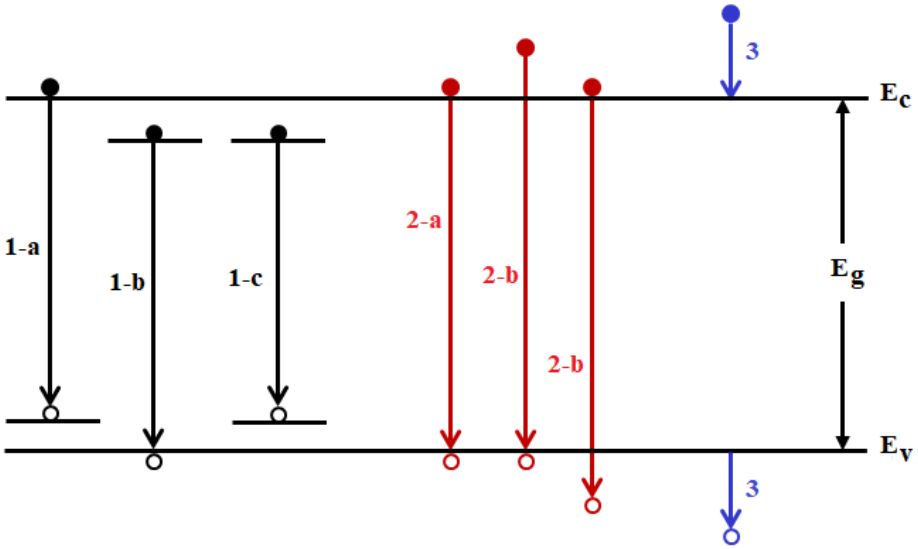
(b)

Şekil 3.13. (a) Direkt ve (b) indirekt optik bant aralığına sahip yarıiletkenler için fotolüminesans olayının şematik gösterimi (Aydoğan, 2015).

Yarıiletken malzemelerde fotolüminesans saf ve katkılı olma durumuna göre incelenir. Saf bir yarıiletkende fotolüminesans, banttan banda ve eksitonik birleşmeler sonucunda oluşabilir. İletim bandındaki bir elektronun valans bandındaki bir holle birleşmesi sonucu oluşan ışımalı geçiş banttan banda birleşmeler sonucu oluşan

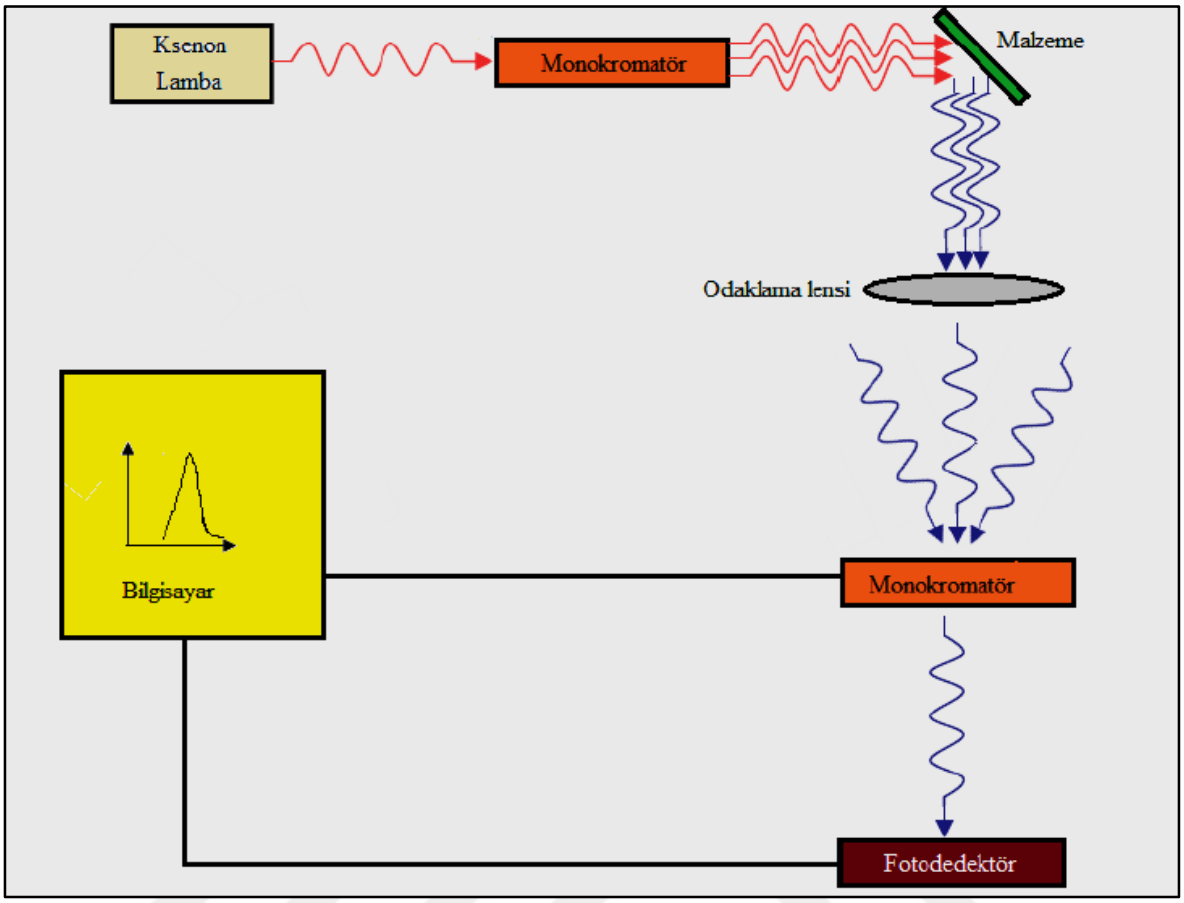
fotolüminesansı temsil eder. Bu lüminesans süreci nispeten yüksek sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) saf malzemelerde gözlenebilir, ancak düşük sıcaklıklarda eksiton lüminesansına dönüşebilir (Shionoya ve Yen, 1999; Garlick, 1949; Smith,1990). Saf bir kristalde bağlı elektron-hol çiftini temsil eden eksiton da fotolüminesans olayına katkı sağlar. Bir eksiton kristalde hareket ederken bir miktar enerji taşır ve elektron ile hol ışımalı bir geçiş üretmek üzere bir araya gelebilir. Bu durumda yayınlanan enerji banttan banda geçiş enerjisinden biraz küçüktür (Murthy ve Virk, 2014). Yarıiletkenlere bilinçli olarak yabancı maddelerin eklenmesi ile oluşturulan malzemelerde ise saf kristallerden farklı olarak meydana gelen geçişler farklı fotolüminesans olaylarının oluşmasına sebep olur. Bu kusurlar, lokalize veya lokalize olmamış halde olabilir. Katkı elementlerine rağmen iletim bandındaki serbest elektronlar ve valans bandındaki holler lüminesans emisyonlarına sebep olursa, bu kusurlara "lokalize olmamış kusurlar" adı verilir. Ancak, kusurlar birleşme merkezleri olarak davranırsa, lüminesansın uyarma ve emisyon süreci lokalize bir lüminesans merkezinde kısıtlanacağı için lokalize tip kusurlar tarafından fotolüminesans olayı gerçekleşir (Murthy ve Virk, 2014). Bir yarıiletkende fotolüminesansa sebep olan temel geçişler Şekil 3.14' te verilmektedir ve olası geçişler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Ivey, 1966):

1. Safsızlıklar veya kusurlardan (örgü boşlukları gibi) kaynaklanan geçişler.
   a) İletim bandından akseptör seviyesine geçişler
   b) Donör seviyesinden valans bandına geçişler
   c) Donör seviyesinden akseptör seviyesine geçişler
2. Bantlar arası geçişler.
   a) İletim bandından valans bandına geçişler (Optik bant aralığı enerjisine çok yakın has veya kenar emisyonuna sebep olur. Ancak ışımasız veya eksitonik geçişler de gözlenebilir).
   b) İletim bandının derinlerinden valans bandına veya iletim bandından valans bandının derinlerine olan geçişler (Enerjik veya sıcak taşıyıcılardan kaynaklanan yüksek enerji emisyonuna sebep olur. Sıcak taşıyıcılar, ısıl denge seviyelerinin üzerinde yüksek enerjili taşıyıcıları ifade eder).
3. Sıcak taşıyıcılardan kaynaklanan bant içi geçişler (Yavaşlama veya geciktirme emisyonuna sebep olurlar).



Şekil 3.14. Bir yarıiletkende fotolüminesansa sebep olan temel geçişler (Ivey, 1966).

Şekil 3.15' te tipik bir fotolüminesans spektrometre cihazının şematik gösterimi verilmektedir. Işık kaynağı olarak kullanılan ksenon lambadan çıkan ışınlar bir monokromatör ile dalgaboylarına ayrılır. Monokromatörden geçen tek dalgaboylu ışın uyarıcı kaynak olarak incelenecek malzeme üzerine gelir. Malzemenin ışık kaynağı ile uyarılması sonucu elektron-hol çifti oluşur ve bozulan denge durumuna geri dönerken saldığı elektromanyetik ışıma optik sistemler aracılığıyla salınım monokromatörüne ulaşır. Monokromatörden geçen fotonlar bilgisayara bağlı fotodetektör tarafından toplanarak enerjileri belirlenir. Detektöre gelen optik sinyal elektrik sinyaline çevrilir ve bilgisayar tarafından algılanır (Erdoğan, 2010; Dinç, 2007). Böylece ölçüm verisi olarak malzeme tarafından yayımlanan fotonların şiddetinin dalgaboyuna ya da foton enerjisine bağlı spektral değişimi elde edilir. Fotolüminesans spektrumundan faydalanarak da saf malzemelerin bant aralığı ve/veya kusurlar içeren malzemelerdeki tuzak seviyeleri belirlenebilir. Işımalı emisyon şiddeti, malzemedeki safsızlıkların yoğunluğuyla orantılıdır. Cihazın enerji çözünürlüğü çok yüksek olduğu için safsızlıkların tanımlaması hakkında kesin sonuçlar elde edilir (Schroder, 2006). Fotolüminesans spektrometri ölçümleri sıcaklığa karşı oldukça duyarlıdır ve ölçümler oda sıcaklığında yapılabildiği gibi kryostat sistemi kullanılarak düşük sıcaklıklarda da yapılabilir (Erdoğan, 2010; Çörekçi, 2008).



Şekil 3.15. Fotolüminesans spektrometre cihazının şematik diyagramı (Gençyılmaz, 2013).

3.4.3. Yüzey Karakterizasyon Teknikleri

Yarıiletken malzemelerin elektrik ve optik özellikleri ile yarıiletken aygıtların performans ve verimlilikleri üretilen malzemelerin yüzey özelliklerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu yüzden üretilen filmlerin uygun yüzey analiz teknikleri ile detaylı olarak incelenmesi bu malzemelerin potansiyel uygulama alanlarını belirlemek açısından önemlidir. Bu kısımda üretilen TiO_2 filmlerinin yüzey özelliklerinin incelenmesinde kullanılan taramalı elektron mikroskopi ve atomik kuvvet mikroskopi teknikleri hakkında bilgi verilecektir.

3.4.3.1. Taramalı elektron mikroskopi tekniği

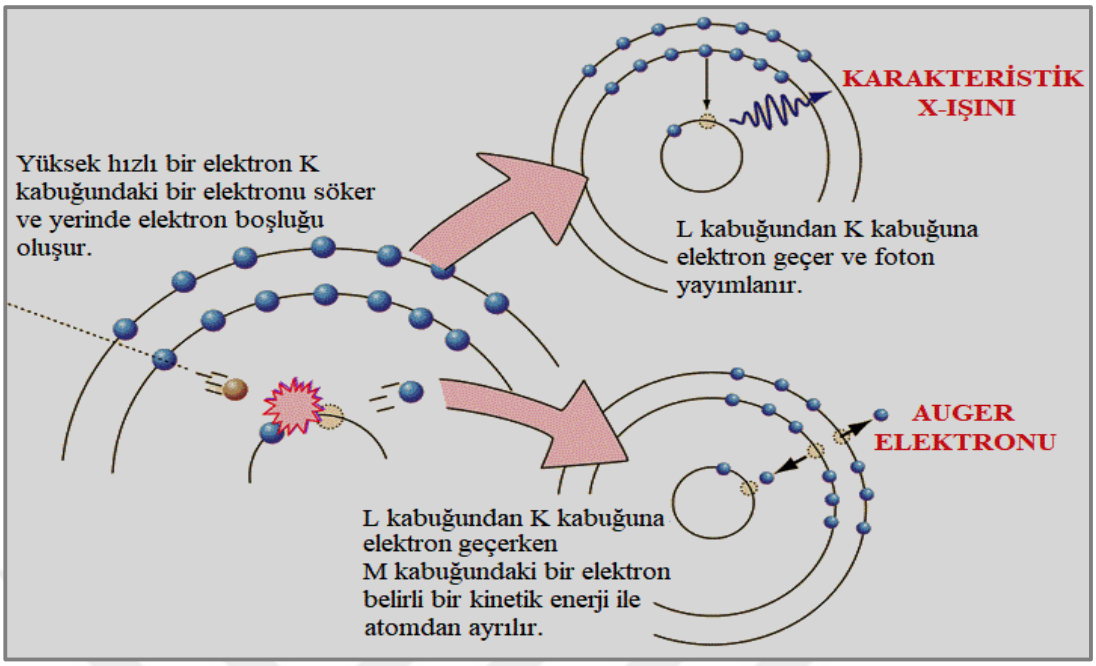
Elektron mikroskopi tekniği yüzeyin daha büyük görüntüsünü elde etmek ve çözünürlüğü arttırmak için ışık yerine elektron demetinin kullanıldığı bir tekniktir (Aydoğan, 2015). Bu teknik ile malzemenin topografisi (bir malzemenin yüzey özellikleri), morfolojisi (malzemeyi oluşturan parçacıkların şekli ve boyutu), bileşimi (element analiz) ve kristal yapısı (malzemede atomların dizilimi) hakkında bilgi edinilir (Voutou ve Stefanaki, 2008). Bu tekniği kullanan geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) iyi bilinen elektron mikroskopları olup; biyoloji, tıp ve malzeme bilimlerinde sıklıkla kullanılırlar.

Elektron mikroskopi tekniğinin temeli **i)** Busch' un 1926' da yüklü parçacıkların elektrik ve manyetik alanlardaki yörüngelerini incelemesi sonucunda bu tür alanların parçacık mercekleri gibi davranabileceğini göstermesi, **ii)** Fransız fizikçi de Broglie' nin, yüklü parçacıklara bir dalganın eşlik ettiği hipotezi ve **iii)** yüksek enerjili elektronların dalgaboyu atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir mertebede olduğu için, elektronların bir kristalin yüzeyindeki düzenli atom diziliminden kuvvetle kırınıma uğrayabilmesi olmak üzere üç önemli bulguya dayanır (Bogner vd., 2007; Oatley, 1982; Hawkes, 2004; Egerton, 2005). Ruska ve araştırma grubu, de Broglie denklemini kullanarak elektron dalgaboyunun optik mikroskopta kullanılan ışığın dalgaboyundan çok daha küçük (~10^5 kat) olduğunu bulmuşlardır. Böylece, elektron mikroskoplarının ışık aygıtlarından daha iyi bir çözünürlük vereceği kabul edilmiştir. Ruska ve Knoll tarafından yapılan çalışmalar 1931 yılında 16x büyütmeli ilk TEM mikroskobunun geliştirilmesi ile sonuçlanmıştır (Haguenau vd., 2003). TEM' in önemli bir kısıtlaması; numune çok ince yapılmadığı sürece, elektronların numuneden kuvvetle saçılmaları veya numuneden geçmelerinden ziyade soğurulmalarıdır. Bu kısıtlama, kalın malzemeleri inceleme yeteneğine sahip SEM mikroskobunun geliştirilmesini gerekli kılmıştır (Egerton, 2005). İlk SEM tasarımı Knoll tarafından 1935' te gerçekleştirilmiştir. Ancak, elektron demetini inceltmek için mercekler kullanmadığı için, çözünürlük sınırını numune üzerinde odaklanmış demetin çapı (100 mm) kadar elde edebilmiştir. 1938' de von Ardenne, günümüzde bilinen SEM' in altında yatan teorik ilkeleri ifade etmiştir. 1942' de Zworykin tarafından geliştirilen SEM' de elektron çoğaltıcı tüp kullanılmış ve ikincil elektronların topografik kontrast sağladığı gösterilmiştir. Ancak, TEM' de elde edilebilen performansa kıyasla hala düşük olarak kabul edilen 50 nm' lik bir

çözünürlüğe ulaşılmıştır (Bogner vd., 2007; Goldstein vd., 2003). 1948' de Oatley, 1956' da Smith, 1960' da Everhart ve Thornley tarafından sinyal büyütülmesi, tarama sisteminin geliştirilmesi ve yeni bir ikincil elektron detektörünün tasarımı gerçekleştirilmiştir. 1963' te Pease ve Nixon, bu iyileştirmelerin hepsini (SEM V, üç manyetik lens ve Everhart-Thornley detektörü) tek bir aygıtta birleştirerek, 1965' te ilk ticari SEM prototipini geliştirmişlerdir (Breton, 1999). Günümüzde kullanılan SEM' in temeli ise bu cihaza dayanmaktadır. Modern bir SEM, TEM kadar iyi olmasa da ışık mikroskobuna göre daha üstündür ve tipik olarak 1-10 nm arasında bir görüntü çözünürlüğü sağlar (Egerton, 2005).

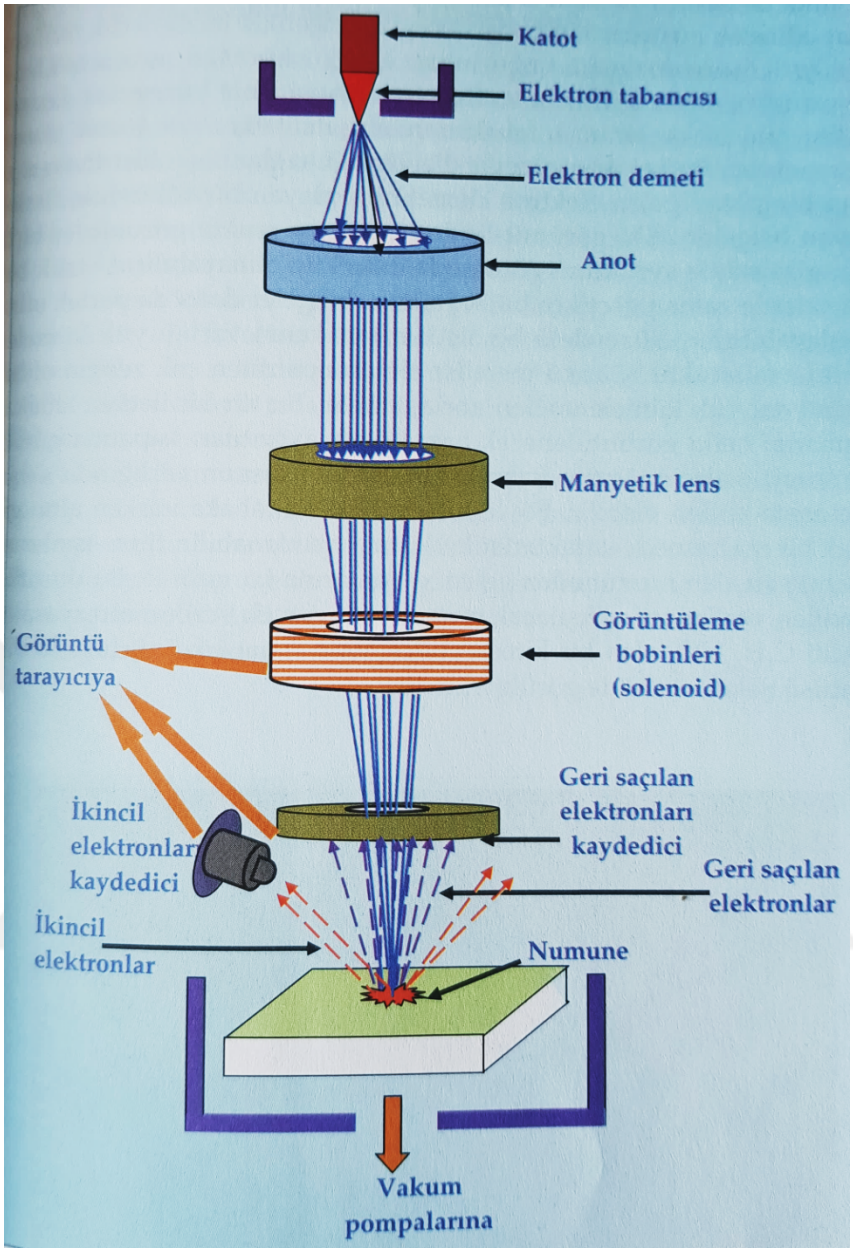
Bir elektron demeti bir numunedeki atomlarla etkileşime girdiğinde, gelen elektronlar elastik (esnek) ve inelastik (esnek olmayan) olmak üzere iki tür saçılmaya uğrayabilirler. Elastik saçılma, birincil (gelen) elektronun doğrultusunun saçılma sürecinde değişmesine rağmen enerjisinde herhangi bir kaybın olmadığı saçılmalardır. Bu tür saçılmalar, birincil elektron ile hem çekirdek hem de çevresindeki tüm elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerinden (yani elektrostatik yükleri içerir) kaynaklanır ve Rudherford saçılması olarak bilinir. Elastik saçılan elektronların bir kısmı yanal olarak hareket edebilirken, bazıları geri dönebilir. Elastik saçılmada ortalama serbest yol, saçıcı atomların atom numarasına bağlıdır ve atom numarası arttıkça ortalama serbest yol azalır. Birincil elektronlar ile numunedeki atomlar etkileştiğinde elastik saçılma sonucu "geri saçılan elektronlar" ve "X-ışınları" oluşabilir (Goodhew vd., 2001; Aydoğan, 2015). Geri saçılan elektronlar, numune etkileşim hacminden yansıyan veya geri saçılan yüksek enerjili elektronlardan oluşur. Geri saçılan elektronların oluşumu, numunedeki elementlerin atom numarasına bağlıdır ve atom numarası büyük olan elementlerden geri saçılan elektronların sayısı daha fazladır. Bu durum SEM ile oluşturulacak görüntüde yüksek atom numaralı elementlerin düşük atom numaralı elementlerden daha parlak görünmesini sağlar ve böylece atom numarasına bağlı olarak bir kontrast oluşturur. Ancak, geri saçılan elektronlar yüzeyin derin bölgelerinden (~ 300 nm) geldiği için, malzemenin yüksek çözünürlüklü bir görüntüsünün elde edilmesi zordur (Voutou ve Stefanaki, 2008). Elastik saçılma sonucu X-ışınlarının oluşumu Şekil 3.16' da verilmektedir. Malzeme yüzeyi yüksek enerjili elektron demeti ile bombardıman edildiğinde, malzemede bulunan elementlerin iç kabuklarından bir elektron koparılır ve kopan elektronun yerinde bir elektron boşluğu oluşur. Bu boşluk daha dış kabuklardaki bir elektron tarafından doldurulur ve iki seviye arasındaki enerji farkı karakteristik X-ışınları olarak salınır

(Goldstein vd., 2003). Bu ışınlar, SEM ile incelenen malzemede var olan elementlerin nitel veya nicel analizleri için kullanılır. Böylece, SEM cihazı ile malzemelerin yüzey görüntülerinde seçilen herhangi bir bölge için element analiz yapılabilir. Bu teknik "enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX)" olarak bilinir. SEM cihazına eklenen X-ışını detektörü, enerjilerine karşı yayımlanan X-ışınlarının sayısını ölçer ve bu enerji dağılımındaki piklerin hangi elementlere ait olduklarını belirler. Yayımlanan X-ışınının enerjisi, X-ışınını yayan elementin karakteristiğidir (Goldstein ve Yakowitz, 1975; Voutou ve Stefanaki, 2008). İnelastik saçılma ise, birincil elektronun belirlenebilir bir miktarda enerji kaybettiği saçılmalardır. Bu saçılmada birincil elektron tarafından taşınan kinetik enerjinin büyük bir kısmı numunede ısı olarak kalır ve fonon saçılmasına neden olur (Goodhew vd., 2001). İkincil elektronlar ve Auger elektronları inelastik saçılma sonucu oluşur. İkincil elektronlar, birincil elektronların katı atomlarının dış yörünge elektronlarına enerjilerini vermeleri sonucu salınan elektronlardır. Bu elektronların enerjileri 50 eV' un altındadır. Düşük enerjilerinden dolayı yüzeye çok yakın olan (<10 nm) ikincil elektronlar incelenebilir. Bir malzeme elektronlarla bombardıman edildiğinde, elektron enerji spektrumunun en güçlü bölgesi ikincil elektronlardan kaynaklanır. Genellikle malzemedeki elementlerin atom numarası büyükse daha çok ikincil elektron oluşur. İkincil elektronların üretimi yüzey topografisiyle de ilişkilidir. Malzemenin yüzey özelliklerine bağlı olarak topografide meydana gelen değişiklikler ikincil elektronların oluşumunu ve detekte edilmelerini etkiler (Voutou ve Stefanaki, 2008; Egerton, 2005). Birincil elektronlar, geliş doğrultularına dik olarak uygulanan elektrostatik veya manyetik alanların etkisi ile hareket yönleri değiştirilerek numune boyunca tarama yapacak küçük çaplı bir elektron ucuna (probuna) odaklanabilirler. SEM' de numune yüzeyi bu elektron ucu ile taratıldığında, bu alanın bir görüntüsü numunedeki her noktadan ikincil elektronları toplayarak oluşturulabilir (Egerton, 2005). İnelastik saçılma sonucu Auger elektronlarının oluşumu ise Şekil 3.16' da görülmektedir. Yüksek enerjili elektron demeti ile malzemenin etkileşmesi sonucunda, malzemedeki atomların iç kabuklarından bir elektron koparılır. Bu elektronun yerine dış kabuktan bir elektron geldiğinde, daha dıştaki bir kabukta bulunan üçüncü bir elektron atomdan ayrılır. Bu kopan elektrona "Auger elektronu" denir. Süreçte enerji değişimini dengelemek için fazlalık enerji Auger elektronuna kinetik enerji olarak aktarılır (Goldstein vd., 2003).



Şekil 3.16. Karakteristik X-ışını ve Auger elektronlarının oluşumu (http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Atomic/auger.html).

SEM mikroskopisi, numunelerin yüzeyini incelemek için kullanılan bir yüzey görüntüleme tekniğidir. Şekil 3.17' de görüldüğü gibi, SEM' de incelenecek numune yüzeyine yönlendirilmiş bir elektron demeti kullanılır. Tipik bir SEM cihazında elektron tabancası, yoğunlaştırıcı mercekler ve vakum sistemi bulunur. Elektron kaynağı olarak genellikle tungsten filamentli termiyonik emisyon tipi tabancalar veya daha yüksek çözünürlük için alan emisyon tabancaları kullanılır. Elektronlar genellikle TEM' in tipik enerjisinden (100-300 keV) oldukça düşük olan 1-30 keV arasındaki bir enerjiyle hızlandırılır. Daha sonra iki veya üç yoğunlaştırıcı mercek, elektron demetini numuneye çarptığı anda 2-10 nm çapına gelene kadar inceltir. Numune üzerine odaklanmış bu ince elektron demeti tarama bobinleri vasıtasıyla numuneyi tararken, bir ikincil elektron detektörü yüzeydeki her noktadan salınan düşük enerjili ikincil elektronları sayar ve detektörden gelen sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışını tüpünün ekranına aktarılır. Modern sistemlerde detektörden gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilir ve ortaya çıkan görüntü bir bilgisayar ekranında görüntülenir (Goodhew vd., 2001).



Şekil 3.17. SEM' in şematik diyagramı (Aydoğan, 2015).

3.4.3.2. Atomik kuvvet mikroskopi tekniği

Taramalı uç mikroskopisi, malzeme yüzeylerinin çok yakın mesafelerde keskin sivri bir uç ile taratılması sonucunda 0,1 nm' lik yanal (düzlemsel) çözünürlük ve 0,01 nm' lik dikey (derinlik) çözünürlükle iki veya üç boyutlu yüzey görüntülerini elde etmek için geliştirilen teknikleri ifade eder (Bonnell, 2001; Schroder, 2006). Taramalı uç mikroskoplarının (TUM) ilk uygulaması, 1982' de Binning, Gerber, Rohrer ve Wiebel

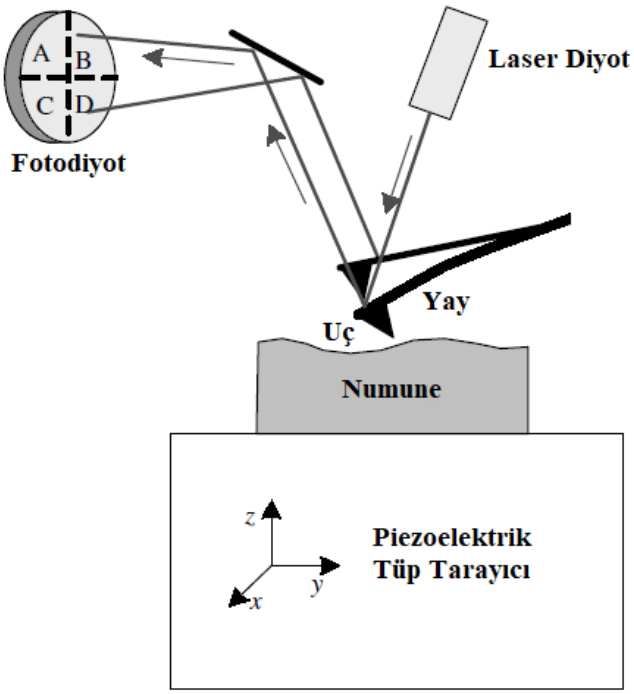
tarafından icat edilen taramalı tünel mikroskobu (STM) olarak bilinir (Binning vd., 1982). STM, atomik seviyede yüzey yapısının doğrudan belirlenmesi için eşsiz ve güçlü bir mikroskoptur. STM, uç veya numunenin iş fonksiyonundan daha düşük olacak şekilde uç ve numune arasına uygulanan bir besleme voltajı ile yaklaşık 1 nm mesafelerde numune yüzeyini tarayan çok keskin bir metal uç içerir (Schroder, 2006). Bu uç; yüzey ve uç arasında elektron tünellenmesine izin verecek kadar yüzeye yaklaştırıldığında, yüzeyin iki boyutlu taranması sağlanır. Ancak, yüzey görüntüsünü elde etmek için yüzey-uç arasındaki mesafe ayarlanarak sabit bir tünel akımı sağlamak gerekir (Eaton ve West, 2010). Uç-numune yüzeyine çok yakın olduğundan, uç-yüzey arasında tipik olarak 1 nA' lik bir tünel akımı akar. Bu mikroskoplarda tarama mekanizması, gerilim uygulandığında boyut değiştirme özelliğine sahip olan piezoelektrik elemanlar ile sağlanır. Ancak STM' de hem uç hem de numune iletken olmalıdır. Ayrıca, yüksek çözünürlüklü görüntüler için ucun son derece keskin olması gerekir (Schroder, 2006). STM ile elde edilen şaşırtıcı sonuçlara rağmen, incelenecek malzemelerin iletken olması sınırlaması, AFM (atomik kuvvet mikroskobu), EFM (elektrostatik kuvvet mikroskobu) ve MFM (manyetik kuvvet mikroskobu) gibi farklı taramalı uç mikroskoplarının geliştirilmesine sebep olmuştur. Bu mikroskoplarda; STM' in temel yüzey görüntüleme mekanizmasını oluşturan uç ile iletken yüzey arasındaki tünel akımı yerine, uç ile malzemenin etkileşmesi sonucunda oluşan kuvvetler kullanılır. Uç ve yüzey arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektrostatik, Van der Walls, sürtünme ve manyetik kuvvetler oluşur ve bu kuvvetlerin etkisi ile yayda meydana gelen sapmalar görüntünün elde edilmesine imkân sağlar (Aydoğan, 2015; http://www.nanoscience.de/HTML/methods/afm.html).

Taramalı uç mikroskoplarından en yaygın kullanılanı AFM' dir. 1986' da Gerd Binning, Calvin Quate ve Christoph Gerber, STM ucunun yerine sisteme ucu tutan bir yay ekleyerek iletken olmayan malzemelerin atomik çözünürlükte yüzey görüntüsünü elde etmek için AFM' yi geliştirmişlerdir (Binning vd., 1986; Eaton ve West, 2010). AFM' ye olan ilgi 1993 yılına kadar az olmasına rağmen, günümüzde bu mikroskop yüzey bilimi, elektrokimya biyolojisi ve teknolojisi gibi alanlarda aranan bir aygıt haline gelmiştir (Quate, 1994; Tessmer vd., 2013).

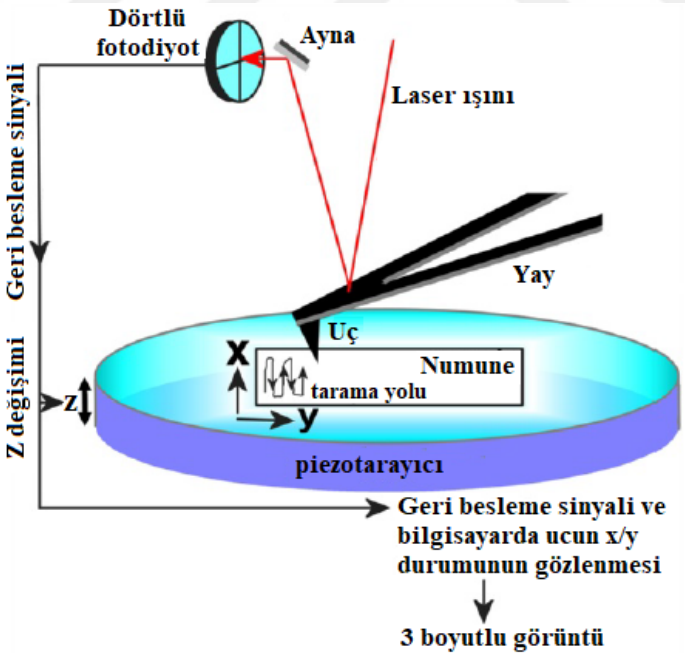
AFM' de sivri uç ile numune yüzeyi arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan 10^{-9} N' dan daha küçük itme ve çekme kuvvetlerinin ölçülmesi ile yüzey analizi yapılır. Bu

kuvvet; numunenin niteliğine, uç ile numune arasındaki mesafeye, uç geometrisine ve numunenin yüzey kirliliğine bağlıdır. İletken numuneler gerektiren tarama tünelleme mikroskopisinin aksine, AFM yalıtkan numunelerin yanı sıra iletkenler için de uygundur (Schroder, 2006).

Şekil 3.18.a' da görüldüğü gibi tipik bir AFM cihazında atomik seviyede sivri bir uç, bu ucun bağlı olduğu bir yay, yüzeyden gelen bilgiyi toplayacak bir detektör (fotodiyot) ve piezoelektrik tüp tarayıcı bulunur. Ayrıca akustik, termal ve mekanik gürültü gibi dış titreşimleri engellemek için yalıtım sistemi gereklidir (Eaton ve West, 2010). Yay genellikle silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitritten yapılır ve tipik olarak 100 μm uzunluğunda, 20 μm genişliğinde ve 0,1 μm kalınlığındadır. Dikey hassasiyet, yay uzunluğuna bağlıdır. Topografik görüntüleme için yayın serbest ucunda bulunan uç, malzemeyle sürekli veya aralıklı temasa getirilerek piezoelektrik tarayıcı yardımıyla malzeme yüzeyini tarar. Piezoelektrik tarayıcılar ya malzemeyi ya da malzeme üzerindeki yayı hareket ettirecek şekilde tasarlanır (Schroder, 2006). Tarama piezoelektrik malzemeye verilen voltaj sayesinde olur. Tarama esnasında uç-yüzey atomları arasında oluşan itici ve çekici kuvvetler Hooke yasasına göre yayda mekaniksel bir sapmaya neden olur (Çapan, 2008). Yaydan yansıyan laser ışığı iki veya dört segmentli konuma duyarlı bir fotodiyot ile algılanarak yayda meydana gelen sapmalar belirlenir. Yaydaki sapmalar yansıyan ışığın fotodiyodun farklı bölümlerine çarpmasına neden olur. Dikey hareket (z) ve yatay hareket (x) sırası ile $z = (A + C) - (B + D)$ ve $x = (A + B) - (C + D)$ eşitliklerinden belirlenir. Ancak bir müdahale yapılmazsa uç tarama işlemini sabit bir yükseklikte gerçekleştireceği için, yüzeye çarpabilir ve zarar görebilir. Bu yüzden Şekil 3.18.b' de görüldüğü gibi bir geri besleme mekanizması ile uç-numune mesafesi değiştirilerek yaydaki sapma sabit tutulur ve böylece uç ile numune arasında sabit bir kuvvet sağlanır. Ancak kuvvetin sabit tutulabilmesi için numunenin hem z-yönünde hareket edebilen hem de numuneyi taramak için x, y yönlerinde hareket edebilen bir piezoelektrik tüp üzerine monte edilmesi gerekir. AFM' de ölçülen yaydaki sapma miktarları bir bilgisayar vasıtasıyla yüzeyin yükseklik haritasını oluşturmak için kullanılır (Schroder, 2006). Bu şekilde AFM ile elde edilen yüzey topografisinden numunenin yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve yüzeyinde oluşabilecek yığılma ya da boşluk tipi kusurlar hakkında bilgi edinilebilir.



(a)



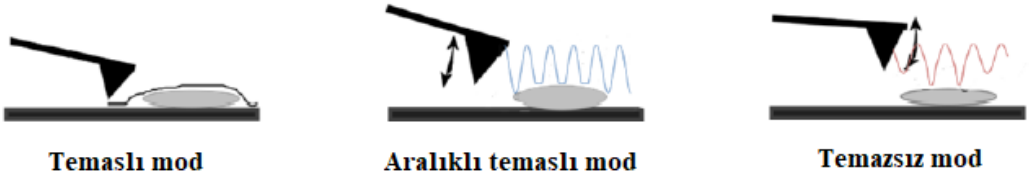
(b)

Şekil 3.18. Atomik kuvvet mikroskobunun a) temel bileşenleri (Schroder, 2006) b) şematik gösterimi (Tessmer vd., 2013).

AFM mikroskoplarında görüntünün elde edilmesinde etkileşmelerin kullanılma tarzına "mod" adı verilir. Görüntüleme modları genellikle statik (contact, temaslı) veya dinamik (non-contact, temazsız) modlar olarak sınıflandırılır. Bu sınıflandırma, görüntüleme sırasında sivri ucun titreşimiyle ilgilidir. Statik modda sivri uç titreşmezken, dinamik modda uç rezonans frekansında veya civarında titreşmeye zorlanır. Statik modlar çoğunlukla temas ve zıplama veya darbeli kuvvet modları içerirken, dinamik modları kullanan mikroskopiler arasında genlik-modülasyon atomik kuvvet mikroskopisi (AM-AFM) ve frekans-modülasyon atomik kuvvet mikroskopisi (FM-AFM) yer alır (Herrero ve Herrero, 2012).

Sıklıkla kullanılan AFM görüntüleme modları temaslı mod, aralıklı temaslı mod ve temazsız moddur (Şekil 3.19). En eski ve en basit AFM görüntüleme modu olan temaslı modda, uç direkt olarak yüzeyle temasa getirilir ve uç-yüzey arasında oluşan itici kuvvetler yayda sapma oluşmasına neden olur. Bu mod, çok yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmeye elverişlidir. Ayrıca yayın saptırılması doğrudan numunenin topografisini verdiği için, temaslı mod topografik modların en hızlısıdır (Eaton ve West, 2010). Ancak bu modun avantajları yanında en büyük dezavantajı, tarama sırasında yanal hareketle birlikte numuneye ve uca zarar verebilecek yanal (sürtünme) kuvvetlerin oluşmasıdır (Herrero ve Herrero, 2012). Bu istenmeyen sürtünme kuvvetleri titreşimli modlarda etkisini hissettirmez veya minimize edilebilir. Aralıklı temas modunda uç belli bir titreşim yaparak kesikli bir temas ile malzeme yüzeyini taradığı için, uç-yüzey etkileşimleri en aza indirilerek tarama işleminde yanal kuvvetler önemli ölçüde ortadan kaldırılır (Tessmer vd., 2013). Aralıklı temas modlu görüntüleme; kolayca hasar görebilen veya diğer AFM teknikleriyle çekilmesi zor olan yumuşak, yapışkan veya kırılgan numune yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü topografik görüntülemesine olanak tanır. Kontaksız mod görüntülemede ise, daha küçük bir titreşim genliği ucun numunenin yüzeyine doğrudan dokunmasını engeller ve bu modda sadece uç ve numune arasındaki çekici ve uzun mesafeli etkileşimler tespit edilir (Schroder, 2006). Aralıklı temas ve temassız modlarda yüksek yay sabitli bir yay kullanılır (Eaton ve West, 2010). Üç farklı görüntüleme modunda da algılama farklı sinyal parametrelerini kullanır. Temas modunda, numune yüzeyinde tepe veya çukur şeklinde yükseklik farkının olduğu yerlerde yayın yüzeyden daha uzakta veya daha yakında bükülmesine dayanan yaydaki sapma miktarı, doğrudan yükseklik bilgisine çevrilir. Titreşimli modlarda ise yükseklik bilgisi, uç-yüzey

etkileşimlerinden dolayı titreşim genliğinde meydana gelen değişimden türetilir. Temassız mod ile görüntülemede uzun menzilli çekim kuvvetleri, ucun titreşim genliğinde bir artış ile tespit edilir. Bu zayıf kuvvetlerin algılanması daha yumuşak bir görüntüleme işlemine imkan sağlar, ancak diğer modlara göre daha düşük görüntü çözünürlüğüne neden olur (Tessmer vd., 2013).



Şekil 3.19. AFM görüntüleme modları (Tessmer vd., 2013).

3.4.4. TiO_2 Fotokatalizörünün Temel Prensipleri ve Mekanizması

3.4.4.1. Fotokatalizör ve Temel İşlevleri

Gelişen teknoloji, endüstri ve sanayi insanoğlunun yaşam standartlarını yükseltmekle birlikte; çevreye ve doğaya salınan kirletici maddeler toprak, hava ve suda birikerek çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Endüstriyel tesislerden kaynaklanan kirletici maddelerin insan sağlığı ve diğer canlıların yaşam alanı üzerindeki olumsuz etkilerini önlemek için atıklardan organik boyaları uzaklaştırmak amacıyla çeşitli klasik (fiziksel, kimyasal ve biyolojik) arıtma yöntemleri geliştirilmiştir. Ancak, geleneksel yöntemlerin; çamur oluşumu, atık öğütme için yüksek işletme maliyeti, karmaşık bileşiklerin kullanıldığı durumlarda uzun zaman gerekmesi ve böylece etkisiz hale gelmesi gibi dezavantajları vardır (Entezari ve Sharif Al-Hoseini, 2007; Lachheb vd., 2002). Bu durum hidroksil radikallerinin ($OH^{\cdot}$) kullanıldığı gelişmiş oksidasyon süreçlerinin atık suların arıtılmasında alternatif yöntemler olarak kullanılmasını gündeme getirmiştir. Ozon, hidrojen peroksit, ultrasonik, ultraviyole ışıma gibi bazı yöntemlerin, gelişmiş oksidasyon süreçlerinin hidroksil köklerini üretmek için tek başına veya farklı kombinasyon formlarında kullanılabileceği gösterilmiştir (Sohrabi ve Ghavami, 2008; Chen vd., 2003). Bu noktada yarıiletken fotokatalizörler atıklarda bulunan organik boya moleküllerinin parçalanmasında kullanılabilecek malzemeler olarak dikkat çekmektedir.

Sürdürülebilir teknolojiler arasında yer alan fotokatalizörler; çevrede bulunan organik kirliliklerin, mikropların, bakterilerin ve kötü kokuların arındırılmasında kullanılan ve ışık ile uyarılabilen katalizörlerdir. Bir fotokatalizör, ışık ile aktif hale gelerek kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarıiletken olarak tanımlanabilir (Fujishima vd., 2000). Çevre temizliğinde bir fotokatalizörün görevi, UV/görünür ışık ile aydınlatıldığında kimyasal tepkimeleri hızlandırmaktır. Bu özellik katalizörün yüzeyinde zararlı organik boya moleküllerinin parçalanma hızını arttırarak fotokatalitik bozunmanın gerçekleşmesine ve böylece H_2O, CO_2 ve mineral asitler şeklinde zararsız ürünlerin oluşmasına imkân sağlar (Ibhadon ve Fitzpatrick, 2013). Fotokatalitik bozunma; yarıiletken ve ışığın birlikte kullanılması sonucu organik kirliliklerin basit moleküllere parçalanması olarak bilinen bir yöntemdir (Hoffmann,1995). Bu yöntem ile doğada biyo-bozunmaya uğramayan ve insan sağlığı için zararlı olan çok küçük konsantrasyonlu organik moleküller kolayca parçalanabilir (Jardim vd., 1997).

TiO_2, ZnO, SnO_2 ve CeO_2 gibi oksit yarıiletken malzemeler uygun elektronik bant yapıları, ışığı soğurma ve yük taşıma özellikleri, uyarılmış yük taşıyıcılarının ömrü gibi sahip oldukları özelliklerden dolayı fotokatalizör olarak davranış sergilerler (Saravanan vd., 2017). Mükemmel bir yarıiletken fotokatalizör; **(i)** UV/görünür ışık altında fotoaktif, **(ii)** biyolojik ve kimyasal olarak kararlı, **(iii)** fotokorozyona karşı kararlı, **(iv)** ekonomik ve **(v)** zehirsiz olmalıdır (Khan vd., 2015; Rehman vd., 2009; Konstantinou ve Albanis 2004; Fujishima vd., 2000; Nakata ve Fujishima 2012).

Fotokatalizörün yüzeyinde organik kirliliklerin parçalanma mekanizması, bitkilerde fotokatalizör olarak davranan klorofilin üzerine düşen güneş ışınlarını soğurması sonucu H_2O ve CO_2' i oksijen ve glikoza dönüştürmesi olarak bilinen fotosentez olayına benzetilebilir. Eşitlik 3.9' da verildiği gibi, bir yarıiletken fotokatalizör ile bir organik bileşiğin genel fotokatalitik parçalanma reaksiyonu organik maddenin H_2O, CO_2 ve mineral asitlere kadar uzanan ara adımlarla ilerlemektedir (Eufinger vd., 2008):

$$Organik\ Madde + O_2 \xrightarrow{h\nu \geq E_g} CO_2 + H_2O + Mineral\ Asitler \qquad (3.9)$$

3.4.4.2. TiO_2 filmlerinin fotokatalitik mekanizması

TiO_2 filmi; organik kirleticilerin parçalanması için yüksek oksitleme gücü, süperhidrofilik özelliği, asidik ve bazik bileşiklere maruz kaldığında yüksek kimyasal kararlılığı, uzun süreli dayanıklılığı, zehirsiz olması ve düşük maliyeti gibi özelliklerinden dolayı yarıiletken fotokatalizörler arasında en çok incelenen ve birçok uygulamada kullanılan bir fotokatalizördür (Nakata ve Fujishima 2012; Castellote ve Bengtsson, 2011). Anatas, rutil ve brukit fazları içerisinde anatas fazlı TiO_2 filmlerinin en yüksek fotokatalitik aktivite özellik sergilediği bilinmektedir (Ibhadon ve Fitzpatrick, 2013). Bu durum, indirekt optik bant aralığına sahip anatas TiO_2 filmlerinde diğer fazlara göre elektronların ve hollerin birleşiminin oldukça yavaş olmasından kaynaklanır.

TiO_2 yarıiletken fotokatalizörü için fotokatalitik mekanizmanın şematik gösterimi Şekil 3.20' de verilmektedir. TiO_2 filmi, fotonlar ile aydınlatma boyunca organik bileşiklerin parçalanması için aktivasyon enerjisini düşürerek güçlü bir oksitleyici madde olarak davranır. TiO_2 fotokatalizörü ile organik kirliliklerin parçalanmasında temel adımlar ise şöyle sıralanabilir (Eufinger vd., 2008; Castellote ve Bengtsson, 2011; Saravanan vd., 2017; Turchi vd., 1990; Aghareed ve Dina, 2015; Mahmiani, 2016):

i) TiO_2 yüzeyi UV ışık ile aydınlatıldığında elektron ve hol olmak üzere iki tip taşıyıcı oluşur:

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu \geq E_g} h^+ + e^- \tag{3.10}$$

Bir elektron-hol çiftini oluşturmak için yeterli enerji, valans bandından bir elektronu iletim bandına çıkaracak kadar enerjiye sahip bir fotonun soğurulması ile sağlanır. Yeterli enerji TiO_2 filminin optik bant aralığına bağlıdır ve indirekt bant aralıklı anatas TiO_2 için bu enerji 3,2 eV' tur.

ii) Fotouyarılmış elektronlar ve holler fotokatalizör yüzeyine göç ederek ayrışırlar ve redoks süreçlerinde aktif rol oynarlar. Elektron-hol çiftleri, TiO_2 filminin yüzeyinde adsorplanan organik moleküllerin parçalanması aşamasında ardışık oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarının oluşmasına katkı sağlarlar.

iii) Holler oksitleyici (yükseltgen) olarak davranış sergilerler. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine kolayca adsorplanabilirler. Holler TiO_2 yüzeyinde adsorplanmış donör moleküllerini oksitleme özelliklerinden dolayı, yüzeydeki OH^- ve H_2O molekülleri ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini ($OH^{\cdot}$) oluştururlar (Tepkime 3.11 ve 3.12). Bu radikaller organik kirliliklerin parçalanmasında kuvvetli oksitleme gücüne sahiplerdir. Ayrıca holler, TiO_2 yüzeyinde adsorplanmış organik türler (R) ile de doğrudan tepkimeye girebilirler (Tepkime 3.13).

$$h^+ + H_2O \underset{n}{\rightarrow} OH^{\cdot} + H^+ \quad (3.11)$$

$$h^+ + OH^- \underset{n}{\rightarrow} OH^{\cdot} \quad (3.12)$$

$$h^+ + R \underset{n}{\rightarrow} R^{\cdot +} \quad (3.13)$$

iv) Yüzeye göç eden iletim bandı elektronları, elektron akseptörü olarak davranan oksijenleri indirgeyerek süperoksit iyonlarının ($O_2^{\cdot -}$) oluşmasında rol alırlar (Tepkime 3.14). Oluşan süperoksit iyonları, yüzeyde adsorplanan radikal iyonlarının yanı sıra nötr maddelere de saldıran etkili bir oksitleyici maddedir. Şekil 3.20' de görüldüğü gibi, devam eden süreçte oluşan süperoksit iyonları su ile reaksiyona girerek hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşumuna da katkıda bulunabilirler (Tepkime 3.15). Kuvvetli bir yükseltgen olan H_2O_2, yüzeyde hidroksil radikallerinin oluşmasından ve organik boyanın bozunmasından sorumludur (Tepkime 3.16-3.18).

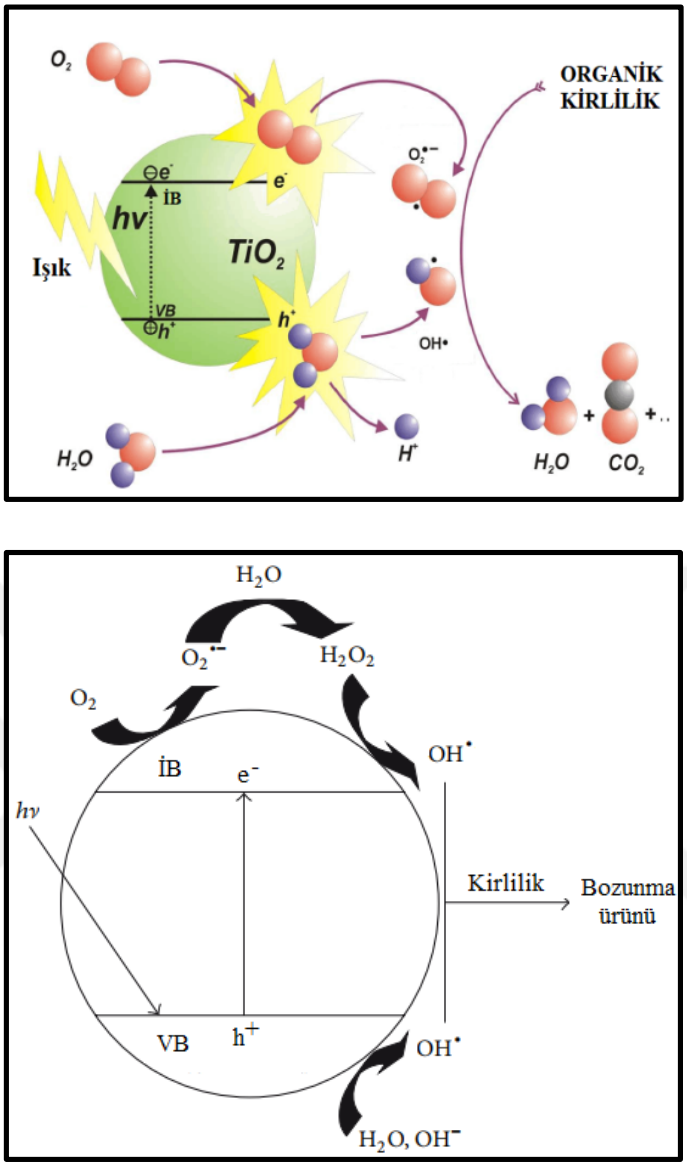
$$O_2 + e^- \underset{n}{\rightarrow} O_2^{\cdot -} \quad (3.14)$$

$$O_2^{\cdot -} + H_2O \underset{n}{\rightarrow} H_2O_2 \quad (3.15)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\cdot -} \underset{n}{\rightarrow} OH^- + OH^{\cdot} + O_2 \quad (3.16)$$

$$H_2O_2 + e^- \underset{n}{\rightarrow} OH^- + OH^{\cdot} \quad (3.17)$$

$$Organik\ boya + OH^{\cdot} \underset{n}{\rightarrow} Bozunma\ \text{ürünleri} \quad (3.18)$$



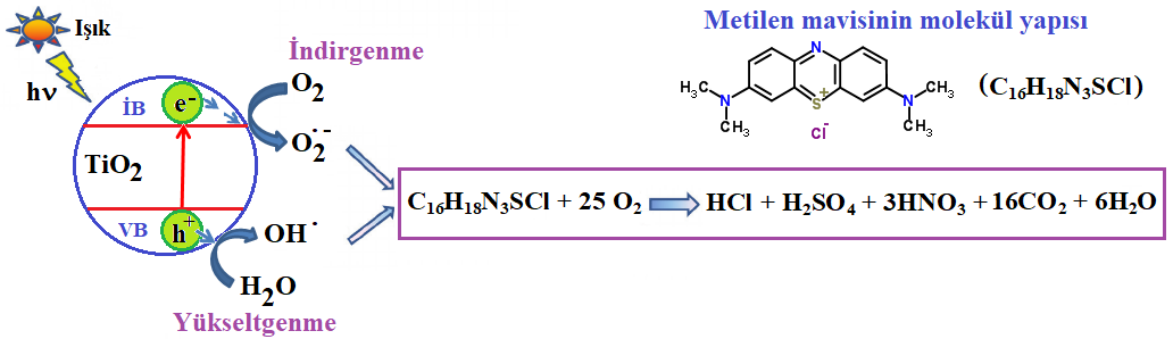
Şekil 3.20. TiO_2 filminin fotokatalitik mekanizması (Ibhadon vd., Fitzpatrick, 2013; Nickheslat vd., 2013).

3.4.4.3. Metilen mavisi ve TiO_2 ile fotokataliz mekanizması

Bu çalışmada TiO_2 filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyellerini belirlemek için organik kirletici olarak metilen mavisi seçilmiştir. Metilen mavisi, fotokatalitik testlerde yaygın olarak kullanılan standart referanslar arasında yer alır (Fisher vd., 2012, ISO-10678, 2010). Metilen mavisinin moleküler yapısı Şekil 3.21' de verilmiştir. Molekül formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl$ olan metilen mavisi parlak renkli bir katyonik organik boyasıdır (Kurtoğlu, 2011). Bu organik boya pamuk, yün ve ipek gibi

malzemelerin renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılır. Atık suda metilen mavisinin bulunması gözde yanma, mide bulantısı, kusma ve ishal gibi rahatsızlıkların oluşma riskini arttırır (El-Sharkawy vd., 2007; Lang, 2009). Metilen mavisi görünür bölgede ~664 nm' de şiddetli soğurma özelliğine sahiptir (Shan vd., 2008).

Metilen mavisinin UV ışık altında bozunmaya uğraması Şekil 3.21' de verilmektedir. Fotokatalitik süreçte TiO_2, optik bant aralığına eşit veya daha yüksek enerjili UV ışık ile uyarılarak aktiflenir. İlk adımda fotokatalizör tarafından yeterli enerjiye sahip fotonların soğurulması sonucu elektron-hol çiftleri oluşur. Oluşan yük taşıyıcıları TiO_2 fotokatalizörünün yüzeyine göç ederek ayrılırlar. Elektronlar indirgenme ve holler ise yükseltgenme (oksidasyon) süreçlerinde rol alarak redoks reaksiyonlarını başlatırlar. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak hidroksil radikalleri ($OH^{\cdot}$), süperoksit iyonları ($O_2^{\cdot-}$), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve O_2 fotokatalitik tepkimelerinde etkin rol oynarlar. Metilen mavisinin bozunması Tepkime 3.9-3.18' de verilen reaksiyonlara göre gerçekleşir ve böylece Şekil 3.21' de görüldüğü gibi H_2O, CO_2 ve mineral asitler şeklinde bozunma ürünleri elde edilir (Salehi vd., 2012; Mahmiani, 2016; Eufinger vd., 2008).



Şekil 3.21. Metilen mavisinin TiO_2 ile fotokataliz mekanizması (Samsudin vd., 2015).

TiO_2 katalizörü ile organik boyaların parçalanmasında fotokatalizörün performansı kinetik veri olarak bilinen boyanın bozunma hızı ile belirlenir. TiO_2 fotokatalizörü kullanılarak metilen mavisinin fotokatalitik bozunumunun kinetik verilerini analiz etmek için sıfırıncı mertebeden hız kanunu, 1. mertebeden hız kanunu, parabolik difüzyon modeli gibi kinetik modeller geliştirilmiştir (Mukhlish vd., 2013). Bu modellerin temeli Langmuir-Hinshelwood kinetik denklemine dayanır:

$$ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K\,(C_0 - C) = kKt \tag{3.19}$$

Burada C, C_0, K, k ve t sırasıyla fotokatalitik işlem görmüş metilen mavisinin konsantrasyonu, metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu, adsorpsiyon denge sabiti, hız sabiti (reaksiyon hızı) ve fotokatalitik işlem süresidir. Seyreltilmiş ($C<10^{-3}$ M) çözeltiler için Eşitlik 3.19' daki KC terimi $<<1$ olacağı için, reaksiyon 1. mertebeden hız kanununa uyacak şekilde gerçekleşir. Bu durumda 1. mertebeden hız kanunu;

$$ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \tag{3.20}$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik 3.20' ye göre, zamana bağlı $ln(C/C_0)$ grafiği çizilerek bu grafiğin eğiminden fotokatalitik hız sabiti (k) değeri hesaplanabilir (Chang vd., 2004; Konstantinou ve Albanis, 2004). Hız sabitinin bulunabilmesi için fotokatalitik aktivite testleri sonucunda konsantrasyon değişimlerinin hesaplanması gerekir. Genel olarak sıvıların konsantrasyonlarının belirlenmesinde Beer-Lambert Kanunu kullanılmaktadır. Sıvılar için absorbans (A) ile konsantrasyon (C) arasındaki ilişki;

$$A = \varepsilon\, l\, C \tag{3.21}$$

ile verilir. Burada sıvının soğurma katsayısı ε ve ışığın sıvı içinde aldığı yol l ile ifade edilmiştir. Absorbans, sıvıdan geçen ve gelen ışığın I ve I_0 şiddetlerine bağlı olarak;

$$A = -log\,\frac{I}{I_o} \tag{3.22}$$

şeklinde ifade edilir. Fotokatalitik işlem görmüş metilen mavisinin absorbans spektrumu alınarak 664 nm' deki soğurma değeri bulunur ve Eşitlik 3.23' ten fotokatalitik aktivite testleri sonucundaki konsantrasyon hesaplanır.

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0} \tag{3.23}$$

3.5. TiO_2 Filmlerinin Analizinde Kullanılan Cihazlar

Bu kısımda ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen ve farklı ortamlarda tavlanan TiO_2 filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyelini belirleyen yapısal, optik ve yüzey özeliklerini incelemek için kullanılan ölçüm cihazları hakkında bilgi verilmiştir.

TiO_2 filmlerinin yapısal özelliklerinin analizinde Şekil 3.22' de fotoğrafı verilen "Bruker Advance D8" cihazı ile alınan XRD desenleri kullanılmıştır. XRD desenleri toz metodu ile alınmış ve λ=1,5405 Å dalgaboylu CuK_α ışınları kullanılarak $20° \leq 2\theta \leq 80°$ aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. XRD desenlerinden faydalanarak filmlerin kristalleşme seviyeleri, fazları, tane boyutu (D), makro gerilme ($<e>$) ve örgü parametreleri gibi yapısal özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 3.22. Bruker Advance D8 XRD cihazının fotoğrafı.

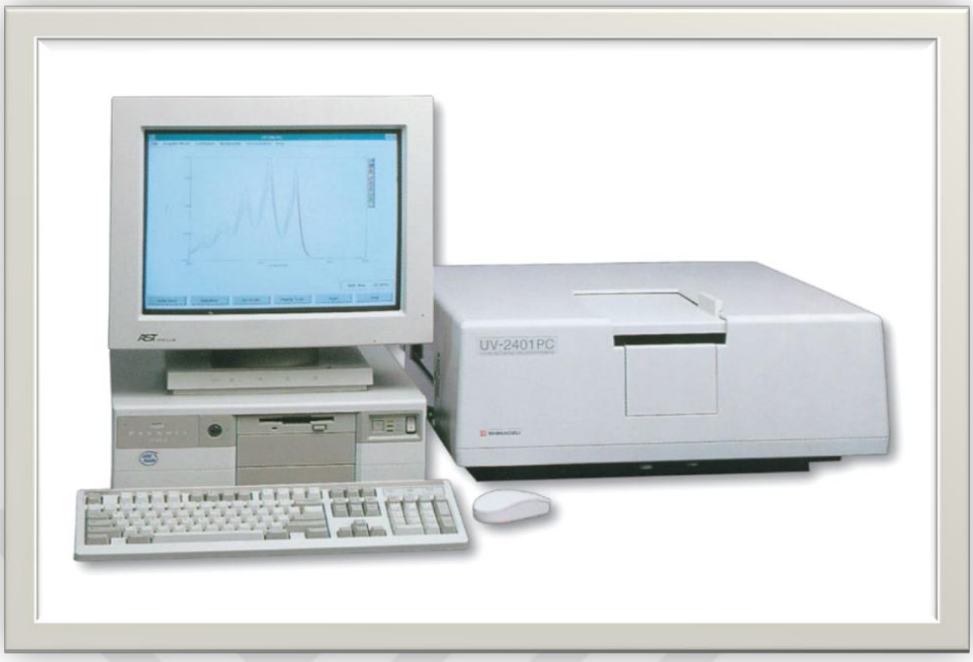
Üretilen TiO_2 filmlerinin kalınlık, kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) değerleri 250–2300 nm ölçüm aralıklı "OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre" cihazı ile belirlenmiştir. 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında 80°' lik geliş açısında ölçümler alınarak deneysel Δ değerleri ve Cauchy-Urbach modeli kullanılarak da teorik Δ değerleri elde edilmiştir. "OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre" cihazının fotoğrafı Şekil 3.23' te verilmektedir.



Şekil 3.23. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.

TiO_2 filmlerinin görünür ışık altındaki tepkilerini belirlemek ve optik metot ile indirekt bant aralıklarını hesaplayabilmek için soğurma spektrumları Şekil 3.24' de fotoğrafı verilen 200-900 nm ölçüm aralıklı "Shimadzu SolidSpec-2550 UV-VIS-NIR Spektrofotometre" cihazı ile 300-900 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır.

TiO_2 filmlerinin fotolüminesans spektrumları Şekil 3.25' te fotoğrafı verilen "Perkin Elmer LS 55 Floresans Spektrometre" cihazı ile alınmıştır. Malzemeyi optik olarak uyarmak için ışık kaynağı olarak ksenon lamba kullanılmış ve uyarma dalgaboyu 325 nm olarak seçilmiştir.



Şekil 3.24. Shimadzu SolidSpec–2550 UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazının fotoğrafı.



Şekil 3.25. Perkin Elmer LS 55 Floresans spektrometre cihazının fotoğrafı.

TiO_2 filmlerinin yüzey görüntüleri Şekil 3.26' da verilen "Park Systems XE 100 model" atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile "temassız" modda yaklaşık 1 kHz titreşim frekansında, hava ortamında ve oda sıcaklığında alınmıştır. Kuvvet sabiti 40 N/m olan yay ve uç Si'dan yapılmıştır.

Ayrıca pik-vadi (R_{pv}), ortalama (R_a) ve rms (R_q) pürüzlülük değerleri "XEI version 1.7.1" yazılımı kullanılarak 5 x 5 μm^2 alanlı taratılmış bölgeler üzerinden belirlenmiştir. Ayrıca TiO_2 filmlerinin yüzey morfolojilerini incelemek, stokiyometrisi ve kimyasal bileşimi (EDX) hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla Şekil 3.27' de fotoğrafı verilen "JEOL JSM-5600LV" model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 3.26. Park Systems XE-100 model atomik kuvvet mikroskobunun fotoğrafı.



Şekil 3.27. JEOL JSM-5600LV model taramalı elektron mikroskobunun fotoğrafı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Giriş

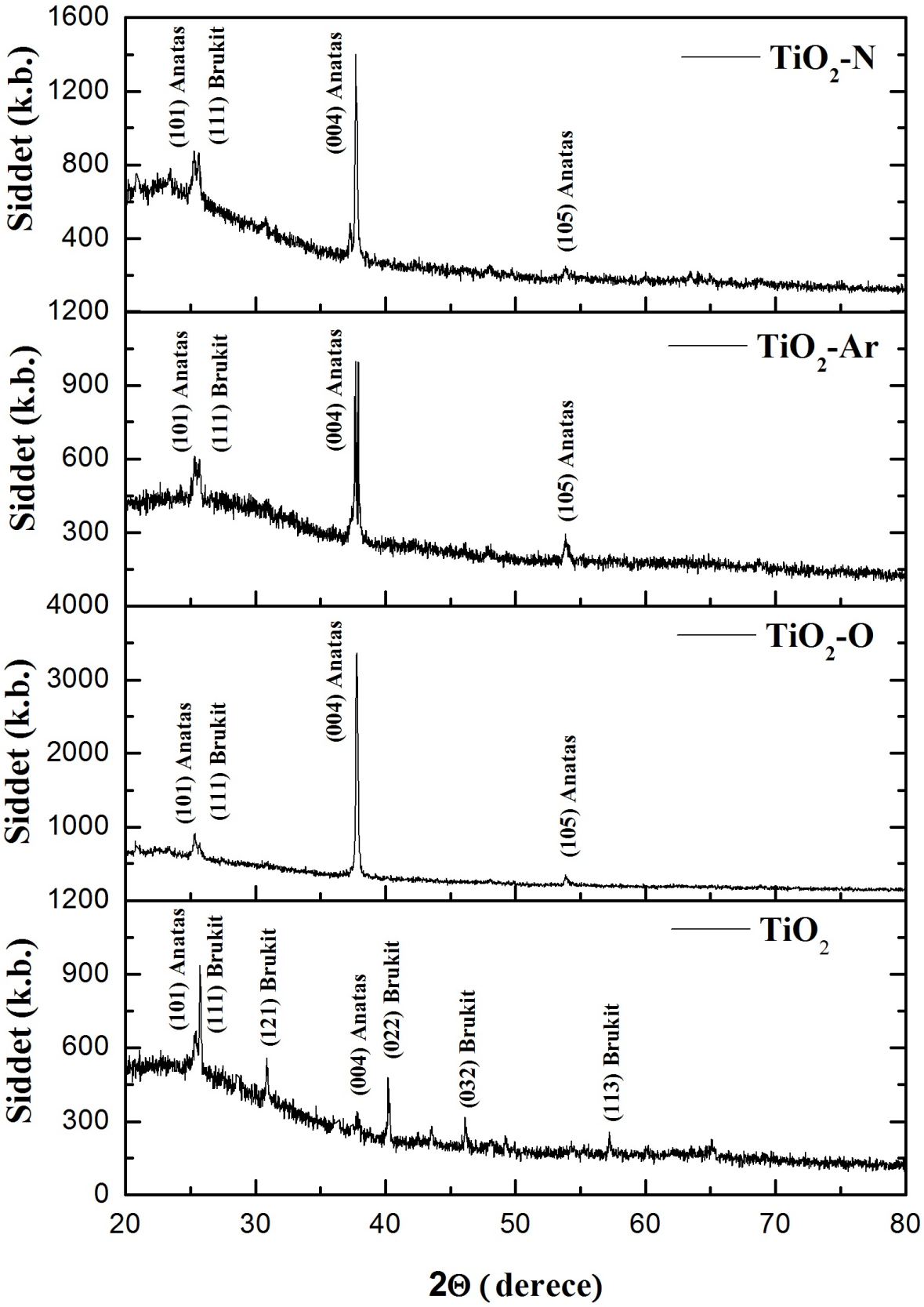
TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktivitesini; stokiyometri, kristalleşme derecesi, aktif yüzey alanı, yüzey kusur durumlarının sayısı, sodyum kirliliği, yüzey hidroksilasyonu, parçacık boyutu, optik ve elektronik özellikler gibi çeşitli faktörler belirler. Bu yüzden çeşitli teknikler ile üretilen TiO_2 filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyellerini araştırmak için, sahip oldukları fiziksel özelliklerinin uygun analiz teknikleri ile belirlenmesi önemlidir.

Bu bölümde ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen ve farklı ortamlarda tavlanan TiO_2 filmlerinin yapısal, optik ve yüzey özellikleri farklı analiz teknikleri kullanılarak ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve farklı ortamlarda ısıl tavlama işleminin etkisi araştırılmıştır. Filmlerin kristalleşme seviyeleri, fazları ve diğer yapısal özellikleri XRD tekniği kullanılarak incelenmiştir. İndirekt optik bant aralığı değerleri, UV-Vis spektrofotometri tekniği ile alınan soğurma spektrumları kullanılarak optik metot ile belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin kalınlıkları ve bazı optik parametreleri (n ve k) spektroskopik elipsometri tekniği ile incelenmiştir. TiO_2 filmlerinin optik bant aralığında bulunarak birleşme merkezleri olarak davranan olası derin tuzak seviyelerinin ve yüzey kusurlarının varlığı ile direkt ve indirekt geçişler fotolüminesans spektroskopisi ile incelenmiştir. Filmlerin yüzey özelliklerini belirlemek için SEM ve AFM mikroskopları kullanılmış ve EDX ile element analizleri yapılarak stokiyometriden sapmaları belirlenmiştir. Son olarak organik bir kirlilik olan metilen mavisinin sulu çözeltisini kullanarak tüm filmlerin % bozunma değeri ve fotokatalitik hız sabiti olarak bilinen fotokatalitik özellikleri UVC ışık kaynağı ile 1 saat ışınlama işlemi yapılarak belirlenmiştir.

4.2. TiO_2 Filmlerinin Yapısal Özellikleri

TiO_2 filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.1.' de verilmektedir. Tavlanmamış ve farklı ortamlarda tavlanmış TiO_2 filmlerinin XRD desenlerinde farklı şiddet ve genişliklere

sahip olan piklerin varlığı, tüm filmlerin polikristal yapıda oluştuğunun bir göstergesidir. XRD desenlerinde gözlenen pikler için kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıkları (d), bağıl şiddetleri (I/I_0), miller indisleri (hkl) ve kristal sistemleri Çizelge 4.1' de verilmektedir. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1 incelendiğinde, ham TiO_2 filminin kristalleşme seviyesinin iyi olduğu ve brukit fazında oluştuğu dikkat çekmektedir. $2\theta=25,732°$ de gözlenen brukit faza ait kırınım piki, ham TiO_2 filminin (111) düzlemi boyunca tercihli bir büyüme yönü sergilediğini göstermektedir. Ayrıca, $2\theta=30,842°$ ve $2\theta=40,208°$ de görülen keskin pikler ile $2\theta=46,134°$ ve $2\theta=57,210°$ deki düşük şiddetli pikler de brukit fazın karakteristik kırınım pikleridir. Ancak, $2\theta=25,421°$ ve $2\theta=37,798°$ de gözlenen (101) ve (004) karakteristik anatas TiO_2 düzlemlerinden olan yansımalara ait düşük şiddetli iki pikin varlığı, ham filmin brukit faz zengini filmler olarak ortorombik kristal sisteminde oluştuklarını işaret etmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi, genellikle amorf yapıda oluşan TiO_2 filmleri ısıl tavlanarak brukit, anatas veya rutil ya da ikili fazların karışımı şeklinde kristal hale getirilmektedir. Fazlar ve fazlar arası geçişler yaygın olarak tavlama sıcaklığı ile kontrol altında tutulmaktadır. Ancak; kristalleşme seviyesi yüksek saf brukit veya brukit zengini TiO_2 filmlerini üretmek oldukça zordur. Bu durum brukit fazın kararsız olmasından kaynaklanır. Isıl işlem uygulandığında brukit fazın kolaylıkla anatas, rutil yada ikili fazların karışımı şeklinde faz değişimlerine uğradığı bilinmektedir (Paola vd., 2013). Iancu vd. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada 580 °C' nin altındaki tavlama sıcaklıklarında brukit fazın anatas faza dönüştüğü, 800 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ise tamamen rutil fazın oluştuğu rapor edilmiştir. Brukit fazın elde edilmesindeki bu zorluklardan dolayı, saf brukit TiO_2 ve brukit zengini TiO_2 filmleri az çalışılan ve doğal olarak özellikleri tam olarak bilinmeyen malzemelerdir. Ancak, son yıllarda brukite olan ilgi artmıştır ve saf brukit, brukit-anatas ve brukit-rutil TiO_2 tozlarının/filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda ilginç bir aday oldukları gösterilmiştir (Kandiel vd., 2010; Di Paola vd., 2008; Stengl vd., 2007; Shen vd., 2013; Inada vd., 2011). Saf brukit veya brukit tabanlı fazların fotoaktiviteyi iyileştirdiği görüldükten sonra, brukit-TiO_2 filmlerinin fiziksel ve fotokatalitik özelliklerinin aydınlatılması için bu malzeme üzerine ayrıntılı araştırmalar yapılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Bu yüzden bu çalışmada Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılması halinde ısıl tavlama işlemi yapılmaksızın kristalleşme seviyeleri iyi ve (111) tercihli yönelimli brukit-TiO_2 filminin üretiminin başarılmış olması, bu çalışmanın önemli bir çıktısı olarak düşünülebilir.



Şekil 4.1. TiO_2 filmlerinin XRD desenleri

Çizelge 4.1. TiO_2 filmlerinin XRD desenlerine ait veriler (A: Anatas; B: Brukit).
(Brukit-ASTM Kart No: 00-029-1360; Anatas-ASTM Kart No: 00-021-1272)

Malzeme	2θ (°)	d (Å)	2θ (°) (ASTM)	d (Å) (ASTM)	I/I_0	I/I_0 (ASTM)	(hkl)-Faz	Kristal Sistemi
TiO_2	25,421	3,5009	25,281	3,5199	35	100	(101)-A	Tetragonal
	25,732	3,4593	25,689	3,4650	**100**	80	(111)-B	Ortorombik
	30,842	2,8969	30,808	2,8963	52	90	(121)-B	Ortorombik
	37,798	2,3781	37,801	2,3780	26	20	(004)-A	Tetragonal
	40,208	2,2410	40,153	2,2419	60	18	(022)-B	Ortorombik
	46,134	1,9660	46,072	1,9669	34	16	(032)-B	Ortorombik
	57,210	1,6089	57,076	1,6088	24	13	(113)-B	Ortorombik
TiO_2-O	25,324	3,5141	25,281	3,5199	12	100	(101)-A	Tetragonal
	25,712	3,4619	25,689	3,4650	9	80	(111)-B	Ortorombik
	37,799	2,3781	37,801	2,3780	**100**	20	(004)-A	Tetragonal
	53,849	1,7011	53,891	1,6999	10	20	(105)-A	Tetragonal
TiO_2-Ar	25,324	3,5141	25,281	3,5199	32	100	(101)-A	Tetragonal
	25,693	3,4644	25,689	3,4650	30	80	(111)-B	Ortorombik
	37,814	2,3772	37,801	2,3780	**100**	20	(004)-A	Tetragonal
	53,888	1,7001	53,891	1,6999	25	20	(105)-A	Tetragonal
TiO_2-N	25,303	3,5170	25,281	3,5199	40	100	(101)-A	Tetragonal
	25,652	3,4699	25,689	3,4650	39	80	(111)-B	Ortorombik
	30,770	2,9033	30,808	2,8963	9	90	(121)-B	Ortorombik
	37,264	2,4110	37,297	2,4089	22	18	(201)-B	Ortorombik
	37,718	2,3830	37,801	2,3780	**100**	20	(004)-A	Tetragonal
	53,829	1,7017	53,891	1,6999	12	20	(105)-A	Tetragonal

Şekil 4.1' de verilen oksijen, argon ve azot ortamlarında tavlanan TiO_2 filmlerinin XRD desenlerinde ise dikkati çeken ilk durum, ısıl işlem ile brukit fazın etkisini kaybederek anatas faza dönüşmesidir. Ancak ham TiO_2 filmlerinde tercihli büyüme yönü olarak belirlenen (111) brukit TiO_2 düzleminden olan yansımalara ait pikin şiddetinde keskin azalma olsa da hala az da olsa brukit fazın var olduğu görülmektedir. Bu durum saf anatas fazın tam olarak elde edilemediğini ve farklı ortamlarda tavlama ile yüksek mertebede anatas zengini TiO_2 filmlerinin oluştuğunu göstermektedir. Tavlama işlemi ile anatas fazın oluşumu filmlerin 550 °C sıcaklıkta ısıl tavlanmasından kaynaklanmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi, 600 °C' nin altındaki sıcaklıklarda ısıl tavlama ile kararsız olan brukit fazı kolaylıkla anatas faza dönüşebilir.

Farklı ortamlarda tavlanan TiO_2 filmlerinin XRD desenlerinde dikkati çeken diğer bir durum, pik şiddetlerinin belirgin bir şekilde artması, kristalleşme seviyelerinin önemli derecede iyileşmesi ve anatas fazın oluşumunda farklı ortamlarda ısıl tavlamanın farklı etkiler yaratmasıdır. Genel olarak farklı ortamlarda tavlama ile kristalleşme seviyelerinin iyileşmesi, ham TiO_2 filmine göre bu filmlerin ısıl tavlamanın etkisi ile artan yüzey kinetik enerjilerinden kaynaklanabilir. Buradan yola çıkarak, yüzeyde adsorplanmış Ti-O atomlarının uygun örgü noktalarına yerleşmeleri ile tavlanmış filmlerin tercihli bir büyüme yönüne sahip olacak şekilde üretimlerinin gerçekleştiğini düşünmekteyiz (Raj vd., 2010; Vijayalakshmi vd., 2015). Nitekim bu durum, XRD desenlerinde görüldüğü gibi ısıl işleme tabii tutulan TiO_2 filmlerinin (004) düzlemi boyunca tercihli bir büyüme yönü sergilemesi ile de desteklenmektedir. Ayrıca Şekil 4.1' de kristalleşme seviyesi en yüksek anatas TiO_2 filminin oksijen ortamında tavlama ile elde edildiği görülmektedir. Esas olarak tavlanmış tüm TiO_2 filmlerinde tavlama işlemi ile yüzey atomları yeniden düzenlenir ve yüzeydeki oksijen atomları kristalin hacimsel bölgelerine (bulk) göç ederek filmlerin yüzeyinde oksijen boşluklarının oluşmasına sebep olur. Yüzeyden fazla miktarda oksijenin kaldırılması halinde, hacimsel bölgelerde Ti ve O atomlarının örgü noktalarına yerleşmeleri iyileşir ve bu durum kristalleşme seviyesi yüksek olan TiO_2 filmlerinin oluşması şeklinde etkisini gösterir (Lai vd., 2001). Bu tez çalışmasında oksijen ortamında tavlama ile kristalleşme seviyesinin önemli derecede iyileşmesini, argon ve azot ortamlarında tavlamaya göre yüzeyden hacimsel bölgelere daha fazla oksijenin göç ettiğinin bir işareti olarak düşünmekteyiz. Iancu vd. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada da benzer bir etki görülmüş ve oksijen ortamında tavlama ile kristalleşme

seviyelerinde önemli derecede iyileşme olduğu rapor edilmiştir. Şekil 4.1' de görüldüğü gibi, azot ve argon ortamlarında tavlama ile ham TiO_2 filmininkine göre kristal yapı iyileşmesine rağmen, oksijen atmosferi kadar olumlu etki görülmemiştir. Bu durum tavlama ortamına göre kristal yapıda anatas fazın oluşumunda farklı mekanizmaların işlediğini göstermektedir. Argon ortamında tavlama ile yüzeyden kristal içerisine oksijen göçü yanında tavlama esnasında asal gaz olan argonun TiO_2 yapısına girememesinden dolayı yüzeyde koruyucu bir kalkan rolü üstlendiğini söyleyebiliriz. Bu durumlar, TiO_2-Ar filminin hacimsel bölgelerinde atom dizilimlerinin düzgünlüğünün artmasına ve böylece filmin kristalleşme seviyesinde iyileşmeye sebep olabilir. Azot ortamında tavlama ile de yine film yüzeyinde oksijen boşluklarının oluştuğunu ancak azotun yüzeydeki eksik bağları tamamlayıcı etki yaratarak oksijen ortamındaki tavlamaya göre oksijen göçünü azalttığını düşünmekteyiz. Esaka vd. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada da TiO_2 filmleri içerisine azot katkılama yolu ile azotun oksijen boşluğunun yerine geçerek N-Ti^{+3}-V_O bağlarını oluşturabileceği rapor edilmiştir. Sonuç olarak farklı tavlama ortamları yüzeydeki oksijen atomlarının kaldırılmasında etkin rol oynar ve yüzeyde oluşan oksijen boşluğu şeklindeki yüzey kusurlarının yoğunluğu uygun tavlama ortamı ile kontrol edilebilir. Ayrıca, bu çalışmada özellikle oksijen ortamında tavlama ile elde edilen yüksek kaliteli indirgenmiş TiO_{2-x} filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda fotoaktiviteyi arttıracağını düşünmekteyiz.

Şekil 4.1' de tavlanmış TiO_2 filmlerinin XRD desenlerinde dikkati çeken diğer bir önemli durum, tüm filmlerin (004) düzlemi boyunca tercihli yönelim sergilemeleridir. Genellikle (101) anatas yüzeyi, literatürde sıklıkla büyütülen termodinamik olarak en kararlı yüzey olarak bilinir. Ancak, bu çalışmada Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılarak ısıl tavlama işlemi ile (004) tercihli yönelime sahip kaliteli anatas TiO_{2-x} filmlerinin üretilebileceği gösterilmiştir. Son yıllarda anatas TiO_2 filmlerinin özelliklerini ve teknolojik uygulama potansiyellerini geliştirmek için (101) anatas yüzeyi dışında farklı bir kristal eksen yönelimini kontrol etmek alternatif bir çözüm olarak görülmektedir. Bu noktada özellikle *c* ekseni boyunca büyümenin fotokatalitik uygulamalar için avantajlı olacağı bazı çalışmalarda rapor edilmiştir (Stefanov ve Österlund, 2014; Lee vd., 2006). Bu yüzden, bu çalışmada Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılması halinde ısıl tavlama işlemi ile birlikte kristalleşme seviyeleri yüksek ve (004) tercihli yönelimli TiO_2 filmlerinin üretimlerinin gerçekleştirilmiş olması bu çalışmanın önemli bir çıktısıdır.

Literatürde karşılaşılan en önemli sorunlardan bir diğeri de iyi fotoaktivite özellik gösterdiği bilinen anatas TiO_2 filmlerinin üretimindeki zorluktur. Farklı Ti kaynakları ve farklı üretim teknikleri ile üretilen TiO_2 filmlerinin genellikle amorf yapıda oluştuğu ve üretim sonrası ısıl tavlama ile kristal hale getirildikleri bilinen bir gerçektir. Ancak bu işlem beraberinde kullanılan Ti kaynağına da bağlı olarak TiO_2 filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda kullanımını sınırlayan anatas fazın rutil faza dönüşümü probleminin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılarak ısıl tavlama işlemine rağmen rutil faza geçiş olmadan anatas-TiO_2 filmlerinin üretilmesi, bu çalışmanın diğer bir önemli çıktısıdır.

Bilindiği gibi bir kristalde örgüde oluşan doğal kusurlar, kusurların türüne bağlı olarak optik bant aralığında enerji seviyelerinin oluşmasına neden olur. Bu kusurlar fotouyarılmış yük taşıyıcıları için birleşme merkezleri olarak davranarak fotokatalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyebilir (Eufinger vd., 2008). Kristallenme seviyesi yüksek filmlerin amorf ya da zayıf kristallenmiş yapılara göre daha iyi fotokatalist oldukları gösterilmiştir (Dunnill vd., 2009). Bu nedenle, bu çalışmada özellikle oksijen ortamında ısıl tavlamanın etkisi ile yüksek kristallenme seviyesine sahip TiO_2-O filminin fotoaktifliğinin diğer filmlerinkine göre daha iyi olacağını düşünmekteyiz.

Şekil 4.1' deki XRD desenlerine göre polikristal yapıya sahip TiO_2 filmlerinde oluşan tanelerin büyüklükleri ve yüzeysel kusur olarak davranan tane sınırları hakkında fikir sahibi olmak amacıyla Eşitlik 2.2' de verilen Scherrer formülü kullanılarak her bir filmin tercihli yönelimi için tane boyutu (D) değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.2' de verilen tane boyutu değerleri incelendiğinde, brukit-TiO_2 filminin ~21 nm çapında taneler içerdiği ve farklı ortamlarda özellikle de oksijen ortamında tavlamanın etkisi ile tane boyutu değerinde artış (~30 nm) olduğu göze çarpmaktadır. Büyük tanelerin oluşması tane sınırlarının azalmasına ve XRD deseninde gözlenen piklerde daralmaya sebep olur. Bu durum ise filmin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir. Oksijen ortamında tavlama ile yüzeyden hacimsel bölgelere daha fazla oksijenin göç etmesinden dolayı kristalleşme seviyesinin önemli derecede iyileşmesi, tane boyutu değerinin büyük olmasına neden olmuştur. Ayrıca Çizelge 4.2' de verilen tane boyutu değerleri, literatürdeki fotokatalitik malzemeler için önerilen aralık (<100 nm) ile iyi uyum içindedir (Eufinger vd., 2008).

Bir kristalde piklerin pozisyonlarında kaymalar olduğunu gösteren makro gerilmeler *(<e>)* de kristal yapı üzerinde önemli etkiye sahiplerdir. Küçük makro gerilme değerleri kristalde deformasyonun az olduğunu gösterir. Üretilen TiO_2 filmlerinin tercihli yönelimleri için makro gerilme değerleri Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.2.' de verilen makro gerilmeler incelendiğinde, TiO_2 ve TiO_2-Ar filmleri için bu değerin negatif ve oksijen ile azot ortamlarında tavlanan TiO_2 filmleri için ise pozitif olduğu görülmektedir. Makro gerilme değerinin negatif olması sıkışmış örgü düzlemlerini ve pozitif olması ise genişlemiş örgü düzlemlerini gösterir. Çizelge 4.2' de dikkati çeken diğer bir durum da oksijen ortamında tavlanan TiO_2 filmlerinde makro gerilme değerinin oldukça küçük olmasıdır. Bu durum bu filmin kristalleşme seviyesinin diğer filmlerinkine göre yüksek olmasından dolayı beklenen bir durumdur. Brukit ve anatas kristal sistemlerinde oluşan TiO_2 filmleri için hesaplanan örgü sabitleri ve birim hücrenin hacim değerleri ise Çizelge 4.3' te verilmektedir. Çizelge 4.3 incelendiğinde, diğer filmlere göre yüksek derecede kristalleşen oksijen ortamında tavlanmış TiO_2-O filminde örgü sabitlerinin ve birim hücre hacminin ASTM kartında verilen değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum TiO_2-O filmi için hacimsel bölgelerde kusurların önemli derecede azaldığını gösterir. TiO_2 ve TiO_2-Ar filmlerinde ise makro gerilme değerlerinin negatif çıkması, Çizelge 4.3' te görüldüğü gibi, birim hücre hacimlerinin küçülmesi şeklinde etkisini göstermektedir.

Çizelge 4.2. TiO_2 filmlerinin tane boyutu (*D*) ve makro gerilme (<*e*>) değerleri.

Malzeme	**Tercihli Yönelim**	**D (nm)**	**<e>**
TiO_2	(111)-B	21	$-1{,}65\times10^{-3}$
TiO_2-O	(004)-A	30	$4{,}21\times10^{-5}$
TiO_2-Ar	(004)-A	25	$-3{,}36\times10^{-4}$
TiO_2-N	(004)-A	27	$2{,}10\times10^{-3}$

Çizelge 4.3. TiO_2 filmlerinin örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri.

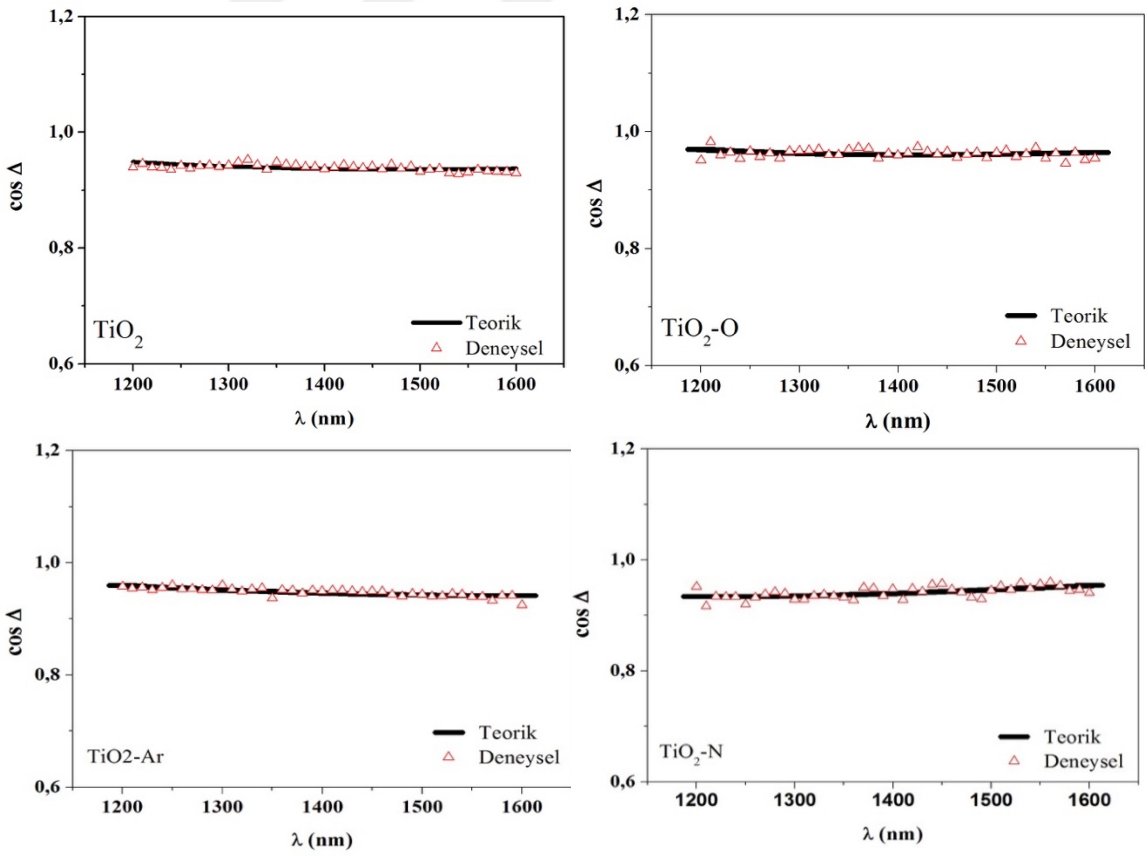
Malzeme	Örgü Sabitleri			Örgü Sabitleri (ASTM)			Birim hücre hacmi V (Å)^3	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V	V (ASTM)
TiO_2 (Brukit)	5,4409	9,1824	5,1353	5,4558	9,1819	5,1429	256,56	257,63
TiO_2-O (Anatas)	3,7851	3,7851	9,5150	3,7852	3,7852	9,5139	136,32	136,31
TiO_2-Ar (Anatas)	3,7840	3,7840	9,5087				136,15	
TiO_2-N (Anatas)	3,7745	3,7745	9,6841				137,97	

4.3. TiO_2 Filmlerinin Optik Özellikleri

4.3.1. TiO_2 filmlerinin kalınlıkları ve optik sabitleri

TiO_2 filmlerinin kalınlıkları ile kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi optik sabitlerini belirlemek için spektroskopik elipsometri tekniği kullanılmıştır. Deneysel Δ değerlerini belirlemek için 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında 80°' lik geliş açısında ölçümler alınmıştır. Soğurma katsayısının küçük olduğu bölgelerde kalınlıkların ve optik sabitlerin hassas olarak belirlenmesine imkan sağlayan Cauchy-Urbach modeli kullanılarak da teorik Δ değerleri elde edilmiştir. TiO_2 filmlerinin cosΔ spektrumları Şekil 4.2' de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde genel olarak tüm filmlerde teorik ve deneysel değerlerler arasındaki uyumun iyi olduğu görülmektedir. Ancak özellikle oksijen ve azot ortamlarında tavlanan TiO_2-O ve TiO_2-N filmlerinde iki değer arasında daha fazla sapma olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum tavlama işlemi ile malzeme yüzeyinden hacimsel bölgelere olan oksijen göçünden dolayı yüzey morfolojilerinin değişimi ile ilgilidir. Özellikle oksijen ortamında tavlama sonucu diğer filmlere göre hacimsel bölgelere oksijen difüzyonunun daha fazla olması, filmlerin kristalleşme seviyelerini iyileştirme etkisi yaratırken (Şekil 4.1), yüzeyde oluşan oksijen boşlukları yüzeyin homojenliğini bozarak kabalaşmasına ve pürüzlüğün artmasına neden olabilir. Lai ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada tavlama sıcaklığı arttıkça yüzeyden fazla miktarda oksijenin kaldırılması ile TiO_2 filmlerinin daha iyi oksitlendiği, ancak yüzey morfolojilerinin

bozulduğu ve homojen olmayan bir yüzey yapılanması sonucu yüzeyin kabalaştığı rapor edilmiştir (Lai vd., 2001). Azot ortamında tavlanan TiO_2 filminde ise yüzeyde oksijen boşluklarının oluşması yanında azotun yüzeydeki eksik bağları tamamlama etkisi de yüzeydeki homojenliği bozarak deneysel Δ değerlerinde sapmalara neden olabilir. Ayrıca, spektroskopik elipsometri tekniği yüzeye oldukça duyarlıdır ve kaba/pürüzlü yüzeyler yansıyan ışığı kısmen kutuplanmış ışık haline getirir. Depolarizasyon etkisi olarak bilinen bu durum ölçüm hatalarını arttırır ve teorik değerlerden sapmalar görülür. TiO_2 filmlerinin spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenen kalınlık değerleri (*d*) ve Cauchy-Urbach parametreleri Çizelge 4.4' te verilmektedir. Çizelge 4.4' te görüldüğü gibi, TiO_2 filmlerinin kalınlık değerlerinde farklı ortamlarda tavlama işleminin etkisi ile önemli bir değişim görülmemiştir. Ancak, oksijen göçünün fazla olduğunu düşündüğümüz iyi kristallenmiş TiO_2-O ve TiO_2-Ar filmlerinde hacimsel bölgelerin düzeninin artması ve yüzey homojenliklerinin daha fazla bozulması, bu filmlerin kalınlık değerlerinin az da olsa değişmesine neden olabilir.



Şekil 4.2. TiO_2 filmlerinin *cos Δ* spektrumları.

Çizelge 4.4. TiO_2 filmlerinin kalınlık değerleri ve Cauchy-Urbach parametreleri.

Malzeme	d (nm)	A_n	B_n (nm)^2	C_n (nm)^4	A_k	B_k (eV)$^{-1}$
TiO_2	220	2,209	0,008	0,045	0,631	0,082
TiO_2-O	249	2,035	0,070	0,105	0,696	0,080
TiO_2-Ar	247	2,129	0,013	0,019	0,654	0,082
TiO_2-N	210	2,210	0,024	0,011	0,637	0,082

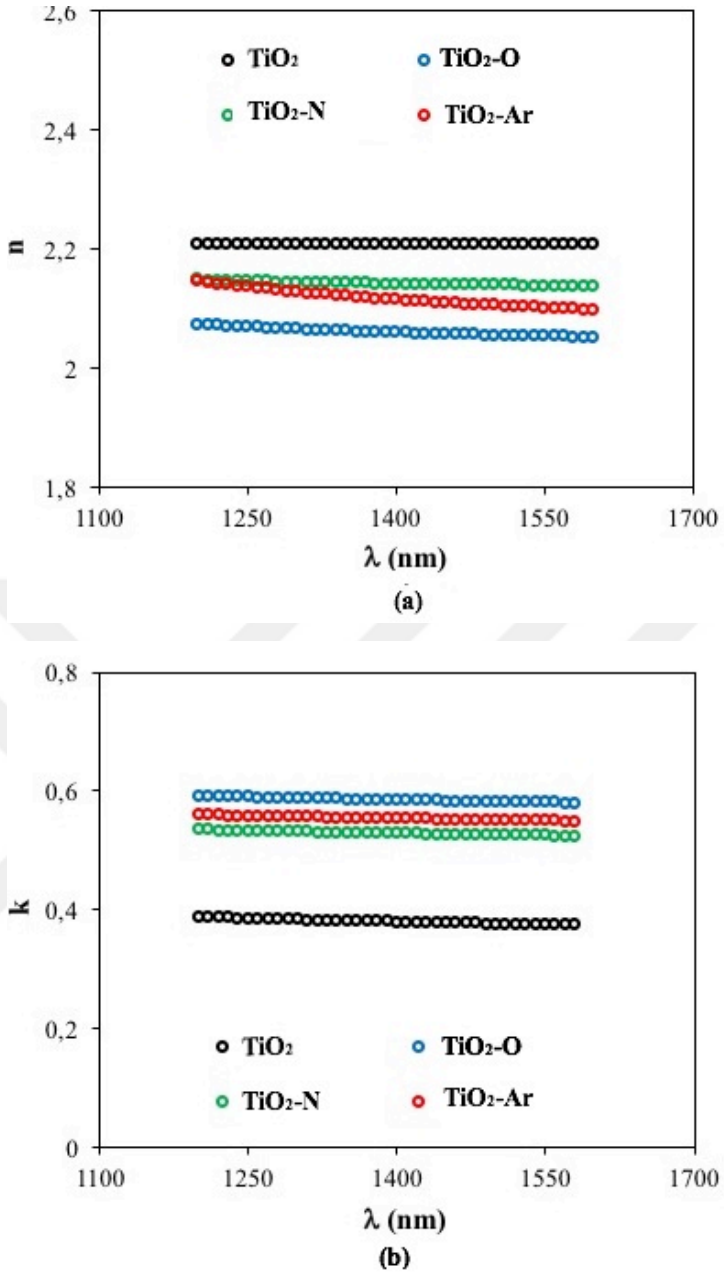
Spektroskopik elipsometri tekniği ile hassas olarak film kalınlığı belirlenebildiği gibi kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri de spektral olarak elde edilebilir. TiO_2 filmlerinin kırılma indisi ve sönüm katsayısı spektrumları Şekil 4.3.a ve Şekil 4.3.b' de verilmiştir. Kırılma indisi spektrumları incelendiğinde her bir film için çalışılan dalgaboyu aralığında kırılma indisi değerlerinin hemen hemen sabit olduğu, ancak literatürde verilen değerlerden ($n_{brukit}=2,58$ ve $n_{anatas}=2,52$) küçük olduğu görülmektedir. Tüm spektral aralıkta TiO_2, TiO_2-O, TiO_2-Ar ve TiO_2-N filmlerinin ortalama kırılma indisi değerleri sırası ile 2,21; 2,05; 2,10 ve 2,16 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 4.3.a' da farklı ortamlarda tavlama işleminin etkisi ile anatas fazda üretilen TiO_2 filmlerinin kırılma indisi değerlerindeki azalış dikkat çekmektedir. Bu durumun farklı ortamlarda tavlanan TiO_2 filmlerinin (004) yönünde tercihli büyüme sergilemelerinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Stefanov ve Österlund (2014) yaptıkları bir çalışmada baskın (004) yönelimli anatas TiO_2 filmlerinin kırılma indisi değerini 2,04 olarak rapor etmişlerdir. Ayrıca tavlanmış TiO_2 filmlerinin kırılma indisi değerlerindeki azalma yüzeylerindeki gözenekliğin artmasından da kaynaklanabilir. Supasai vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada da üretilen anatas-TiO_2 filmlerinin kırılma indisi ve % gözeneklilik değerlerinin sırası ile 1,94-2,15 ve %49-33 arasında değiştiği belirlenmiş ve kırılma indisi değerlerindeki düşüşün gözeneklilikteki artıştan kaynaklanabileceği rapor edilmiştir. Bu tez çalışmasında TiO_2 filmleri için kırılma indisine bağlı olarak gözeneklilik üzerine nicel analiz Eşitlik 4.1 kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Yoldas ve Partlow, 1985):

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

Burada n malzemenin kırılma indisi ve n_d gözenek içermeyen TiO_2 filmlerinin literatürde bilinen kırılma indisi (n_{brukit}= *2,58* ve n_{anatas}= *2,52*) değerleridir. TiO_2 filmleri için ortalama kırılma indisi ve hesaplanan % gözeneklilik değerleri Çizelge 4.5' te verilmektedir. Çizelge 4.5 incelendiğinde, oksijen ortamında tavlanan TiO_2 filmlerinin % gözeneklilik değerinin diğerlerine göre yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum TiO_2-O filminin fotokatalik aktivitesini iyileştirme etkisi yaratabilir. Şekil 4.3.b' de verilen sönüm katsayısı spektrumları incelendiğinde ise, tüm spektral aralıkta değerlerin hemen hemen sabit olduğu görülmektedir. Ayrıca farklı ortamlarda tavlanan TiO_2 filmlerinin sönüm katsayısı değerlerindeki artış da dikkat çekmektedir. Soğurma katsayısı filmin soğurma özelliği ile doğrudan ilişkilidir. Şekil 4.4' te verilen soğurma spektrumlarında da görüldüğü gibi, tavlanmış TiO_2 filmlerinin görünür ve yakın IR bölgelerinde soğurma değerleri yüksektir. Böylece, daha uzun dalgaboylarında (1200-1600 nm) tavlanmış numunelerin soğurma katsayısı değerlerinin yüksek olması beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 4.5. TiO_2 filmleri için ortalama kırılma indisi ve % gözeneklilik değerleri.

Malzeme	**n_{ort}**	**Gözeneklilik (%)**
TiO_2	2,21	31
TiO_2-O	2,05	40
TiO_2-Ar	2,10	36
TiO_2-N	2,16	32

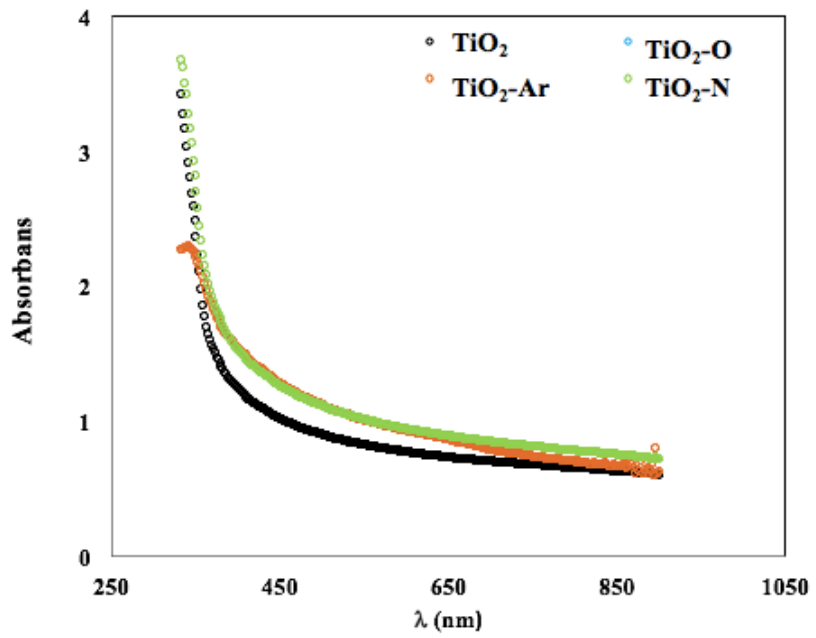


Şekil 4.3. TiO_2 filmlerinin (a) kırılma indisi ve (b) sönüm katsayısı spektrumlar

4.3.2. TiO_2 filmlerinin optik bant aralıkları

TiO_2 filmlerinin özellikle görünür ışık altındaki tepkilerini belirlemek ve optik metot ile bant aralıklarını hesaplayabilmek için soğurma spektrumları alınmıştır. Tüm filmlerin 300-900 nm dalgaboyu aralığında alınan soğurma spektrumları Şekil 4.4' te verilmektedir. Soğurma spektrumları incelendiğinde farklı ortamlarda tavlama işleminin etkisi ile görünür bölgede optiksel soğurma değerlerindeki artış dikkat çekmektedir. Bu durum tavlanan filmlerde yüzeyden hacimsel bölgelere oksijen atomlarının göçü ile

yüzeyde oluşan oksijen boşluklarından kaynaklanmaktadır. Oksijen boşluğu kusurlarının yüzeyin yük durumlarını değiştirerek görünür bölgede optiksel soğurmanın iyileşmesine neden oldukları bilinmektedir (Pereira vd., 2012). Bu durum, tavlama işleminin etkisi ile yüzeyde oluşan oksijen boşluklarının bozduğu yük dengesinin sağlanabilmesi için Ti^{+3} katyonlarının oluşmasından kaynaklanır. Yüzeyden ayrılan bir oksijenin gerisinde bıraktığı iki elektron, iki Ti^{+4} katyonunu iki Ti^{+3} katyonuna indirger ve oksijen boşlukları Ti^{+3}-V_O-Ti^{+3} bağlarının oluşması için köprü rolü üstlenir. Bu durum elektronik bant yapısını modifiye ederek yasak bölge içerisinde bir alt bandın oluşmasına sebep olur ve böylece görünür bölgede optiksel soğurma değerlerinde artış gözlenir (Raut vd., 2011).



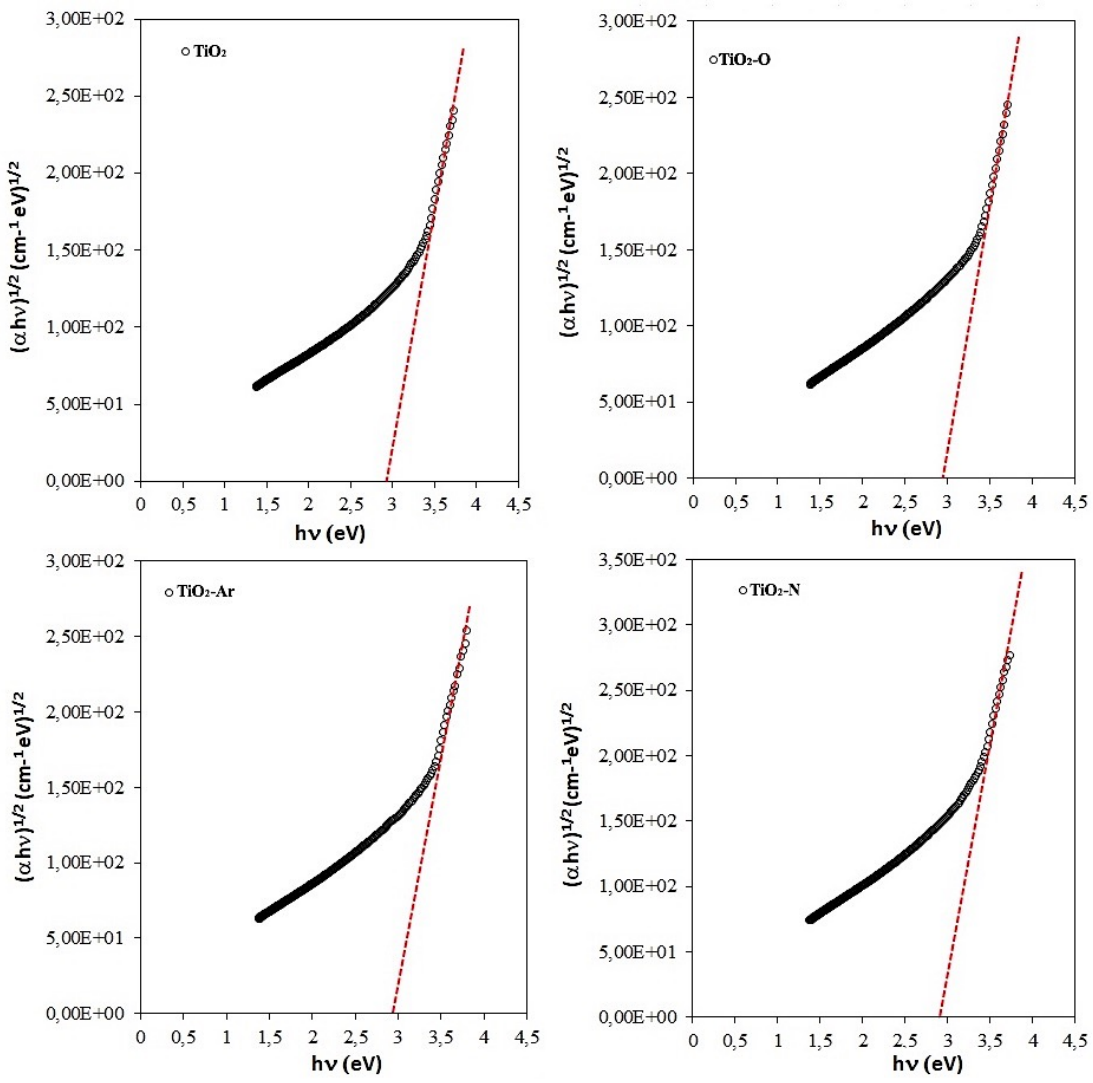
Şekil 4.4. TiO_2 filmlerinin soğurma spektrumları

TiO_2 filmlerinin optik bant aralığı teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyellerini belirleyen önemli bir optiksel parametredir. Anatas TiO_2 filmlerinin indirekt bant aralıklı malzemeler oldukları ve optik bant aralığı değerlerinin 3,2 eV olduğu bilinmektedir (Ganzalez ve Santiago, 2007). Ancak kararsız bir faz olan brukit üretimindeki zorluklardan dolayı az çalışıldığı için; optik bant aralığı, elektronik bant yapısı ve direkt-indirekt doğası tam olarak anlaşılamamıştır. Teorik model ve yaklaşımlara göre direkt bant aralıklı malzemeler olarak kabul gören brukit TiO_2 filmlerinin optik bant aralığı değerleri 1,86- 3,30 eV aralığındadır (Gratzel ve Rotzinger, 1985; Mo ve Ching,

1995; Park vd., 2009; Landmann vd., 2012). Ancak deneysel çalışmalara göre, brukitin direkt bant aralığı değerleri 3,1 - 3,4 eV arasında değişmektedir (Paola vd., 2013). Ayrıca deneysel çalışmalar da kendi içerisinde çelişmektedir. Bazı araştırmacılar direkt bant aralığı hesaplarken (Li ve Ishigaki, 2007; Hu vd., 2009; Stengl ve Kralova, 2011; Nguyen-Phan vd, 2011), bazıları brukitin indirekt bant aralıklı bir yarıiletken olduğunu iddia etmektedir (Koelsch vd., 2002; Reyes-Coronado vd., 2008; Di Paola vd., 2008; Xie vd., 2009; Mattsson ve Österlund, 2010; Kandiel vd., 2010; Shen vd., 2012; Magne vd., 2012). Literatürdeki bu bilgi kargaşasından dolayı bu çalışmada öncelikle TiO_2 filmleri için $\alpha \sim h\nu$ grafikleri çizilmiş ve tüm filmlerin indirekt bant aralıklı malzemeler oldukları tespit edilmiştir. Bu yüzden bu çalışmada optik metot kullanılarak indirekt optik bant aralığı değerleri hesaplanmıştır.

TiO_2 filmlerinin indirekt optik bant aralığı değerlerini belirlemek için çizilen $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ grafikleri Şekil 4.5' te ve hesaplanan bant aralığı değerleri de Çizelge 4.6' da verilmektedir. Çizelge 4.6' da açıkça görüldüğü gibi, tüm filmlerin optik bant aralığı değerleri görünür bölgeye kaymıştır. Brukit zengini TiO_2 filminin indirekt optik bant aralığı değerinin 2,93 eV olduğu görülmektedir. Zallen ve Moret (2006) tarafından yapılan bir çalışmada hazır olarak temin edilen saf brukit TiO_2 kristalleri için indirekt optik bant aralığı değeri 1,9 eV olarak hesaplanmıştır. Ancak bu tez çalışmasında, XRD desenlerinden de görüldüğü gibi, üretilen TiO_2 filmlerinin saf brukit olmaması ve yapıda az da olsa anatas fazın oluşması optik bant aralığı değerinin yüksek çıkmasına neden olabilir. Farklı ortamlarda tavlanan anatas TiO_2 filmlerinin optik bant aralığı değerleri incelendiğinde ise bulk-TiO_2 filmininkine (3,2 eV) göre küçük olduğu görülmektedir. Bu durumun TiO_2-O, TiO_2-N ve TiO_2-Ar filmlerinin stokiyometrisindeki sapmalardan kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bu filmlerin soğurma spektrumlarının da işaret ettiği gibi, tuzak seviyeleri olarak davranan oksijen boşluklarının ve Ti^{+3} yüzey durumlarının elektronik bant yapısını bozması ve bant aralığı içerisinde alt enerji seviyeleri oluşturması optik bant aralığı değerlerinin görünür bölgeye kaymasında aktif bir rol oynayabilir. Literatürde de indirgenmiş TiO_{2-x} filmlerinde stokiyometriden sapmaların optik bant aralığı değerlerinde azalmaya sebep olduğu rapor edilmiştir (Mohammadizadeh vd., 2015; Kim, 2015; Pereiraa vd., 2012; Atay vd., 2018). Ayrıca optik bant aralığı değerlerindeki azalmanın XRD desenlerinin analizlerinde de vurgulandığı gibi, farklı ortamlarda tavlamanın etkisi ile (004) tercihli yönelimli filmlerin elde edilmesinden de

kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Daha önce de bahsedildiği gibi, son yıllarda TiO_2 filmlerinin optik bant aralığını görünür bölgeye kaydırmak ve özelliklerini iyileştirmek için kristal eksen yönelimini kontrol etmek ve *c* ekseni boyunca büyüme sağlamak alternatif bir yol olarak görülmektedir. Literatürde 3,2 eV olarak bilinen indirekt optik bant aralığı değeri (101) düzlemi boyunca tercihli büyüme sergileyen anatas TiO_2 filmleri içindir. Bu çalışmada ise, (101) düzleminden yansımalara ait pikin şiddet olarak oldukça düşük olması ve (004) tercihli yönelimli TiO_2 filmlerinin üretilmiş olması, kristal eksen yönelimi kontrol edilerek optik bant aralığı değerlerinin görünür bölgeye kaydırılabileceği fikrini güçlendirmektedir. Literatürde de TiO_2 filmlerinin özelliklerinin *c* ekseni boyunca büyüme kontrol edilerek iyileştirilebileceği rapor edilmiştir (Stefanov ve Österlund, 2014; Sajan vd., 2015; Atay vd., 2018).



Şekil 4.5. TiO_2 filmlerinin $(\alpha h\nu)^{1/2}$~$h\nu$ değişim grafikleri.

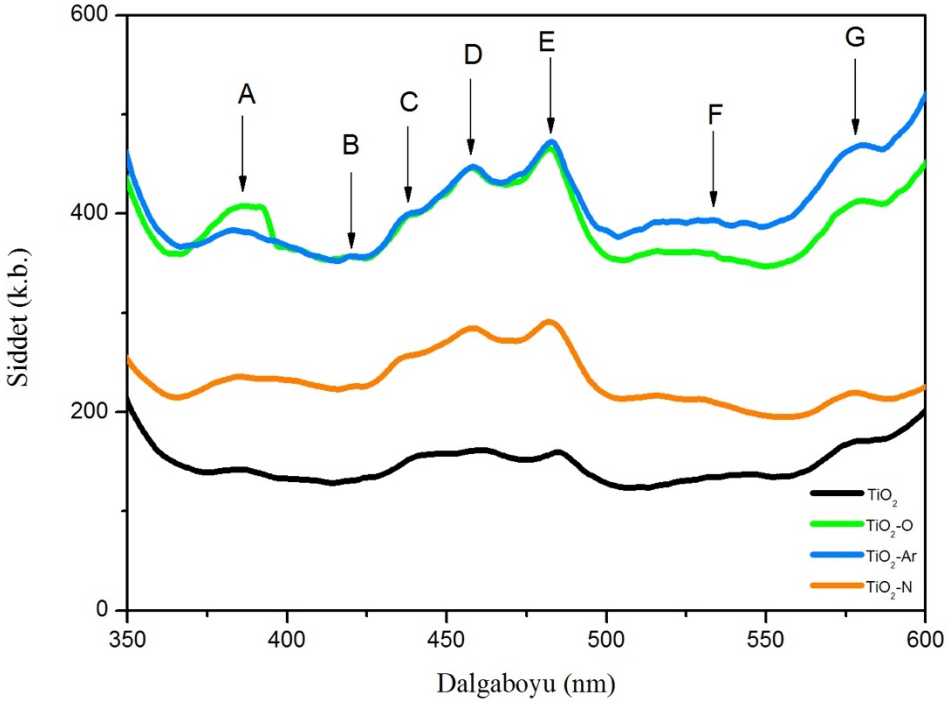
Çizelge 4.6. TiO_2 filmlerinin indirekt optik bant aralığı değerleri.

MALZEME	E_g (eV)
TiO_2	2,93
TiO_2-O	2,96
TiO_2-Ar	2,96
TiO_2-N	2,95

4.3.3. TiO_2 filmlerinin fotolüminesans özellikleri

TiO_2 filmlerinin fotokatalitik özellikleri doğasına, örgüdeki yapısal ve yüzeydeki kusur sitelerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Fotokatalitik uygulamalarda fotouyarılmış elektronların ve hollerin ömrü, örgü/yüzey kusurlarına ve yoğunluklarına göre önemli derecede değişir. Bu durum TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktivitesini etkiler. TiO_2 örgüsündeki yapısal kusurlar "tuzak seviyeleri ve birleşme merkezleri" olarak davranarak elektron-hol çiftlerinin birleşme olasılığını arttırırlar ve böylece fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olurlar (Eufinger vd., 2008). Öte yandan oksijen boşlukları (V_o) ve Ti^{+3} katyonları gibi yüzey kusurları elektron-hol çiftlerinin ayrılmasını iyileştirerek fotokatalitik aktiviteyi arttırma etkisi yaratırlar (Xiong vd., 2012). Bu yüzden fotokatalitik uygulamalarda kullanılacak TiO_2 filmlerinin gerek üretimleri esnasında gerekse üretim sonrası yapılan ısıl işlemler sonucunda oluşan doğal nokta kusurlarının ve tuzak seviyelerinin ayrıntılı olarak incelenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada, TiO_2 filmlerinin fiziksel özellikleri ve fotokatalitik akvitesi üzerinde büyük bir rol oynayan kusur durumlarının varlığı, türü ve yoğunluğu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla fotolüminesans özellikleri incelenmiştir.

TiO_2 filmlerinin oda sıcaklığında alınan fotolüminesans spektrumları Şekil 4.6' da ve bu spektrumda gözlenen fotolüminesans piklerine ait veriler Çizelge 4.7' de verilmektedir. Şekil 4.6 ve Çizelge 4.7 incelendiğinde, tüm spektral aralıkta farklı dalgaboylarında ve farklı şiddetlerde birbirinden ayırt edilebilir fotolüminesans pikleri görülmektedir. Bu pikler TiO_2 filmlerinde kaynakları farklı olan ışımalı geçişleri temsil etmektedir. Tüm filmler için gözlenen fotolüminesans pikleri filmlerin elektronik bant yapıları ve doğal nokta kusur durumları dikkate alınarak iki farklı kısımda incelenmiştir.



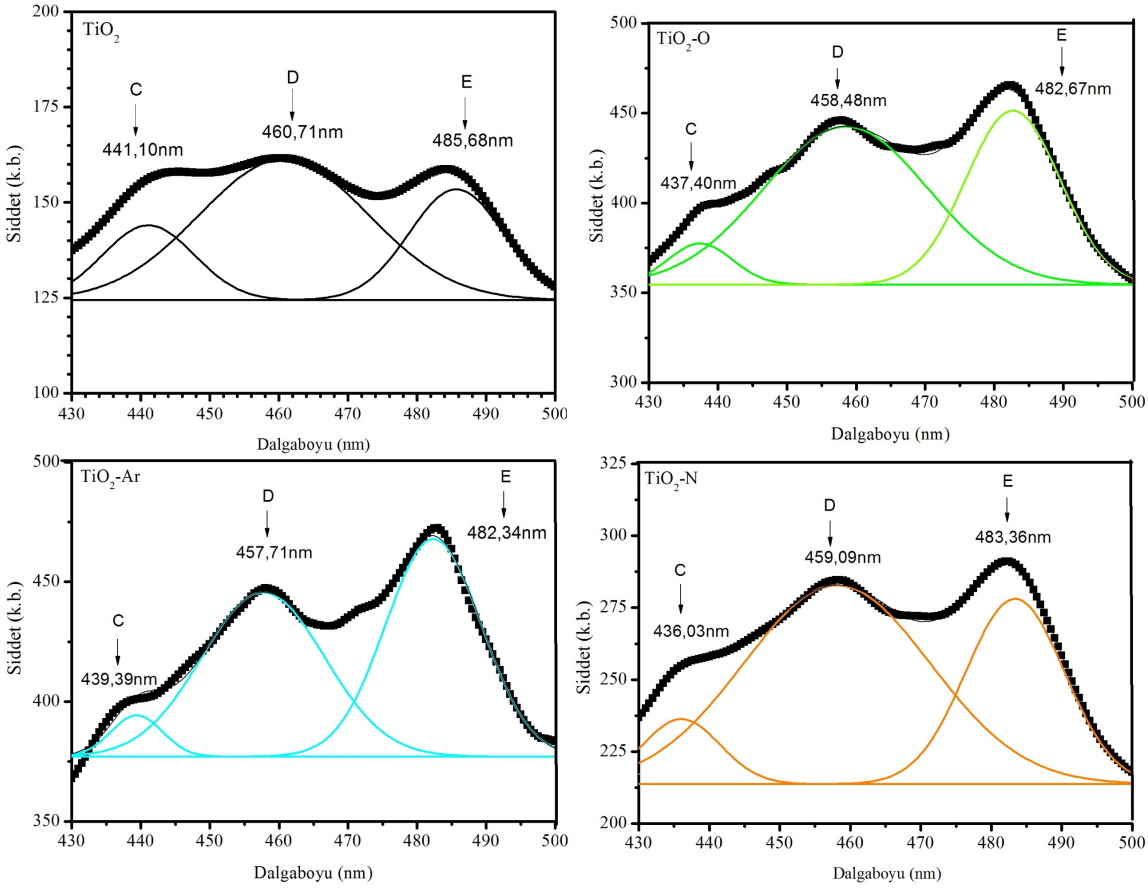
Şekil 4.6. TiO_2 filmlerinin fotolüminesans spektrumları.

Şekil 4.6' da görüldüğü gibi; oksijen, azot ve argon ortamlarında tavlanan anatas zengini TiO_2 filmlerinde ~360-427 nm dalgaboyu aralığında gözlenen fotolüminesans pikleri, filmlerin elektronik bant yapısından kaynaklı banttan banda izinli direkt ve indirekt geçişlerin varlığını göstermektedir. Oksijen, argon ve azot ortamlarında tavlanmış TiO_2 filmlerinde ~422 nm dalgaboyunda gözlenen küçük şiddetli B pikleri, iletim bandındaki elektronların valans bandına indirekt geçişlerinden kaynaklanan emisyonların bir işaretidir. Ancak banttan banda bir elektronun ışımalı geçişi için fonon destekli bir süreç gerekir ve bu süreçte bir fonon soğurulur veya salınır. Fotolüminesans spektrumlarındaki B pikinin (~2,93 eV), Daude vd. (1977) tarafından anatas TiO_2 filmlerinin elektronik bant yapısı üzerine yapılan bir çalışmada 2,91 eV olarak hesaplanan teorik değere göre $\Gamma \rightarrow X$ izinli indirekt geçişlerden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Burada Γ ve X sırası ile iletim bandının minimumuna ve valans bandının maksimumuna karşılık gelen k değerlerini göstermektedir. Kernazhitsky vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada da benzer deneysel sonuçlara ulaşılmış ve indirekt geçişlerin izleri 3,05 eV, 3,1 eV ve 3,17-3,19 eV enerji değerlerinde fotolüminesans pikleri ile gözlenmiştir. Tavlanmış filmlerde ~3,22 eV değerinde etkisini gösteren fotolüminesans piki (A) ise izinli direkt geçişlerin başlangıcı olarak düşünülebilir. Gözlenen bu pik, bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu olarak

da bilinir. İndirekt bant aralıklı bir malzeme olan anatas TiO_2 filmlerinde direkt geçişlerin gözlenebileceği bazı deneysel çalışmalarda da gösterilmiştir (Kernazhitsky vd., 2014; Liu vd., 2007; Pan vd., 2005). Bu çalışmalarda direkt geçişlerin sırası ile 3,26 eV, 3,69 eV ve 3,40 eV enerji değerlerinde gözlendiği rapor edilmiştir. Ayrıca fotolüminesans spektrumları incelendiğinde oksijen ortamında tavlanmış TiO_2-O filminde A pikinin şiddetindeki artış dikkat çekmektedir. Bu durumun, XRD desenlerinde (Şekil 4.1) de açıkça görüldüğü gibi, oksijen ortamında uygulanan ısıl işlem sonucu yüzeyden hacimsel bölgelere göç eden oksijen atomlarının filmin kristalleşme seviyesini iyileştirmesinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu çalışmada brukit zengini olarak üretilen TiO_2 filmlerinde ise ~385 nm dalgaboyunda gözlenen A pikinin izinli direkt geçişin varlığını ve farklı ortamlarda tavlanmış TiO_2 filmlerinde gözlendiği kadar şiddetli olmasa da ~425 nm' deki B pikinin ise indirekt geçişlerin varlığını gösterdiğini düşünmekteyiz. Ancak, daha önce de belirtildiği gibi, TiO_2 fazları içerisinde kararsız olmaları nedeni ile üretimlerinde karşılaşılan zorluklardan dolayı özellikleri en az bilinen brukittir. Brukit TiO_2 filmlerinin fotolüminesans özellikleri üzerine yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanılamamıştır. Üstelik bu filmin direkt/indirekt doğası henüz tam olarak aydınlatılmadığı için teorik olarak geliştirilen elektronik bant yapıları da banttan banda geçişleri açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Belirtilen bu sebeplerden dolayı bu çalışmada üretilen brukit zengini TiO_2 filmleri için banttan banda izinli direkt ve indirekt geçişleri temsil ettiğini düşündüğümüz A ve B piklerini destekleyici çalışmalar sunulamamıştır.

Şekil 4.6' da verilen fotolüminesans spektrumlarında tüm TiO_2 filmleri için ~427 nm' den daha uzun dalgaboylarında gözlenen fotolüminesans pikleri ise filmlerin yüzey kusur durumlarından kaynaklanan emisyonları işaret etmektedir (Fang vd., 2008; Li vd., 2005; Lei vd., 2001). Fotolüminesans spektrumlarında uzun dalgaboylarında dikkati çeken ilk nokta C, D ve E piklerinin varlığı ile birlikte geniş bir fotolüminesans bandının oluşmasıdır. Bu bandın oluşmasına sebep olan görünür alt emisyon piklerini ayrıntılı olarak incelemek için çoklu-pik Gaussian eğri fitleme metodu ile eğri uyumu işlemi yapılmıştır. Tüm filmler için bant içerisindeki emisyon piklerine karşılık gelen C, D ve E alt pikleri ve dalgaboyu değerleri Şekil 4.7.'de verilmektedir. Çizelge 4.7' de görüldüğü gibi, C ve D alt piklerinin, yüzeyde oluşan oksijen boşluklarının etkisi ile fotouyarılmış elektronların ve hollerin birleşimi sonucu ışımalı eksitonik geçişlerden kaynaklandığını düşünmekteyiz. (Kernazhitsky vd., 2014; Baiju vd., 2009; Lei vd., 2001). Oksijen ve argon

ortamlarında tavlama ile C ve D piklerinin şiddetindeki artış, belirtilen ortamlarda tavlama ile filmlerin yüzeylerinde daha fazla oksijen boşluklarının oluştuğunun bir göstergesidir. Fotolüminesans spektrumlarında gözlenen E emisyon pikinin ise, yüzeydeki oksijen boşlukları vasıtasıyla oluşan Ti^{+3} katyonlarının fotouyarılmış elektronlar için tuzak olarak davranmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz (Tripathi vd., 2015; Yu vd., 2002). F ve G emisyon pikleri de sırasıyla yeşil ve sarı emisyonlar olup, yapıdaki oksijen boşlukları hakkında bilgi vermektedir (Mathew vd., 2012; Byzynski vd., 2015). Özellikle sarı emisyon piklerinin, yüzeylerindeki oksijen boşluklarının daha fazla olduğunu düşündüğümüz oksijen ve argon ortamlarında tavlanan TiO_2-O ve TiO_2-Ar filmlerinde daha şiddetli olması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca azot ortamında tavlanan filmlerde görünür emisyon piklerinin şiddetlerinin oksijen ve argon ortamlarında tavlanan filmlerininkine göre düşük olduğu dikkat çekmektedir. Literatürde TiO_2 filmlerinin azot ortamında tavlanması üzerine yapılan çalışmalara rastlanılamamıştır. Ancak azot katkılı TiO_2 filmleri dikkate alındığında azotun etkisiyle Ti^{+3} katyonlarının **i)** yüzeyden hacimsel bölgelere oksijen göçü (Ti^{+3}-V_O-Ti^{+3} bağlarının oluşması), **ii)** azotun oksijen boşluğunun yerine geçmesi (N-Ti^{+3}-V_O bağlarının oluşması) şeklinde oluşturulabileceği rapor edilmiştir (Esaka vd., 1997). Bu çalışmada azot ortamında tavlanan filmlerin fotolüminesans piklerinin şiddetlerindeki düşüşün, yüzeyden hacimsel bölgelere oksijen göçünün daha az olmasından ve azotun oksijen boşluklarının yerine geçerek N-Ti^{+3}-V_O (N_2 iyonik yarıçapı, 0,11Å, O_2 iyonik yarıçapı 0,09 Å) bağlarının oluşması sonucu oksijen boşluklarının azalmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 4.7. TiO_2 filmlerinin Gaussian analizine ait fotolüminesans spektrumları.

Çizelge 4.7. TiO_2 filmleri için olası geçişler ve kusur durumları.

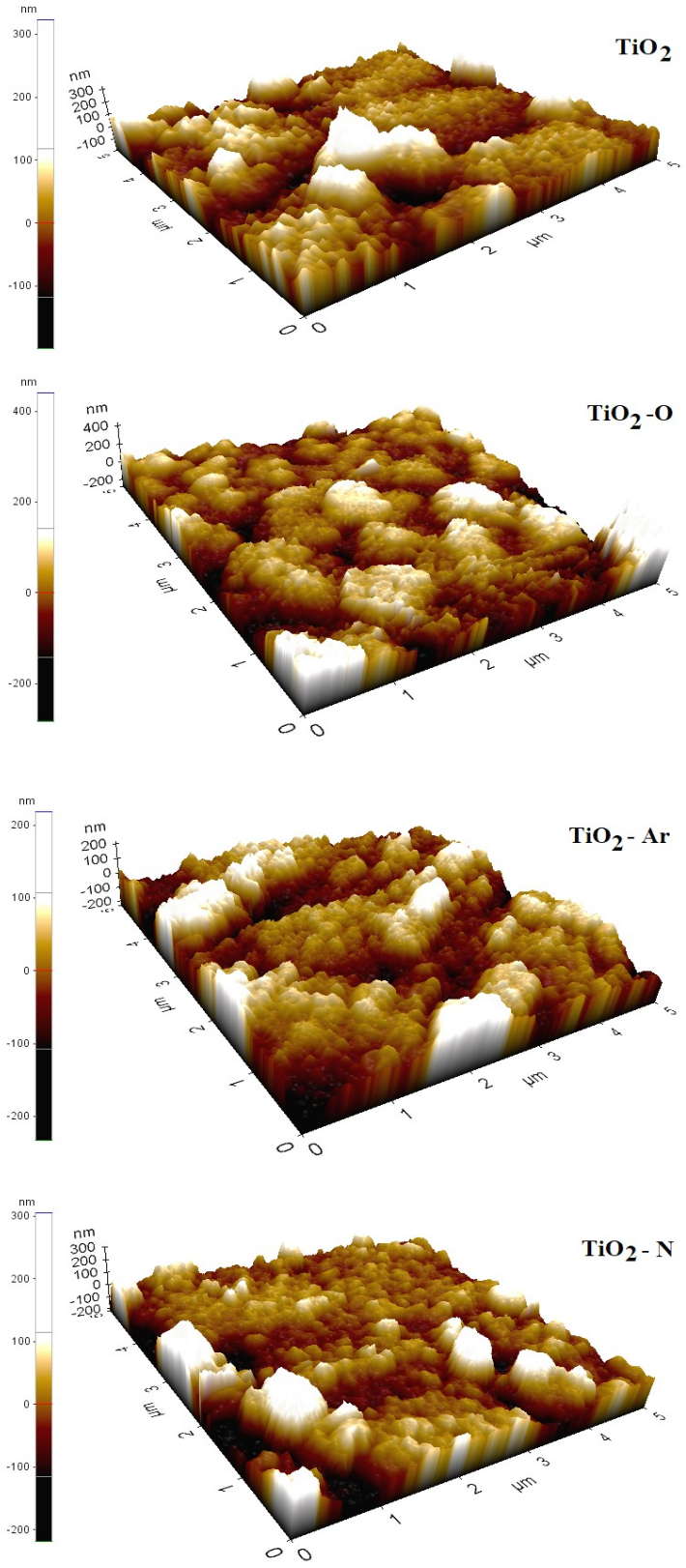
Malzeme	Kod	λ (nm)	E (eV)	Geçiş Türü	Fotolüminesans Kaynağı
TiO_2	A	385	3,22	Direkt geçiş	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	B	425	2,91	İndirekt geçiş	$\Gamma \rightarrow X$ indirekt geçişi
	C	441	2,81	Eksitonik geçiş	Oksijen boşluklarının etkisi ile fotouyarılmış elektronların ve hollerin birleşimi
	D	460	2,69		
	E	485	2,55		Mavi emisyon (Ti^{+3} kusur durumları)
	F	544	2,27		Yeşil emisyon (V_O kusur durumları)
	G	579	2,14		Sarı emisyon (V_O kusur durumları)
TiO_2-O	A	386	3,21	Direkt geçiş	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	B	421	2,94	İndirekt geçiş	$\Gamma \rightarrow X$ indirekt geçişi
	C	437	2,83	Eksitonik geçiş	Oksijen boşluklarının etkisi ile fotouyarılmış elektronların ve hollerin birleşimi
	D	458	2,70		
	E	482	2,57		Mavi emisyon (Ti^{+3} kusur durumları)
	F	528	2,34		Yeşil emisyon (V_O kusur durumları)
	G	580	2,13		Sarı emisyon (V_O kusur durumları)
TiO_2-Ar	A	383	3,23	Direkt geçiş	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	B	421	2,94	İndirekt geçiş	$\Gamma \rightarrow X$ indirekt geçişi
	C	436	2,84	Eksitonik geçiş	Oksijen boşluklarının etkisi ile fotouyarılmış elektronların ve hollerin birleşimi
	D	459	2,70		
	E	483	2,56		Mavi emisyon (Ti^{+3} kusur durumları)
	F	533	2,32		Yeşil emisyon (V_O kusur durumları)
	G	580	2,13		Sarı emisyon (V_O kusur durumları)
TiO_2-N	A	385	3,22	Direkt geçiş	Bant kenarına yakın serbest eksiton emisyonu
	B	423	2,93	İndirekt geçiş	$\Gamma \rightarrow X$ indirekt geçişi
	C	437	2,83	Eksitonik geçiş	Oksijen boşluklarının etkisi ile fotouyarılmış elektronların ve hollerin birleşimi
	D	458	2,70		
	E	482	2,57		Mavi emisyon (Ti^{+3} kusur durumları)
	F	529	2,34		Yeşil emisyon (V_O kusur durumları)
	G	578	2,14		Sarı emisyon (V_O kusur durumları)

4.4. TiO_2 Filmlerinin Yüzey Özellikleri

TiO_2 filmlerinin yüzey özellikleri fotokatalitik aktivite üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüzey morfolojisi, yüzeyin pürüzlülük derecesi ve gözenekli yapısı organik kirleticiler ile fotokatalizör yüzeyi arasında ışık etkisi ile gerçekleşen etkileşimlerin düzenlenmesinde etkin rol oynar. Yüzey pürüzlülüğünün ve/veya gözenekliliğinin artması aktif yüzey alanını arttırarak organik boyanın parçalanmasını kolaylaştırır. Belirtilen sebeplerden dolayı fotokatalitik uygulamalarda kullanılacak TiO_2 filmlerinin yüzey özelliklerinin bilinmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada TiO_2 filmlerinin yüzey özellikleri üzerine farklı ortamlarda ısıl tavlama işleminin etkisini incelemek için AFM ve SEM görüntüleri alınmıştır.

TiO_2 filmlerinin AFM görüntüleri Şekil 4.8' de verilmektedir. Brukit-TiO_2 filmlerinin AFM görüntüsü incelendiğinde yüzeyin homojen olmadığı açıkça görülmektedir. Birbirinden ayırt edilemeyen küçük tanelerin yüzeye yayılarak tabaka tipi yapılanmanın oluştuğu bölgeler dikkat çekmektedir. Ayrıca yüzeyde farklı yüksekliklere sahip beyaz oluşumlar farklı büyüklükteki tanelerin bir araya gelerek kümeler oluşturmasından ve bu bölgeleri büyüme merkezi olarak seçmelerinden kaynaklanabilir. Farklı ortamlarda tavlanmış TiO_2 filmlerinin AFM görüntülerinde ise dikkati çeken ilk nokta; birbirinden ayırt edilebilir taneli bir yapılanmanın baskınlaşması yanında, tavlama ortamına bağlı olarak farklı etkilerin ortaya çıkmasıdır. Tavlama işleminin etkisi ile indirgenmiş ve iyi oksitlenmiş TiO_{2-x} filmlerinin yüzey özelliklerindeki bu keskin farklılık tavlama ortamına bağlı olarak gerçekleşen oksijen göçü ile açıklanabilir. Genel olarak tavlanmış tüm TiO_2 filmlerinde ısıl işlemin etkisi ile yüzeyden hacimsel bölgelere oksijen atomları göç ederek kristalleşme seviyelerinin iyileşmesine neden olmuştur. Ancak, bu göç olayı aynı zamanda filmlerin yüzeyinde oksijen boşluklarının oluşmasına da neden olacağı için yüzeyin önemli derecede değişmesi söz konusudur. Yüzeyden fazla miktarda oksijen kaldırıldığında hacimsel bölgelerde atom dizilimlerinin düzeni artarken, yüzey morfolojisinde bozulma ve kabalaşmalar meydana gelebilir. Böylece tavlama işlemi filmlerin hem kristalleşme seviyelerine hem de yüzey morfolojileri ile yüzeyde ve hacimsel bölgelerdeki kimyasal bileşimine (stokiyometri) önemli derecede etki eder (Lai vd., 2001). Ayrıca daha önce de vurgulandığı gibi, yüzeyde oluşan oksijen boşlukları Ti^{+4} katyonlarını indirgeyerek Ti^{+3} katyonlarının yüzey kusuru olarak oluşmasına da neden

olur. Ti^{+3} kusurlarının da TiO_2 filmlerinin yüzey kimyasını önemli derece etkilediği bilinmektedir (Xiong vd., 2012). Bu açıklamalar doğrultusunda en iyi kristalleşme seviyesine sahip TiO_2-O filminde yüzey ile oksijen gazı arasındaki etkileşimin yüzeyin daha fazla kabalaşmasına neden olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum, oksijen ortamında tavlama ile yüzeyden daha fazla oksijenin kaldırılmasına bağlı olarak artan oksijen boşluklarının yüzey pürüzlüğünü arttırması ile etkisini göstermiştir. Ayrıca TiO_2-O filminin AFM görüntüsü incelendiğinde, büyük tanelerin oluştuğu ve tanelerin yüzey boyunca yayıldığı görülmektedir. Bu oluşumun yanında, beyaz bölgelerin de dışında, tanelerin bir araya gelmesi ile kümelenmelerin de oluştuğu dikkat çekmektedir. Bu kümeler, TiO_2-O filminde yüzeyden daha fazla oksijen kaldırıldığının göstergesi olarak düşünülebilir. Lei vd. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada da oksijen ortamında tavlanan TiO_2 filmlerinde tavlama sıcaklığına bağlı olarak yüzeyden daha fazla oksijen kaldırıldığında, yüzeyin kabalaştığı ve üç boyutlu kümelerin oluştuğu rapor edilmiştir. Azot ve argon ortamlarında tavlanan TiO_2 filmlerinin AFM görüntüleri incelendiğinde ise, oksijen ortamında tavlamaya göre farklı yüzey morfolojilerinin oluştuğu görülmektedir. Argon ortamında tavlama sonucunda yüzeyde tane boyutlarındaki küçülme ve hacimsel bölgelere oksijen göçünden kaynaklı çukurlaşma şeklindeki değişimler dikkat çekmektedir. TiO_2-Ar filmlerinin yüzeyinde oksijen ortamında tavlamaya göre büyük kümelerin oluşmasından ziyade, tanelerin yüzeye yayıldığı söylenebilir. Bu durum argon ortamında tavlama ile yüzeyden hacimsel bölgelere oksijen göçünün daha az olduğunun bir işaretidir. XRD desenlerinde de görüldüğü gibi, TiO_2-Ar filminin kristalleşme seviyesinin TiO_2-O filmininkine göre düşük olması da bu durumu desteklemektedir. TiO_2-N filminin AFM görüntüsünde ise yüzeyde beyaz bölgelerin dışında tanelerin belirgin bir şekilde yüzeye yayılarak tabaka tipi yüzey yapılanmanın baskınlaşmaya başladığı dikkat çekmektedir. Bu durum azot ortamında tavlama ile yüzeyden hacimsel bölgelere oksijen göçünün, oksijen ve argon ortamlarına göre daha az olduğunu göstermektedir. Ayrıca XRD desenlerinin analizinde de belirtildiği gibi, bu durum TiO_2-N filminin kristalleşme seviyesinin düşmesine de sebep olmuştur. Yapısal ve yüzey özelliklerdeki bu değişim azot ortamında tavlama ile yüzeyde oksijen boşluklarının oluşması yanında azotun yüzeydeki eksik bağları tamamlama etkisinden de kaynaklanabilir. Bu değerlendirmeler ışığında tüm filmlerin AFM görüntülerinden oksijen ortamında tavlanmış TiO_2-O filminin en kaba ve pürüzlü yüzeye sahip olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.8. TiO_2 filmlerinin AFM görüntüleri.

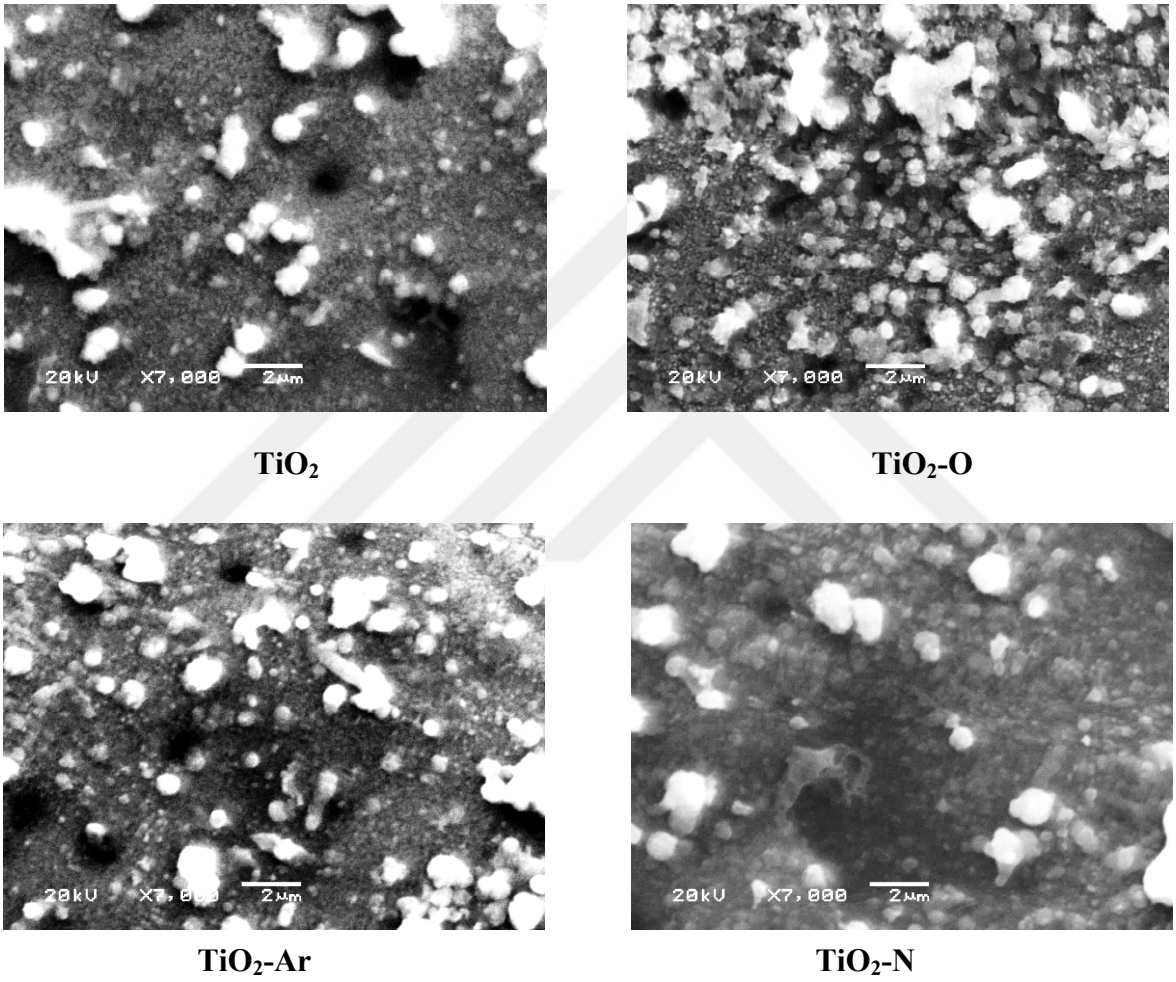
TiO_2 filmlerinin AFM görüntülerinden elde edilen R_{pv}, R_q ve R_a pürüzlülük değerleri Çizelge 4.8' de verilmektedir. Isıl tavlama işlemi ile yüzeyden hacimsel bölgelere olan oksijen göçünün yüzeyi bozarak kabalaştırması ve yüzey morfolojisinin bozulması kullanılan gaz ortamına bağlı olarak değiştiği için, pürüzlülük değerlerinin farklı olması beklenen bir durumdur. Tavlamanın etkisi ile yüzeyden kaldırılan oksijen miktarı arttıkça yüzey homojenliği bozulacağı için yüzey pürüzlülüğü değerlerinde artış beklenir. Bu durum Çizelge 4.8' de görüldüğü gibi yüzeyinde en fazla oksijen boşluğu oluşan TiO_2-O filminin en yüksek pürüzlülük değerine sahip olması ile de desteklenmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi, yüzey pürüzlülüğün artması aktif yüzey alanını arttırarak fotokatalitik aktiviteyi iyileştirme etkisi yaratır. Buradan yola çıkarak daha pürüzlü yüzeye sahip TiO_2-O filminin fotoaktivitesinin, TiO_2-Ar ve TiO_2-N filmlerininkine göre daha iyi olacağını tahmin etmekteyiz.

Çizelge 4.8. TiO_2 filmlerine ait pürüzlülük değerleri.

Malzeme	**R_{pv} (nm)**	**R_q (nm)**	**R_a (nm)**
TiO_2	522	60	44
TiO_2-O	724	73	55
TiO_2-Ar	451	60	48
TiO_2-N	524	59	41

TiO_2 filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.9' da verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde filmlerin yüzey özellikleri üzerine farklı ortamlarda tavlama işleminin farklı etkileri açıkça görülmektedir. Brukit TiO_2 filminin yüzeye tutunmasının iyi olduğu, ancak yüzeyde yığılma şeklinde kusurların (beyaz bölgeler) oluştuğu söylenebilir. AFM görüntülerinin analizinde de belirtildiği gibi, ısıl tavlamanın etkisiyle hacimsel bölgelere olan oksijen göçü sonucu yüzeylerde oluşan oksijen boşlukları SEM görüntülerinde beyaz bölgelerin artması şeklinde dolaylı etkisini göstermiştir. Özellikle oksijen ortamında tavlama ile daha belirgin hale gelen bu durum TiO_2-O filminde yüzeyde oluşan oksijen boşluklarının daha fazla olduğunu işaret etmektedir. Argon ortamında tavlama ile oksijen

gazının yaptığı etki kadar olmasa da, yığılma şeklindeki beyaz bölgelerin arttığı görülmektedir. Bu durum TiO_2-Ar filminde TiO_2-O filmine göre oksijen boşluklarının daha az oluştuğunun bir göstergesidir. TiO_2-N filmlerinin yüzeyi ise diğer tavlanmış filmlerininkine göre farklılık göstermiştir. AFM görüntülerinin incelenmesinde de vurgulandığı gibi, bu durumun yüzeye yayılan tanelerin tabaka tipi yapılanmayı baskınlaştırma etkisi yaratmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.



TiO_2 **TiO_2-O**

TiO_2-Ar **TiO_2-N**

Şekil 4.9. TiO_2 filmlerinin SEM görüntüleri.

TiO_2 filmlerinin stokiyometrisi ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla element analizleri EDX ile yapılmıştır. Tüm filmler için Ti ve O elementlerinin atomik yüzdeleri ile O/Ti atomik oranları Çizelge 4.9' da verilmektedir. Çizelge 4.9 incelendiğinde tüm filmlerde stokiyometriden sapma olduğu dikkat çekmektedir. Brukit TiO_2 filminde O/Ti atomik oranının 2 değerinden büyük olması yapıda oksijen fazlalığının bir göstergesidir. Ancak oksijen, argon ve azot ortamlarında tavlama sonucunda TiO_2

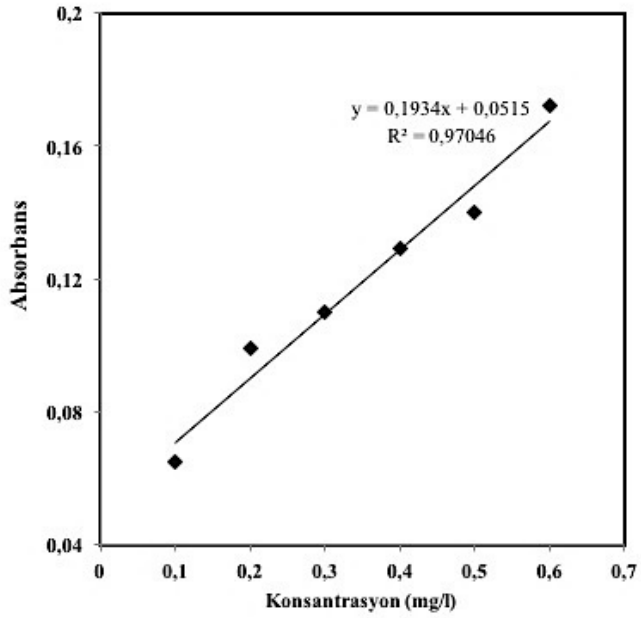
filmlerinde oksijen eksikliği oluşmuştur. Bu durum tavlanmış TiO_2 filmlerinin indirgenmiş TiO_{2-x} şeklinde üretildiğini göstermektedir. Farklı ortamlarda tavlanmış filmlerin element analizleri sonucunda, tavlama ortamının stokiyometriyi etkilediği ve özellikle oksijen ortamında tavlamanın film yüzeyinde oksijen boşluklarının oluşturulmasında etkin bir rol oynadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.9. Ti ve O elementlerinin atomik yüzdeleri ve O/Ti atomik oranları.

Malzeme	**Ti (%)**	**O (%)**	**O/Ti**
TiO_2	30,60	69,40	2,27
TiO_2-O	44,70	55,30	1,24
TiO_2-Ar	40,20	59,80	1,49
TiO_2-N	38,23	61,77	1,62

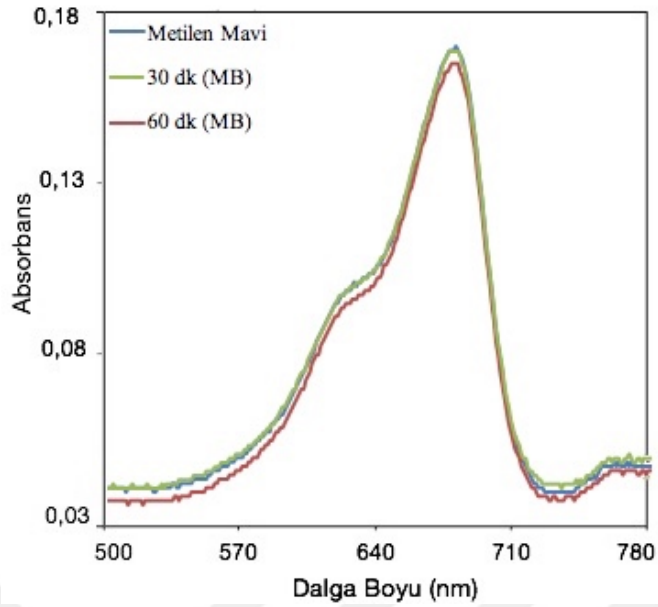
4.5. TiO_2 Filmlerinin Fotokatalitik Özellikleri

Bu çalışmada TiO_2 filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyellerini belirlemek ve farklı ortamlarda ısıl tavlama işleminin etkisini görmek için organik kirletici olarak metilen mavisi ($C_{16}H_{18}CIN_3S.xH_2O$, Sigma Aldrich, %97) kullanılarak fotokatalitik testler yapılmıştır. 0,1 mg/l' lik adımlarla 0,1-0,6 mg/l aralığındaki konsantrasyonlarda altı farklı metilen mavisi sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Tüm çözeltilerin UV-Vis spektrofotometre cihazı ile 300-900 nm dalgaboyu aralığında soğurma değerleri ölçülerek metilen mavisinin karakteristik soğurma piki 664 nm değerinde gözlenmiştir. Çözeltilerin 664 nm dalgaboyunda belirlenen soğurma değerleri kullanılarak Şekil 4.10' da verilen kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve lineer denklemi *A=0,1934 (C)+0,0515* olarak bulunmuştur. TiO_2 fotokatalizörlerinin mor ötesi ışık kaynağı altında tutulması sonucu bozunan metilen mavisi çözeltisinin konsantrasyonuna göre tüm filmlerin fotokatalitik özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Standart metilen mavisi çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon grafiği.

Fotokatalitik testler için 0,6 mg/l konsantrasyonundaki metilen mavisi çözeltisi kullanılmış ve 10 ml alınarak petri kabına konulmuştur. Önce metilen mavisinin bozunmasında TiO_2 fotokatalizörü kullanılmadan sadece mor ötesi ışık kaynağının etkisini belirlemek için 30 dk ve 60 dk ışınlanmış metilen mavisi çözeltisinin soğurma spektrumları alınmıştır. Metilen mavisi çözeltisinin soğurma spektrumları Şekil 4.11' de verilmektedir. Soğurma spektrumları incelenerek UV ışınlarının etkisi ile metilen mavisi çözeltisinin soğurma değerlerinde önemli bir değişim olmadığı ve böylece dikkate değer bir bozunuma uğramadığı sonucuna varılmıştır.

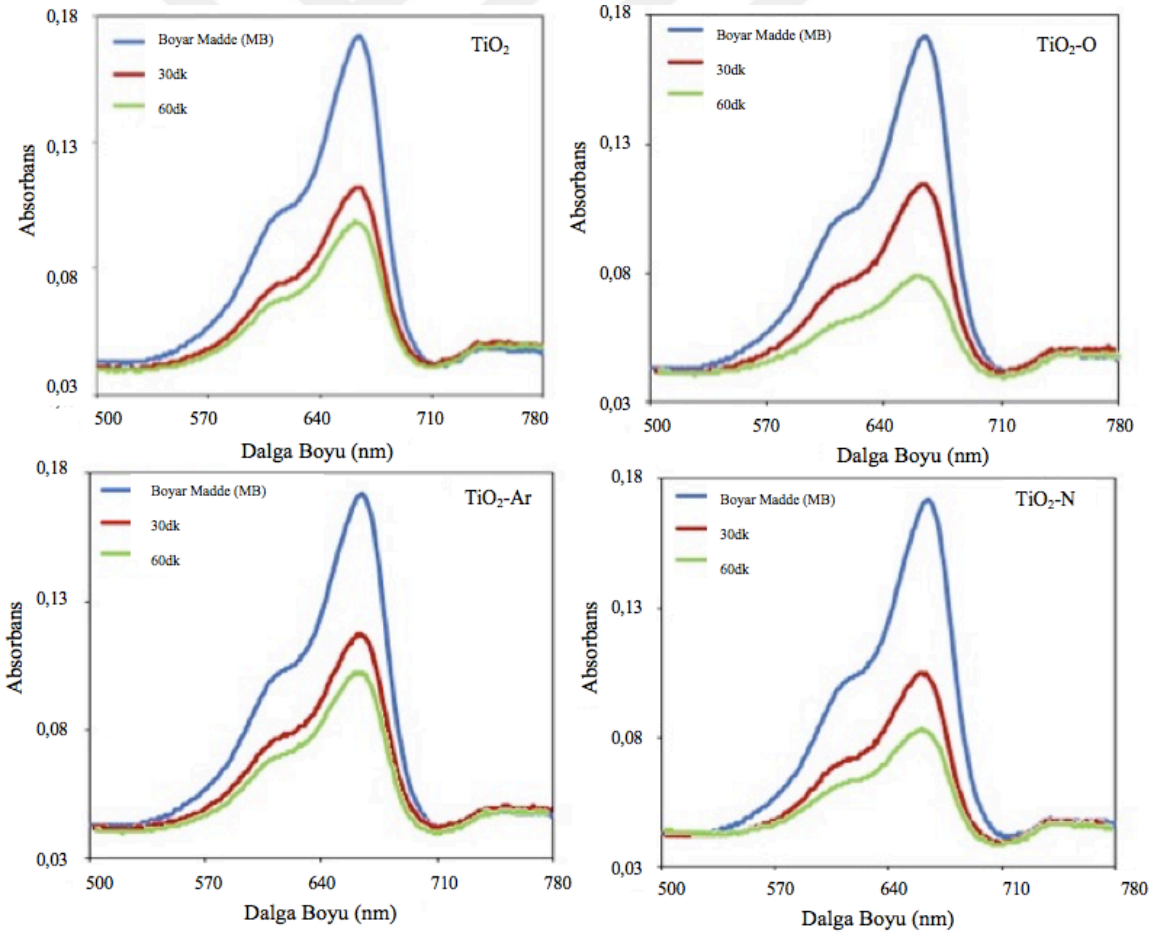


Şekil 4.11. Metilen mavisi çözeltisinin soğurma spektrumu.

Fotokatalitik testler için üretilen TiO_2 filmi bir tutacak yardımıyla metilen mavisi çözeltisinin içine dik olarak yerleştirilmiştir. TiO_2 filminin metilen mavisi çözeltisini iyi adsorblayabilmesi için çözelti manuel olarak karıştırılmış ve yarım saat karanlık ortamda bekletilmiştir. Şekil 4.12' de görüldüğü gibi malzemenin ışın kaynağına uzaklığı 10 cm olarak ayarlanmış ve aydınlatma kaynağı olarak mor ötesi lamba (UVC=254 nm, Osram 15 W) kullanılmıştır. TiO_2 filminin fotokatalitik özelliklerini belirleyebilmek için her yarım saatte bir metilen mavisinin soğurma spektrumları alınmış ve bir saat sonunda fotokatalitik işlem sonlandırılmıştır. Belirtilen işlemler tüm filmler için ayrı ayrı yapılmış ve başlangıçta koyu mavi tonlarındaki metilen mavisi çözeltisinin fotokatalitik etki ile bozunması sonucunda renginde meydana gelen saydamlaşma görsel olarak tespit edilmiştir. TiO_2 fotokatalizörleri ile bozunan metilen mavisi çözeltisinin zamana bağlı soğurma spektrumları Şekil 4.13' te verilmektedir. Üretilen TiO_2 katalizörlerinin metilen mavisinin bozunmasında etkin rol aldıkları ve ışınlama süresi arttıkça soğurma değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum metilen mavisinin bozunmasının uzun süre ışınlama ile daha etkin yapılabildiğini göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.13' ten TiO_2 filmlerinin farklı ortamlarda tavlanması ile metilen mavisinin bozunma oranının değiştiği ve fotokatalitik özellikleri iyileştirme açısından en olumlu etkinin oksijen ve azot ortamlarında tavlama ile elde edildiği belirlenmiştir.



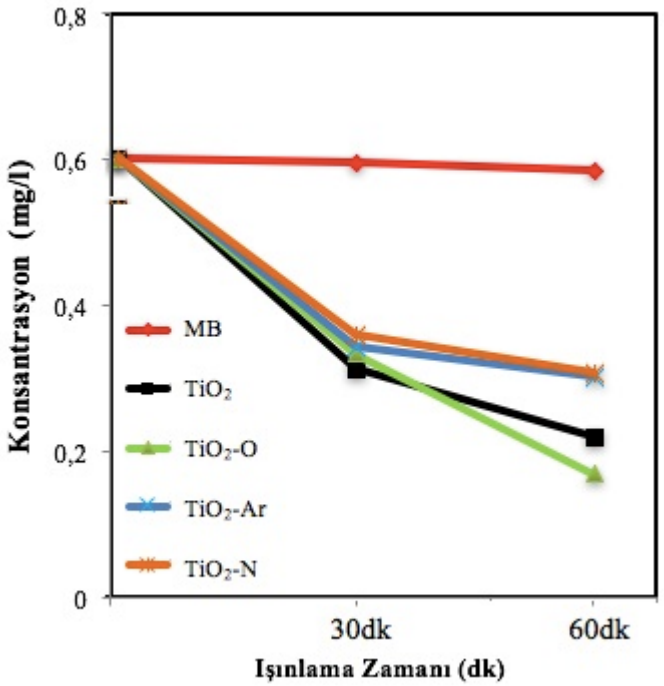
Şekil 4.12. Fotokatalitik aktivite testi deney düzeneği.



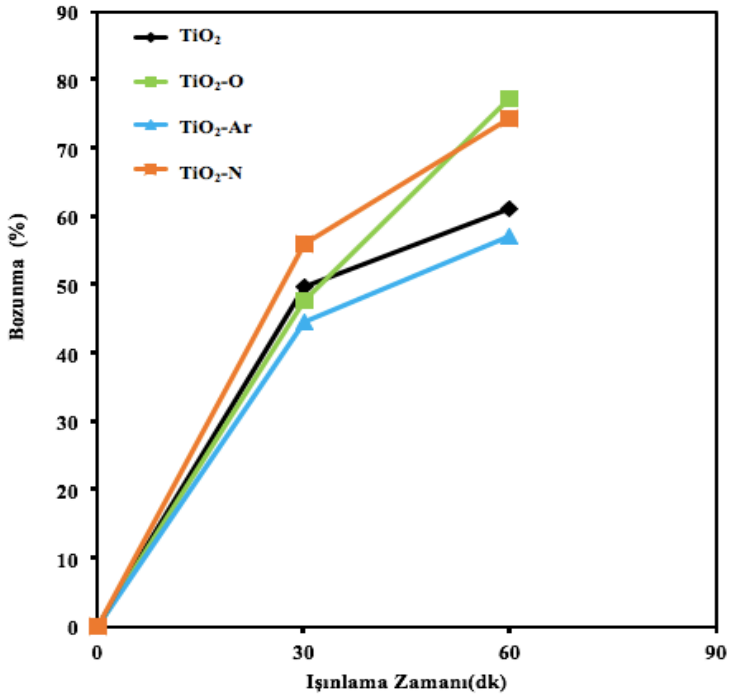
Şekil 4.13. Farklı sürelerde ışınlanmış metilen mavisinin soğurma spektrumları.

Şekil 4.10' da verilen standart metilen mavisi çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon grafiğinin lineer denkleminden (*A=0,1934(C)+0,0515*) ve soğurma spektrumlarından faydalanılarak, her bir film için farklı sürelerde ışınlama sonucunda bozunan metilen mavisi çözeltilerinin konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.14' te metilen mavisi çözeltilerinin zamana karşı konsantrasyon değişim grafikleri verilmektedir. TiO_2 filmlerinin fotokatalitik özellik sergiledikleri konsantrasyon değerlerindeki düşüş ile kendini göstermiştir. Ayrıca TiO_2 filmlerinin fotokatalitik özelliklerini karşılaştırma amaçlı metilen mavisinin % bozunma değerleri Eşitlik 3.23 kullanılarak hesaplanmış ve grafik olarak Şekil 4.15' te verilmiştir.

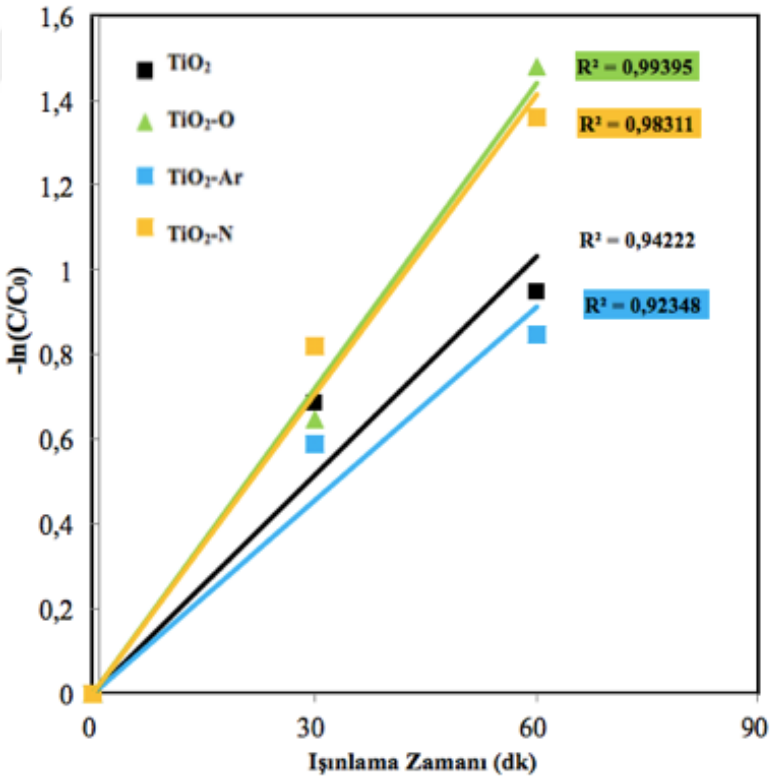
Fotokatalitik aktivitenin kinetiğini incelemek amacı ile her bir film için zamana bağlı $-ln(C/C_0)$ grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerin eğiminden fotokatalitik aktivite hız sabiti (k) değerleri hesaplanmıştır. Zamana bağlı $-ln(C/C_0)$ grafikleri Şekil 4.16' da verilmektedir. Şekil 4.16 incelendiğinde, metilen mavisinin düşük konsantrasyonlarda fotokatalitik etki ile bozunmasının 1. dereceden hız kanuna uyduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.14. Metilen mavisi çözeltilerinin zamana karşı konsantrasyon değişim grafikleri.



Şekil 4.15. Metilen mavisi çözeltilerinin % bozunma değerleri.



Şekil 4.16. Metilen mavisi çözeltileri için *-ln(C/C₀)*~zaman değişim grafiği

.

TiO_2 filmlerinin yüzde fotokatalitik aktivite hız sabitleri ve bozunma değerleri Çizelge 4.10' da verilmektedir. Çizelge 4.10 incelendiğinde dikkati çeken ilk nokta kısa bir ışınlama süresine (30 dk ve 60 dk) rağmen tüm filmlerin fotoaktif hale gelmesidir. Çizelge 2.2' de verildiği gibi, literatürde metilen mavisi için ışınlama süresi genellikle 2-10 saat arasında değişmektedir ve ışınlama süresi arttıkça fotokatalitik aktivite artmaktadır. Bu çalışmada ise 30 dk ve 60 dk ışınlama altında filmlerin fotoaktif hale gelmesinin, tüm filmlerin indirekt optik bant aralığına sahip olmalarından dolayı fotouyarılmış elektronların ve hollerin birleşme süresinin gecikmesinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Bu durum; yük taşıyıcılarının metilen mavisinin parçalanabilmesi için filmlerin yüzeylerine göç etme olasılıklarını artırarak fotokatalitik aktiviteyi iyileştirebilir. Ayrıca farklı ortamlarda tavlanmış TiO_2 filmlerinin (004) yönünde tercihli büyüme sergilemeleri de filmlerin fotoaktifliğini iyileştirmiş olabilir. Nitekim literatürde anatas TiO_2 filmlerinin {001} yüzlerinin yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip oldukları rapor edilmiştir (Sajan vd., 2015; Yang vd., 2008; Fang vd., 2011).

Çizelge 4.10. TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktivite hız sabitleri ve % bozunma değerleri.

Malzeme	**Hız sabiti (k) (dk^{-1})**	**Bozunma Yüzdesi**
TiO_2	$8{,}57\times10^{-3}$	61,07
TiO_2-O	$2{,}77\times10^{-2}$	77,19
TiO_2-Ar	$8{,}61\times10^{-3}$	57,11
TiO_2-N	$1{,}80\times10^{-2}$	74,30

Daha önce de belirtildiği gibi kararsız bir faz olmasından dolayı üretiminde karşılaşılan zorluklar brukit TiO_2 tozlarının/filmlerinin fotokatalitik özelliklerinin tam olarak aydınlatılmasını engellemiştir. Ancak son yıllarda özellikle brukit TiO_2 tozlarının farklı organik kirleticilerin bozunmasında kullanılabileceği görülmüştür. Inada vd. (2011) hidrotermal yöntem ile elde ettikleri brukit tozları ile 10 saatlik ışınlamaya maruz

bırakılmış metilen mavisi çözeltisinin fotokatalitik testlerini gerçekleştirerek, 1 saatin sonunda bozunma değerini ~%15 olarak rapor etmişlerdir. Stengl ve Kralova (2011) tarafından yapılan bir çalışmada da hidrotermal yöntemle üretilen saf brukit tozları kullanılarak turuncu II organik boya çözeltisinin fotokatalitik testleri yapılmış ve bozunma hız sabiti değerleri 3,25 x 10^{-3} - 3,48 x 10^{-4} dk^{-1} aralığında bulunmuştur. Shen vd. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada da hidrotermal yöntemle üretilen TiO_2 tozlarının rhodamine B organik kirleticisini 100 dk' lık UV ışınlama altında parçalayabildiği ve % 53,4 brukit- % 46,6 anatas fazlı TiO_2 tozları ile bozunma değerinin %95'e ulaştığı rapor edilmiştir. Çizelge 4.10 incelendiğinde 30 dk ve 60 dk ışınlama yapılmasına rağmen brukit TiO_2 filminin yüzde bozunma değerinin ve fotokatalitik aktivite hız sabitinin özellikle literatürde verilen brukit tozları ile elde edilen değerlerden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun TiO_2 filminin polikristal yapıda üretilmesinden ve kristalleşme seviyesinin iyi olmasından kaynaklabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca brukit TiO_2 filminin fotolüminesans spektrumuna göre, yüzeyinde oluşan oksijen boşlukları (Ti^{+3}) elektron-hol çiftlerinin ayrışmasını kolaylaştırarak fotoaktifliğini iyileştirmiş olabilir. İlave olarak yüzeyindeki gözenekli ve pürüzlü yapı ile birlikte tane boyutunun (~21 nm) da küçük olması aktif yüzey alanını artırarak yüksek yüzde bozunma değerlerine sebep olabilir. Brukit TiO_2' nin bozunma hız sabitinin yüksek olması ise gözenekli ve pürüzlü yüzeyinden dolayı metilen mavisini iyi soğurmasından kaynaklanabilir. Çizelge 4.10' da dikkati çeken diğer bir durum ise, farklı ortamlarda tavlama ile metilen mavisinin bozunma hızının değişmesi ve buna bağlı olarak yüzde bozunma değerlerinin farklı olmasıdır. TiO_2-O ve TiO_2-N filmlerinin yüksek bozunma değerlerine ve hız sabitlerine sahip olmaları en iyi fotokatalitik etkinin oksijen ve azot ortamlarında tavlama ile elde edildiğini göstermektedir. Bu durumun oksijen ortamında tavlanmış filmde hacimsel bölgelere daha fazla oksijen göçünden dolayı daha fazla Ti^{+3} katyonlarının oluşmasından ve azot katkılı TiO_2 filminde ise hem oksijen göçünden hem de azotun oksijen boşluğunun yerine geçmesinden dolayı Ti^{+3} katyonlarının artmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca, argon ortamında tavlama ile filmin fotoaktif özellik sergilediği ancak yüzde bozunma değerlerinde azalma olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum metilen mavisinin bozunma hız sabiti değerinde ~10 katlık bir düşüş olarak etkisini göstermektedir. Buradan farklı ortamlarda tavlama işleminin fotokatalitik özellikleri önemli derecede değiştirdiği söylenebilir.

Fotokatalitik aktivite fotouyarılmış elektronların ve hollerin ömrüne önemli derecede bağlıdır. Örgüdeki yapısal kusurlar ve yüzey kusur siteleri ise yük taşıyıcılarının ömrü üzerinde belirleyici bir faktördür. TiO_2 filmlerinde oksijen boşlukları örgüde oluşabildiği gibi yüzeyde de oluşabilir. Örgüde yapısal kusur olarak oluşan oksijen boşlukları "birleşme merkezleri" olarak davranarak fotokatalitik aktiviteyi azaltma etkisi yaratırlar. Bu çalışmada, XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda en iyi kristallenme seviyesine sahip olduğu belirlenen TiO_2-O filminin fotokatalitik özelliklerindeki iyileşmenin; oksijen ortamında tavlama ile daha fazla oksijenin yüzeyden hacimsel bölgelere göç ederek fotouyarılmış elektronlar ve holler için birleşme merkezleri olarak davranan örgüdeki oksijen boşluklarının azalmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Ancak argon ortamında tavlama ile kristallenme seviyesinin TiO_2–O filmininkine göre düşük olması, TiO_2-Ar filminde hacimsel bölgelerde daha fazla oksijen boşluğunun oluştuğunu göstermektedir. Bu durum TiO_2-Ar filminde elektron-hol çiftlerinin birleşme olasılığını artırarak bu filmlerin fotokatalitik aktivitelerinin düşmesine sebep olabilir. Öte yandan yüzeyde oluşan oksijen boşlukları fotokatalitik aktivite üzerinde olumlu etki yaratırlar. Bu durum film yüzeyinde oluşan oksijen boşluklarının (Ti^{+3}) elektron-hol çiftlerinin ayrışmasını kolaylaştırarak fotouyarılmış yük taşıyıcılarının birleşme olasılığını azaltmasından kaynaklanır. Ti^{+3} yüzey kusurları elektron yakalama merkezleri olarak davranırken, bu esnada holler yüksek derecede hidroksil radikalleri oluşturarak yüzeyde adsorplanan organik boya moleküllerinin parçalanmasına katkıda bulunurlar. Böylece fotokatalitik aktiviteyi iyileştirme etkisi yaratırlar. Fotolüminesans spektrumları, AFM ve SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde oksijen ortamında tavlama ile film yüzeyinde daha fazla oksijen boşluğu oluşması ve buna bağlı olarak Ti^{+3} kusurlarının artması yüzde bozunma değerinin ve fotokatalitik aktivite hız sabitinin yüksek olmasına sebep olabilir. Azot ortamında tavlanmış filmlerin fotoaktifliğinin yüksek olmasının ise oksijen ortamında tavlamaya göre yüzeyinde daha az oksijen boşluğu oluşmasına rağmen, azotun oksijen boşluğunun yerine geçerek Ti^{+3} katyonları oluşturmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.

TiO_2-O filminin en iyi fotokatalitik özelliğe sahip olması yüzey özelliklerindeki farklılıklardan da kaynaklanabilir. Organik boya molekülleri ile fotokatalizör yüzeyi arasında ışık etkisiyle gerçekleşen redoks tepkimeleri filmlerin yüzey morfolojisine, pürüzlülüğüne ve gözenekli yapısına güçlü derecede bağlıdır (Konstantinou and Albanis,

2004). Bu çalışmada oksijen ortamında tavlama ile yüzeyden daha fazla oksijenin kaldırılması sonucu TiO_2-O filminin yüzeyinde daha fazla oksijen boşluğunun oluşması, yüzeyinin kabalaşması ve yüzey pürüzlülüğünün artması metilen mavisinin adsorplanmasını iyileştirebilir. Bu durumun organik boya ve yüzey arasında gerçekleşen etkileşimleri arttırdığını ve böylece bozunma hızını arttırarak organik boyanın daha fazla parçalanmasına sebep olduğunu düşünmekteyiz. Ayrıca oksijen ortamında tavlanmış TiO_2-O filminin pürüzlülük değerinin yüksek olması aktif yüzey alanını artırarak fotokatalitik aktiviteyi iyileştirme etkisi yaratmışmış olabilir. İlave olarak oksijen ortamında tavlama ile yüzde gözeneklilik değerinin (%40) yüksek olması da yüzde bozunma değerinde artışa sebep olabilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

Bu çalışmada fotokatalitik uygulamalarda popüler malzemeler olan TiO_2 filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmiş ve oksijen, argon ve azot ortamlarında ısıl tavlama işlemi yapılarak fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

TiO_2 filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda kullanılabilirliği; stokiyometri, kristallik derecesi, kristal boyutu, film kalınlığı, kristal/yüzey kusurları, örgü gerilmesi, sodyum kirliliği, yüzey hidroksilasyonu, elektronik bant yapısı, yüzey pürüzlüğü ve gözenekli yapısı gibi yapısal, optik ve yüzey özellikleri ile belirlenir. Bu çalışmada üretilen TiO_2 filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyellerini belirleyebilmek için uygun analiz teknikleri kullanılarak yapısal, optik, yüzey ve fotokatalitik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiş ve farklı ortamlarda tavlamanın etkisi araştırılmıştır.

TiO_2 filmlerinin kristalleşme seviyeleri, fazları ve diğer yapısal özellikleri XRD tekniği kullanılarak incelenmiştir. Ham filmin XRD deseninin incelenmesi sonucunda; TiO_2 filminin kristalleşme seviyesinin iyi olduğu, brukit fazında oluştuğu, (111) düzlemi boyunca tercihli büyüme sergilediği ve ortorombik kristal sisteminde oluştuğu saptanmıştır. Buradan yola çıkarak Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılması halinde ısıl tavlama işlemi yapılmaksızın brukit TiO_2 filminin üretilebileceği sonucuna varılmıştır. Oksijen, argon ve azot ortamlarında tavlanan TiO_2 filmlerinin XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda ise ısıl işlem ile brukit fazın etkisini kaybederek hedeflendiği gibi anatas faza dönüşümün gerçekleştirilebildiği ve kristalleşme seviyeleri yüksek (004) yönelimli filmler oluşturulabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca yüzeyden kaldırılan oksijen miktarına bağlı olarak tavlanmış filmlerin kristalleşme seviyelerinin iyileştirilebileceği, yüzeydeki oksijen atomlarının kaldırılmasında farklı tavlama ortamlarının farklı etkiler oluşturabileceği, kristalleşme derecesini ve diğer yapısal özellikleri iyileştirme açısından en etkin tavlama ortamının oksijen ortamı olduğu sonucuna varılmıştır.

TiO_2 filmlerinin optik özelliklerini belirlemek için spektroskopik elipsometri, UV/Vis spektrofotometri ve fotolüminesans spektrometri teknikleri kullanılmıştır. Filmlerin spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenen kalınlık değerlerinde farklı ortamlarda tavlama işleminin etkisi ile önemli bir değişim olmadığı görülmüştür. Kırılma indisi spektrumlarının incelenmesi sonucunda farklı ortamlarda tavlanan anatas TiO_2 filmlerinin (004) yönünde tercihli büyüme sergilemelerinden ve yüzeylerindeki gözenekliğin artmasından dolayı kırılma indisi değerlerinin literatürde verilen değerlerden küçük olduğu tespit edilmiştir. TiO_2 filmlerinin soğurma spektrumları incelenerek, farklı ortamlarda tavlama işleminin etkisi ile görünür bölgede optiksel soğurma değerlerinde artış olduğu saptanmıştır. Bu durumun, tavlama işleminin etkisi ile yüzeyde oluşan oksijen boşluklarının bozduğu yük dengesinin sağlanabilmesi için Ti^{+3} katyonlarının oluşmasından kaynaklanabileceği belirlenmiştir. Ayrıca tavlama işlemi yapılarak indirgenmiş ve (004) tercihli yönelimli TiO_{2-x} filmlerinin elde edilmesi ile indirekt optik bant aralığı değerlerinin görünür bölgeye kaydırılabileceği sonucuna varılmıştır. Bahsedilen bu durum, literatürde öngörüldüğü gibi kristal eksen yönelimi kontrol edilerek optik bant aralığı değerlerinin görünür bölgeye kaydırılabileceğinin bir ispatı olması açısından bu çalışmanın önemli bir çıktısıdır. TiO_2 filmlerinin fotokatalitik özelliklerini iyileştirme etkisi yaratan yüzey kusurlarının varlığını belirlemek ve direkt/indirekt geçişler hakkında bilgi sahibi olmak için fotolüminesans spektrumları alınmıştır. Tüm filmlerin fotolüminesans spektrumlarında gözlenen emisyon pikleri filmlerin elektronik bant yapıları ve doğal nokta kusur durumları dikkate alınarak incelenmiştir. Literatürle uyumlu olarak indirekt optik bant aralığına sahip anatas TiO_2 filmlerinde direkt geçişlerin gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca görünür emisyon piklerinden dolayı yapıda oksijen boşluğu ve Ti^{+3} katyonu gibi yüzey kusur durumlarının oluştuğu ve kusur yoğunluklarının oksijen ve argon ortamlarında tavlama ile arttırılabileceği tespit edilmiştir.

TiO_2 filmlerinin yüzey özelliklerinin incelenmesinde AFM ve SEM mikroskopları kullanılmıştır. Mikroskopik görüntüler incelenerek brukit TiO_2 filminin yüzeyinin homojen olmadığı ve tabaka tipi yapılanmanın baskın olduğu saptanmıştır. Farklı ortamlarda tavlama işlemi sonucunda yüzeyden koparılan oksijenlerin, filmlerin yüzey homojenliğini bozarak kaba ve pürüzlü yüzeylerin oluşmasına sebep olduğu saptanmıştır. Fotokatalitik uygulamalarda arzu edilen kaba ve pürüzlü yüzeylerin oluşturulmasında en olumlu etkinin ise oksijen ortamında tavlama ile elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca filmlerin

element analizleri yapılarak farklı ortamlarda tavlama ile indirgenmiş TiO_{2-x} filmlerinin oluşturulabildiği saptanmıştır. Buradan tavlama ortamının stokiyometriyi önemli derecede etkilediği ve özellikle oksijen ortamının film yüzeyinde oksijen boşluklarının oluşturulmasında etkin bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

TiO_2 filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyellerini belirlemek için metilen mavisi kullanılarak fotokatalitik testleri yapılmıştır. TiO_2 fotokatalizörlerinin, kısa ışınlama sürelerinde metilen mavisini yüksek oranda parçalayabildiği belirlenmiştir. Fotokatalitik aktivitenin kinetiği incelenerek, metilen mavisinin fotokatalitik etki ile bozunmasının 1. dereceden hız kanuna uyduğu saptanmıştır. Ayrıca fotokatalitik veri olarak hesaplanan fotokatalitik aktivite hız sabiti ve yüzde bozunma değerleri incelenerek, brukit TiO_2 filminin fotokatalitik özellik sergilediği ve fotokatalitik uygulamalarda anatas TiO_2-Ar fotokatalizörü kadar etkin rol oynayabileceği saptanmıştır. İlave olarak literatüre göre anatas TiO_2 filmlerinin fotoaktifliklerinin oksijen ve azot ortamlarında tavlama ile önemli derecede iyileştirilebileceği gösterilmiştir.

Sonuç olarak; bu çalışmada yüksek kaliteli TiO_2 filmlerinin ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile düşük maliyetle üretilebileceği, Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılması halinde hem alttaş hem de tavlama sıcaklıklarının düşürülebileceği, farklı ortamlarda tavlama işlemi ile i) indirekt optik bant aralıklarının görünür bölgeye kaydırılabileceği, ii) (004) büyüme yönünün ve anatas faza geçişin kontrolünün sağlanabileceği ve iii) yüzeyden oksijenlerin kaldırılması yolu ile istenen kaba ve pürüzlü yüzeylerin oluşturulabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca TiO_2 filmlerinin yapısal, optik, yüzey ve fotokatalitik özelliklerinin hem Ti kaynağına hem de tavlama ortamına güçlü derecede bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2. Öneriler

Endüstriyel atıklardan kaynaklanan su, hava ve çevre kirliliği gibi sorunların giderilmesinde bir fotokatalizör olarak TiO_2 filmleri yoğun ilgi görmekte ve pratik uygulamalarda kullanımını kısıtlayan faktörleri ortadan kaldırmak amacıyla yapılan çalışmalar hızla artmaktadır. Araştırmaların çoğu en iyi fotoaktif özellik sergileyen anatas TiO_2 filmleri üzerine yapılmasına rağmen, saf brukit veya brukit zengini fazların

fotoaktiviteyi iyileştirildiği görüldükten sonra brukit TiO_2 filmlerinin üretimi, özelliklerinin incelenmesi ve fotokatalitik uygulamalarının araştırılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Araştırmacılar anatas TiO_2 filmlerinin tek fazda üretimi ve gün ışığında fotoaktif hale getirilmesi şeklinde çözüm bekleyen iki temel sıkıntısının üstesinden gelmek için üretim sonrası işlemler ve/veya farklı elementler ile katkılama işlemi uygulamaktadırlar. Brukit TiO_2 filmlerinin temel sıkıntısı ise ilk üretim de genellikle amorf yapıda oluşmaları ve kristal hale gelebilmeleri için uygulanacak ısıl işlem ile kararsız bir faz olmasından dolayı kolaylıkla anatas veya rutil faza dönüşebilmeleridir. Bu çalışmada brukit ve anatas TiO_2 filmlerinin belirtilen sıkıntılarına çözüm getirebilmek amacıyla titanyum kaynağı ve üretim sonrası farklı ortamlarda ısıl işlem üzerinde durulmuştur. Titanyum kaynağı olarak $TiCI_4$ çözeltisi kullanılarak ısıl tavlama uygulamadan brukit zengini TiO_2 filmlerinin üretilebileceği gösterilmiştir. Ayrıca üretimlerindeki zorluklardan dolayı özellikleri tam olarak bilinmeyen brukit TiO_2 filmlerinin yapısal, optik ve yüzey özellikleri ayrıntılı olarak incelenerek ve fotokatalitik uygulaması yapılarak literatürdeki ciddi bir sorunun çözümüne katkı sağlanmıştır. Yakın bir gelecekte anatas TiO_2 filmlerine ciddi bir rakip olabileceğini tahmin ettiğimiz brukit TiO_2 filmlerinin ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretimlerinde titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılması halinde üretim parametreleri değiştirilerek özelliklerinin daha da iyileştirilebileceğini ve buna bağlı olarak fotokatalitik uygulamalarda etkinliklerinin daha da arttırılabileceğini öngörmekteyiz. Özellikle $TiCl_4$ çözeltisinin molaritesi, çözücü, püskürtme hızı ve süresi, alttaş sıcaklığı gibi parametreler üzerinde durarak iyi oksitlenmiş saf brukit TiO_2 filmlerinin elde edilebileceği kanaatindeyiz. Ayrıca bu çalışmada argon, azot ve oksijen ortamlarında 550 °C' de 3 saat tavlama işlemi yapıldığında TiO_2 filmlerinin özelliklerinin önemli derecede değiştirilebildiği gösterilmiştir. Gelecekte anatas fazın kararlı olduğu daha düşük tavlama sıcaklıklarında (400-550 °C) çalışılarak veya tavlama süresi değiştirilerek; anatas fazın oluşumunda, (004) yönünde büyümede ve yüzey kusurları üzerinde tavlama işleminin etkisinin araştırılabileceğini düşünmekteyiz. Ek olarak, bu çalışmada TiO_2 filmleri içerisine katkı elementi olarak eklenmiş azotun yarattığı etkinin, azot ortamında tavlama işlemi ile de oluşturulabileceği tespit edilmiştir. İleriki çalışmalarda azot ortamında tavlama sıcaklığı ve süresi gibi tavlama parametreleri değiştirilerek kaliteli (004) yönelimli anatas TiO_2 filmlerinin üretilebileceği ve fotokatalitik aktifliklerinin iyileştirilebileceği kanaatindeyiz.

Bu çalışmada brukit TiO_2 filmlerinin ve farklı ortamlarda tavlanmış anatas TiO_2 filmlerinin fotokatalitik uygulamalarda kullanım potansiyellerini araştırmak için sulu metilen mavisi çözeltisi ve UVC ışık kaynağı kullanılarak fotokatalitik testleri yapılmıştır. Bu testlerde hedefimiz olan kısa ışınlama süresi (1 saat) ile yüksek fotokatalitik bozunma değerleri elde edilebilmiştir. Ancak metilen mavisinin tam bozunmasının sağlanabilmesi için ışınlama süresinin 1 saatten fazla olması gerektiği sonucuna da varılmıştır. Bu çalışmada edindiğimiz tecrübeye dayanarak ışınlama süresi 1,5 saat veya 2 saat yapıldığında metilen mavisinin tam bozunmaya uğrayacağını öngörmekteyiz. Ayrıca bu çalışmada tüm filmlerin indirekt optik bant aralıkları görünür bölgeye kaydırılabildiği için gün ışığında fotoaktif özelliklerinin de incelenmesi gerektiği kanaatindeyiz.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında elde edilen çıktıların TiO_2 filmlerinin pratik uygulamalarda kullanım potansiyellerini kısıtlayan faktörlerin çözümüne katkı getirdiğini ve bu konuda çalışacak araştırmacılara yön verebileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca bu çalışmada üretilen TiO_2 filmlerinin fotokatalitik özellikleri dikkate alındığında brukit TiO_2, anatas TiO_2-O ve TiO_2-N filmlerinin yüksek fotoaktiflikleri nedeniyle fotokatalitik uygulamalar için uygun aday oldukları kanaatindeyiz.

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.

Abou-Helal, M.O, Seeber, W.T, 2002, Preparation of TiO_2 thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst, Applied Surface Science, 195: 53-62.

Acik I. O., Oyekoya N. G., Mere A., Loot A., Dolgov L., Mikli V., Krunks M., Sildos I., 2015, Plasmonic TiO_2:Au composite layers deposited in situ by chemical spray pyrolysis, Surface & Coatings Technology, 271: 27–31.

Aghareed M. T and Dina S. H., 2015, Synthesis of TiO_2 Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity for Methylene Blue, American Journal of Nanomaterials, 3(2): 57-63.

Akyüz, İ., 2005, CdO Filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 119 s.

Anderson A., Binions R.l, 2016, A Preferential Precursor for Photocatalytically Active Titanium Dioxide Thin Films: Titanium Bis-Ammonium Lactato Dihydroxide As An Alternative to Titanium Tetra Iso-Propoxide, Polyhedron, 118: 81-90.

Anonim, 08.2000, Auger Effect, http://hyperphysics.phyastr.gsu.edu/hbase/Atomic/auger.html, 15.09.2017.

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

Anonim, 2017, Atomic force microscopy, http://www.nanoscience.de/HTML/methods/afm.html, erişim tarihi: 20.09.2017.

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

Arunachalam A., Dhanapandian S., Manoharan C., Sivakumar G., 2015, Physical Properties of Zn Doped TiO_2 Thin Films With Spray Pyrolysis Technique and Its Effects In Antibacterial Activity, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 138: 105–112.

Askeland, D.R., 1998, Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, (Çev.M. Erdoğan), Cilt 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara, s. 712

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

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Aspnes, D.E., 1993, New Developments in Spectroellipsometry: The Challenge of Surfaces, Thin Solid Films 233: 1–8.

Assakera, I. B., Gannounia, M., Naceura, J.B., Almessiereb, M.A.,Al-Otaibib,A.L., Ghribb, T., Shenc, S., Chtouroua, R., 2015, Electrodeposited $ZnIn_2S_4$ onto TiO_2 thin films for semiconductor-sensitized photocatalytic and photoelectrochemical applications, Applied Surface Science, 351: 927–934.

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., Katıhal Elektroniği, 2015, 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.

Bardakçı, S., 2007. Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO_2 İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bebb, H.B. and Williams, E.W., 1972, Photoluminescence I: Theory, Semiconductors and Semimetals (R.K. Willardson and A.C. Beer, eds.) Academic Press, New York, 8: 181–320.

Beckel D, Dubach A, Studart R, Gauckler L J., 2006, Spray pyrolysis of La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3-δ thin film cathodes. Journal of electroceramics. 216: 221-228.

Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J. ve Orgass, M., 2000, Application of Titanium Dioxide to Create Self-Cleaning Building Materials, The Leipzig Annual Civil Engineering Report, 157-169.

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.

Bensouicia, F., Bououdinab, M., Dakhel, A.A., Tala-Ighila R., Tounanea, M., Iratnia, A., Souierd, T., Liu, S., Caic, W., 2017, Optical, Structural And Photocatalysis Properties Of Cu-Doped TiO2 Thin Films, Applied Surface Science, 395: 110-116.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Binnig, G., Rohrer, Gerber, H, C., and Weibel, E., 1982, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, Physical Review Letters, 49: 57–60.

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

Blesic, M.Dj., Saponjic, Z.V., Nedeljkovic, J.M. , Uskokovic, D.P., 2002, TiO_2 films prepared by ultrasonic spray pyrolysis of nanosize precursor, Materials Letters, 54:298–302

Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D., Gauthier, C., 2007, A history of scanning electron microscopy developments: Towards ‘‘wet-STEM’’ imaging, Micron 38 : 390–401.

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.

Breton, P.J., 1999, From Microns to Nanometers: Early Landmarks In The Science of Scanning Electron Microscope İmaging, Scanning Microsc. 13(1): 1–6.

Burns, A., Li, W., Baker, C., Shah S.I., 2002, Sol-Gel Synthesıs And Characterızatıon Of Neodymıum-Ion Doped Nanostructured Tıtanıa Thın Fılms, Materials Research Society Symposia Proceedings, 703.

Byzynski, G., Ribeiro, C. and Longo, E., 2015, Blue to Yellow Photoluminescence Emission and Photocatalytic Activity of Nitrogen Doping in TiO_2 Powders, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy, Article ID 831930, p.12, doi. 10.1155/2015/831930.

Castanneda, L., Alonso, J.C., Ortiz, A., Andrade, E., Saniger, J.M. and Bannuelos, J.G., 2002, Materials Chemistry and Physics, 77: 938.

Castellote, M. and Bengtsson, N., 2011, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction MaterialsY. Ohama, and D.Van Gemert (Eds.), Principles of TiO_2 Photocatalysis, p.5-10.

Chamberlin, R.R., Skarman, J.S., 1966, Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films, Journal Electrochemical Society, 113: 86.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Chang, H., Su, C., Lo, C., Chen, L., Tsung, T. and Jwo, C., 2004, Photodecomposition and Surface Adsorption of Methylene Blue on TiO_2 Nanofluid Prepared by ASNSS, Materials Transactions, 45(12): 3334-3337.

Chen, J., Liu, M., Zhang, L., Zhang, J., Jin, L., Application of Nano TiO_2 Towards Polluted Water Treatment Combined with Electro-Photochemical Method, 2003, Water Research, 37: 3815–3820.

Cheng, J., Chen, J., Lin, W., Liu, Y., Kong, Y., 2015, Improved visible light photocatalytic activity of fluorine and nitrogen co-doped TiO_2 with tunable nanoparticle size, Applied Surface Science ,332: 573–580.

Chiappim, W., Testoni, G.E., Moraes, R.S., Pessoa R.S., Saga, J.C., Origo, F.D., Vieira, L., Maciel, H.S., 2016, Structural, Morphological and Optical Properties of TiO_2 Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition On Fluorine Doped Tin Oxide Conductive Glass, Vacuum, 123: 91-102.

Chimmikuttanda, P.S., Wageh, S., A., Al-Ghamdi,A., Yu J., Cao S., 2016, TiO_2 nanosheets with exposed {001} facets for photocatalytic application Nano Research, 9: 3-27.

Chinnappa, L., 2009, Investigation Of The Effects Of Certain Crucial Process Parameters On The Solar Cell Related Optical And Electrical Properties Of Doped Tin Oxide Films Fabricated Using A Low – Cost Spray Technique, Doctor of Philosophy In Physics, Bharathidasan University, p. 213.

Choy K.L. and Su B., 2001, Growth Behavior and Microstructure of CdS Thin Films Deposited by an Electrostatic Spray Assisted Vapor Deposition (ESAVD) Process, Thin Solid Films, 388: 9-14.

Conde-Gallardoa, A., Guerreroa, M., Castilloa, N., Sotoa, A. B., Fragosoa, R., Cabanas-Moreno, J. G., 2005, TiO_2 Anatase Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis of An Aerosol of Titanium Diisopropoxide, Thin Solid Films, 473: 68-73.

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

Çapan, İ., 2008, Kendiliğinden yığılma ve dönel kaplama yöntemleri ile üretilen organik ince filmlerin gaz algılayıcı özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, 151 s.

Çörekçi, S., 2008, Grup III-V bileşik yarıiletkenlerde afm yüzey karakterizasyonu, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 103 s.

Daude, N., Gout, C., and Jouanin, C., 1977, Electronic band structure of titanium dioxide, Physıcal Revıew B, 15(6): 3229-3235.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dean P.J., 1982, Photoluminescence as a Diagnostic of Semiconductors, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 5:89–174.

Deshmukh H. P., Shinde P. S., Patil P. S., 2006, Structural, Optical and Electrical Characterization of Spray-Deposited TiO_2 Thin Films, Materials Science and Engineering B, 130: 220–227.

Dinç, Y., 2007, Algan İnce Filminin Isıl İşlem Sonrası Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 84 s.

Dostanic J., Grbic B., Radic N., Stojadinovic S., Vasilic R., Vukovic Z., 2013, Preparation and Photocatalyic Properties of TiO_2-P25 Film Prepared by Spray Pyrolysis Method, Applied Surface Science, 274: 321-327.

Dostanic, J., Bosko G., Radic, N., Stefanovb, P., Saponjic, Z., Buhad, J., Mijine, D., 2012, Photodegradation of an Azo Pyridone Dye Using TiO_2 Films Prepared by The Spray Pyrolysis Method, Chemical Engineering Journal, 180: 57–65.

Drude P., 1887, Annalen der Physik, J.A. Barth. 1892 ,32: 584.

Dudita, M., Manceriub, L.M., Anastasescuc, M., Nicolescuc, M., Gartnerc, M., Dutaa, A., 2014, Coloured TiO_2 Based Glazing Obtained by Spray Pyrolysis For Solar Thermal Applications, Ceramics International, 40: 3903–3911

Dunnill, C. W., Aiken, Z. A., Kafizas, A., Pratten, J., Wilson, M., Morgan, D. J., Parkin, I. P., 2009, White Light Induced Photocatalytic Activity Of Sulfur-Doped TiO_2 Thin Films And Their Potential For Antibacterial Application, Journal of Materials Chemistry, 19: 8747-8754.

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

Dvoranova, D., Brezova, V., Mazur, M., Malati, M.A., 2002. Investigations of Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts, Applied Catalysis A, 37(2): 91-105.

E.W. Williams and H.B. Bebb, 1982, Photoluminescence II: Gallium Arsenide, Semiconductors and Semimetals (R.K. Willardson and A.C. Beer, eds.) Academic Press, New York, 321 – 392.

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

Egerton, R. F., 2005, Physical Principles of Electron Microscopy- An Introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer Science and Business Media, Inc., Printed in the United States of America, p.202.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

El-Sharkawy, E.A., Soliman, A.Y., Al-Amer, K.M., 2007, Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation, Journal Colloid and Interface Science, 310: 498–508.

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.

Ennaceri, H., Erfurt, D., LanWang, Köhler, T., Taleb, A., Khaldoun, A., El Kenz, A., Benyoussef, A., Ennaoui, A., 2016, Deposition of multifunctional TiO_2 and ZnO top-protective coatings for CSP application, Surface & Coatings Technology, 298: 103–113.

Entezari, M.H., Sharif Al-Hoseini, Z., 2007, Sono-sorption as a new method for the removal of methylene blue from aqueous solution, Journal Ultrasonics Sonochemistry. 14: 599–604.

Erdoğan, N.H., 2010, P-Tipi Çinko Oksit (ZnO) Yarıiletken İnce Filminin Atmalı Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 206 s.

Esaka, F., Furuya, K., Shimada, H., Imamura, M., Matsubayashi, N., Sato, H., Nishijima, A., Kawana, Ichimura, A. H., and Kikuchi, T., 1997, Comparison of Surface Oxidation Of Titanium Nitride And Chromium Nitride Films Studied By X-Ray Absorption And Photoelectron Spectroscopy, Journal of Vacuum Science and Technology A, 15: 2521.

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.

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.

Fang, W. Q., Gong, X. Q., Yang, H. G.,2011, On The Unusual Properties Of Anatase TiO_2 Exposed By Highly Reactive Facets, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2: 725-734.

Filipovic, L., IAENG, M., Selberherr, S., Mutinati, G.C., Brunet, E., Steinhauer, S., Kock, A., Teva, J., Kraft, J., Siegert, J., and Schrank, F., 2013, Modeling Spray Pyrolysis Deposition, Proceedings of the World Congress on Engineering Vol II., ISBN: 978-988-19252-8-2.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Fisher, M.B., Keane, D.A. Fernandez-Ibanez P., Colreavy, J., Hinder, J.S., Mcguigan, K.G., Pillai, S.C.,, 2012, Nitrogen And Copper Doped Solar Light Active Tio2 Photocatalysts For Water Decontamination, Applied Catalysis B: Environmental, 130-131: 8-13.

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

Fujıshıma, A., Honda, K., 1972, Electrochemical Photolysis of Water At A Semiconductor Electrode, Nature, 238: 37- 38.

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.

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

Garlick, G.F.J., Luminescence Materials, Clarendon Press, Oxford, 1949, p. 4.

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

Godbole, B., Badera, N., Shrivastas, S.B. and Ganesan, 2009, A Simple Chemical Spray Pyrolysis Apparatus Fort Thin Film Preparation, Journal Of Instrument Society Of India, 39(1): 42-45.

Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., 2003, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3rd ed. Plenum Press, New York, 1-597.

Goldstein, J.I. and Yakowitz, H., 1975, Practical scanning electron microscope, Plenum Press, New York, 582 p.

Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R., 2001, Electron Microscopy and Analysis, Taylor and Francis e-Library, Third edition, p. 254.

Gratzel, M., Rotzinger, F.P., 1985, The İnfluence Of The Crystal Lattice Structure On The Conduction Band Energy Of Oxides Of Titanium(IV). Chemical Physics Letters, 118: 474–477.

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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Guo Y., Zhang X.-w., Weng W.-H., Han G.-R., 2007, Structure And Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Thin Films Grown by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Author Links Open Overlay Panel, Thin Solid Films, 515(18): 7117-7121.

Gupta, S., Tripathi, M., 2011, Chinese Science Bulletin, 56: 1639.

Haguenau, F., Hawkes, P.W., Hutchison, J.L., Satiat-Jeunemaıˆtre, B., Simon, G.T., Williams, D.B., 2003, Key Events İn The History Of Electron Microscopy, Microscopy Microanal. 9: 96–138.

Hamedani, H. A., Investigation of Deposition Parameters In Ultrasonic Spray Pyrolysis For Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell Cathode, Master of Science, Georgia Institute of Technology, 2008, p.104.

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

Han, X., Kuang, Q., Jin, M., Xie, Z., Zheng, L., 2009, Synthesis of Titania Nanosheets with A High Percentage of Exposed (001) Facets and Related Photocatalytic Properties, Journal of The American Chemical Society, 131: 3152-3153.

Hansel H., Zetti H., Kraush G., Kisselev R., Thelakat M., Schmidt H. W., 2003, Optical and Electronic Contributions in Double-Heterojunction Organic Thin Film Solar Cells, Advanced Materials, 15(24): 2056-2060.

Hawkes, P., 2004, Recent advances in electron optics and electron microscopy. Ann. Fondation Louis de Broglie, 29 (1): 837-854.

Herrero, F. M. and. Herrero, 2012, Atomic Force Microscopy in Liquid: Biological Applications, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 34 p.

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, CompleteEASETM Data Analysis Manual.

Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. ve Bahnemant, D.W., 1995, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev., 95: 69-96.

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).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Inada, M., Iwamoto, K., Enomoto, N., Hojo, J., 2011, Synthesis and Photocatalytic Activity of Small Brookite Particles by Self-Hydrolysis of $TiOCl_2$, Chemical Society of Japan, 119: 451–455.

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.

ISO-10678:2010. International Organization for Standardization (ISO). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics), Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue.

Ivey, H.F., 1966, Electroluminescence and semiconductor lasers IEEE J.Q.E. 2: 713-716.

Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H. and Ito, S., 2000. Cobalt Ion- Doped TiO_2 Photocatalyst Response to Visible Light, Journal Colloid Interface Science, 224(1): 202-204.

Jardim, W.F., Moraes, S.G. ve Takiyama, M.M.K., 1997, Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO_2: Toxicity of intermediates, Water Research, 31(7): 1728-1732.

Joseph, B., Gopchandran, K.G., Thomas, P.V., Koshy, P. And 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, p. 71-77.

Juma A. O., Acik I. O., Mikli V., Mere A., Krunks M., 2015, Effect of Solution Composition on Anatase to Rutile Transformation of Sprayed TiO_2 Thin Films, Thin Solid Films, 594: 287–292.

Kabra, K., Chaudhary, R. ve Rameshwar, L. S. 2004, Treatment of hazardous organic and ınorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A Review, Ind. Eng. Chem. Res., 43: 7683-7696.

Kaleji, B.K., Sarraf-Mamoory, R., Fujishima A., 2012, Influence of Nb Dopant on The Structural and Optical Properties of Nanocrystalline TiO_2 Thin Films, Material Chemistry Physics, 132(1): 210-215.

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.

Kato, H. and Kudo, A., 2002, Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO_2 and SrTiO3 Photocatalysts Co-doped with Antimony and Chromium, Journal of Physical Chemistr

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kernazhitsky, L., Shymanovska, V., Gavrilko, T., Naumov, V., Fedorenko, L., Kshnyakin, V., Baran, J., 2014, Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO_2 powders, Journal of Luminescence, 146: 199-204.

Khan M. M., Adil S. F., Al-Mayouf A., 2015, Metal oxides as photocatalysts, Journal of Saudi Chemical Society, 19(5): 462–464.

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.

Kılıç, T., 2006, Zn1-xFexS ince filminin fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 53 s.

Kızılbulut, A.A., 2014, GaInAs Yapılarının Xrd ile Karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, 93 s.

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.

Kim, Y. T., Collins, R. W. And Vedam, K., 1990, Fast scanning spectroelectrochemical ellipsometry: in-situ characterization of gold oxide, Surface Science, 233: 341–350.

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.

Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., 2004, TiO_2-Assisted Photocatalytic Degradation Of Azo Dyes Inaqueous Solution: Kinetic And Mechanistic İnvestigations: A review, Applied Catalysis B: Environmental, 49(1): 1-14.

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)

Kurtoğlu, M.E., 2011, Effect of doping on the photocatalytic, electronic and mechanical properties of sol-gel titanium dioxide films, Doktora Tezi, Drexel University, Philadelphia.

Lachheb, H., Puzenat, E., Houa, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, Ch., Herrmann, J.M., 2002, Photocatalytic Degradation Of Various Types Of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) In Water By UV-Irradiated Titania, Journal Applied Catalysis B: Environmental, 39: 75–90.

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 Physiscs, 24, Doi:10.1088/0953-8984/24/19/195503.

Lang, A.R., 2009, Dyes and pigments: new research, Nova Science, New York, p.44-45.

Lee, S. C., Yu, H., Yu, J., Ao, C. H., 2006, Fabrication, Characterization and Photocatalytic Activity of Preferentially Oriented TiO_2 Films, Journal of Crystal Growth, 295: 60-68.

Legaya, G., Markeya, L., Meunier-Prestb, R. and Finota, E. 2007, Measurements of thickness dispersion in biolayers by scanning force microscopy and comparison with spectroscopic ellipsometry analysis, Ultramicroscopy, 107: 1111–1117.

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, D., Zhang, J., Shao, L., Chen, C., Liu, G., Yang, Y., 2011, Preparation and photocatalytic properties of nanometer TiO_2 thin films by improved ultrasonic spray pyrolysis, Rare Metals, 30: 233-237.

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.

Lin L., Wang H., Luo H., Xu P., 2015, Enhanced Photocatalysis Using Side-Glowing Optical Fibers Coated with Fe-Doped TiO_2 Nanocomposite Thin Films, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 307–308: 88–98.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Linnik, O., Shestopal, N., Smirnova, N., Eremenko, A., Korduban, O., Kandyba, V., Kryshchuk, T., Socol, G., Stefan, N., Popescu-Pelin, G., Ristoscu, C., Mihailescu, I.N., 2015, Correlation Between Electronic Structure and Photocatalytic Properties of Non-Metal Doped TiO_2/ZrO2 Thin Films Obtained by Pulsed Laser Deposition Method, Vacuum, 114: 166-171.

Liu, B., Wen, L., Zhao, X., 2007, The Photoluminescence Spectroscopic Study Of Anatase TiO_2 Prepared By Magnetron Sputtering, Materials Chemistry and Physics 106: 350–353.

López, A., Acosta, D., Martínez, A.I., Santiago, J., 2010, Nanostructured low crystallized titanium dioxide thin films with good photocatalytic activity, 202, (1-3): 111-117.

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.

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.

Mahmiani, Y., 2016, Ftalosiyaninle Kaplanmış Titanyumdioksidin Fotokatalitik Uygulamaları, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016, 176s.

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.

Mardare D., Iacomi F., Cornei N., Girtan M., Luca D., 2010, Undoped and Cr-doped TiO_2 Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis, Thin solid films, 518(16): 4586-4589.

Mathew, S., Prasad, A. K., Benoy, T., Rakesh, P. P., Hari, M., Libish, T. M, P., Radhakrishnan, Nampoori, V. P. N. and Vallabhan, C. P. G., 2012, J Fluoresc., Doi: 10.1007/s10895-012-1096-3.

Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Wake, H., 1985, Photoelectrochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders, FEMS Microbiology Letters, 29: 211-214.

Mattsson, A., 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mckeever, S.W.S., 1985, Thermoluminescence of Solids, Cambridge University, p.392.

Mei, F., Yang, Z., Wu, L., Zhou, Y., Zhang, D., 2012, Wuhan University Journal of Natural Sciences, 17.

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

Mital, G.S. and Manoj, T., 2011, A review of TiO_2 nanoparticles, Chinese Science Bulletin, 56(16): 1639–1657.

Mo, S.D., Ching, W.Y., 1995, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite. Physical Review B, 51: 13023–13032.

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.

Mohite, V. S., Mahadik, M. A., Kumbhar, S. S., Kothavale, V. P., Moholkar, A. V., Rajpure, K. Y., Bhosalen, C. H., 2015, Photoelectrocatalytic Degradation of Benzoic Acid Using Sprayed TiO_2 Thin Films, Ceramics International, 41: 2202–2208.

Mondal S., Basak D., 2016, Defect Controlled Tuning of The Ratio Of Ultraviolet to Visible Light Emission in TiO_2 Thin Films, Journal of Luminescence, 179: 480-486.

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

Mukhlish, M. Z. B., Najnin, F., Rahman, M. M., Uddin, M. J., 2013, Photocatalytic Degradation of Different Dyes Using TiO_2 with High Surface Area: A Kinetic Study, Journal Science Research, 5(2): 301-314.

Muller, R. H. and Farmer, J. C., 1984, Fast, self-compensating spectral-scanning ellipsometer, Review of Scientific Instruments, 55: 371–374.

Murthy, K.V.R. and Virk, H.S., 2014, Luminescence Phenomena: An Introduction, Defect and Diffusion Forum, 347: 1-34.

Nadeem M.Y., Ahmed W. 2000, Optical Properties of ZnS Thin Films, Turkish Journal Physics, 24: 651- 659.

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

Nair, P.B., Maneeshya, L.V., Justinvictor, V.B., Daniel, G.P., Joy, K., Thomas, P.V., 2014, Evolution of structural and optical properties of photocatalytic Fe doped TiO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering, AIP Conference Proceedings, 1576: 79.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nakaruk, A., Kavei, G., Sorrell, C. C., 2010a, Synthesis of Mixed-Phase Titania Films by Low-Temperature Ultrasonic Spray Pyrolysis, Materials Letters, 64: 1365–1368.

Nakaruk, A., Ragazzon, D., Sorrell, C. C., 2010 b, Anatase Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 88: 98–101.

Nakata K., Fujishima A. 2012, TiO_2 photocatalysis: design and applications, Journal of Photochemistry and Photobiology C, 13(3): 169–189.

Natsume, Y., Sakata, H., 2000, Zinc Oxide Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating, Thin Solid Films, 372: 30–36.

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.

Nickheslat, A., Amin, M. M., Izanloo, H., Fatehizadeh, A. and Mousavi S. M., 2013, Phenol Photocatalytic Degradation by Advanced Oxidation Process under Ultraviolet Radiation Using Titanium Dioxide, Hindawi Publishing Corporation Journal of Environmental and Public Health, Article ID 815310, p.9, Doi: 10.1155/2013/815310.

Ning Wang W., Wuled Lenggoro I., Terashi Y., Oh Kim T., Okuyama K., 2005, One-Step Synthesis of Titanium Oxide Nanoparticles by Spray Pyrolysis of Organic Precursors, Material Science and Enginerring, 123(3): 194- 202.

Oatley, C.W, 1982. The early history of the scanning electron microscope. Journal Apply Physics, 53:(2), pp. R1-R13.

Obida, M. Z, Afify, H. H., Abou-Helal, M. O., Zaid, H. A. H., 2005, Nanocrystalline Anatase Titania Thin Films Synthesized by Spray Pyrolysis for Gas Detection, Egyptian Journal of Solids, 28(1): 35-51.

Ogorevc J. S., Stangar U. L., Bukovec P., 2008, Enhancement of Photocatalytic Activity of Sol-gel TiO_2 Thin Films With P25, Acta Chimica Slovenica, 55: 889-896.

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

Oja, I., Mere, A., Krunks, M., Nisumaa, R., Solterbeck, C.H., Es-Souni, M., 2006, Structural and electrical characterization of TiO_2 films grown by spray pyrolysis ,Thin Solid Films, 515: 674 – 677.

Onaran, K., 2000, Malzeme bilimi, Bilim Teknik Yayınevi, s. 383..

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

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

Ozyetis, A., 2005, X-Isınları toz difraksiyon metodu ile bazı organik bilesiklerin Kristal yapılarının incelenmesi, Yuksek Lisans Tezi, Erciyes Universitesi, Fen Bilimleri Enstitusu, 85 s.

Özer, M., 2012, Gaas Alltaş Üzerine Büyütülen Epikatmanların Elipsometri Tekniği ile Kalınlıklarının Belirlenmesi, Fizik Projesi, Anadolu Üniversitesi, Fizik Böl., 25 s.

Palafox, A., Romero-Parades G., Maldonado A., Asomozo R., Acosta D.R. and Palacios-Gomez, J., 1998, Physical Properties of CdS and CdS : In Thin Films Obtained by Chemical Spray Over Different Substrates, Solar Energy Materials and Solar Cells, 55: 31-41.

Pan, D.C., Zhao, N. N., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X., An, L., 2005, Facile Synthesis And Characterization Of Luminescent TiO_2 Nanocrystals, Advanced Materials, 17: 1991-1995.

Pankove, J.I., 1971, Optical process in semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Prentice-Hall, N.J., 422 p.

Paola, A. D., Bellardita, M., and Palmisano, L., 2013, Brookite, The Least Known TiO_2 Photocatalyst, Catalysts, 3: 36-73.

Paola, D., Cufalo, A., Addamo, G., , M., Bellardita, M., Campostrini, R., Ischia, M., Ceccato, R., Palmisano, L., 2008, Photocatalytic Activity Of Nanocrystalline TiO_2 (Brookite, Rutile And Brookite-Based) Powders Prepared By Thermohydrolysis Of $Ticl_4$ İn Aqueous Chloride Solutions, Colloids Surface A, 317: 366–376.

Paraguay, D, F., Estrada, L, W., Acosta, N. D.R., Andrade, E. and Yoshida, M.M., 1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 350: 192-202.

Park, J.Y., Lee, C., Jung, K. W., Jung, D., 2009, Structure related photocatalytic properties of TiO_2, Bull. Korean Chemical Society, 30: 402–404.

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

Patil, M. K., Shaikh, S., Ganesh, I., 2015, Recent Advances on TiO_2 Thin Film Based Photocatalytic Applications (A Review), Current Nanoscience, 11(3): 1-15.

Patil, P.S., 1999, Versality of chemical spray pyrolysis tecnique, Materils Chemistry and Physics, 59, p 185-198.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Perednis, D. and Gauckler, L. J., 2004, Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis, Solid State Ionics, 166 (3-4), pp. 229–239.

Perednis, D., 2003, Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells, Dissertation, Eidgenossische Technische Hochschule (ETH) Zurich, 174 p.

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.

Pérez-González, M., Tomás, S.A., Morales-Luna, M., Arvizu, M.A., Tellez-Cruz, M.M., 2015, Optical, Structural, and Morphological Properties Of Photocatalytic Tio_2–Zno Thin Films Synthesized by The Sol–Gel Process, Thin Solid Films, 594 : 304–309.

Quate, C.F., 1994, The AFM as a Tool for Surface Imaging, Surface Science, 299–300: 980–95.

Quesada-Cabrera R., Sotelo-Vazquez, C., Darr, J. A., Parki, I. P., 2014, Critical Influence of Surface Nitrogen Species on The Activity of N-Doped TiO_2 Thin-Films During Photodegradation of Stearic Acid Under UV Light İrradiation, Applied Catalysis B: Environmental, 160–161: 582–588

Raj, A. M. E., Agnes, V., Jothy, V. B., Sanjeeviraja, C., 2010, Low temperature TiO_2 rutile phase thin film synthesis by chemical spray pyrolysis (CSP) of titanyl acetylacetonate, Materials Science in Semiconductor Processing, 13: 389–394.

Rapsomanikis, A., Apostolopoulou, A., Stathatos, E., Lianos, P., 2014, Cerium modified TiO_2 nanocrystallina films for visible light photocatalytic activitiy, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 280: 46–53

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.

Rehman S., Ullah R., Butt A. M., Gohar N. D., 2009, Strategies of making TiO_2 and ZnO visible light active, J Hazard Mater, 170 (2–3): 560–569.

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, Doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605.

Rothen, A., 1945, The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses of thin surface films, Review of Scientific Instruments, 16: 26–30.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Roy, S. S., Bhuiyan A. H., 2015, Optical Characterization of Synthesized Pure and Copper Doped Titanium Oxide Thin Films, 5(8): 360-363.

Sabnis, S. M., Bhadane, P.A., Prakash, P. G. Kulkarni, 2013, Process flow of spray pyrolysis technique, IOSR Journal of Applied Physics , 4(5): 7-11.

Sajan, C. P., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Yu, J., Cao, S., 2015, TiO_2 Nanosheets With Exposed {001} Facets For Photocatalytic Application, Nano Research, Doi: 10.1007/s12274-0150919-3, ISSN 1998-0124.

Salehi, M., Hashemipour, H., Mirzaee, M., 2012, Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO_2 Nanopowder, American Journal of Environmental Engineering, 2(1): 1-7.

Sampson, R.K. and Massoud, H.Z., 1993, Resolution of Silicon Wafer Temperature Measurement by In situ Ellipsometry in a Rapid Thermal Processor, Journal Electrochemical Society, 140: 2673–2678.

Samsudin, E. M., Goh, S. N., Wu, T. Y., Ling, T. T., Abd. Hamıd, S. B. ve Juan, J. C., 2015, Evaluation on the Photocatalytic Degradation Activity of Reactive Blue 4 using Pure Anatase Nano-TiO_2, Sains Malaysiana, 44(7): 1011–1019.

Saravanan, R., Gracia, F., Stephen, A., 2017, Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis, Chapter 2 Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis, Springer Series on Polymer and Composite Materials, Springer International Publishing, Doi: 10.1007/978-3-319-62446-4_2: 19-40.

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

Schubert M., 2004, Infrared Ellipsometry and Semiconductor Layer Structures: Phonons, Plasmons and Polaritons, Springer, Heidelberg, p. 193.

Selloni, A., 2008, Crystal Growth - Anatase Shows Its Reactive Side, Nature Materyal, 7: 613-615.

Seshan, K., 2002, Handbook Of Thın-Fılm Deposıtıon Processes And Technıques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition, Noyes Publications, p. 629.

Shan, Zh., Wang, W., Lin, X., Ding, H., Huang, F., 2008, Photoca-talytic degradation of organic dyes on visible-light respon-sive photocatalyst $PbBiO_2Br$, Journal Solid State Chemistry, 181: 1361– 1366.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shen H., Mi L., Xu P., Shen W., Wang P.-N., 2007, Visible Light Photocatalysis of Nitrojen Doped TiO_2 Nanoparticulate Films Prepared by Low Energy Ion Implantation, Apply Surface Science, 253: 7024-7028.

Shen, X., Tian, B., Zhang, J., 2013, Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkalescent hydrothermal route. Catalysts, 201: 151–158.

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.

Shionoya, A.S., Yen, W.M., 1999, Phosphor Handbook, CRC, Boca Raton, FL., USA, p. 899.

Siefert, W., 1984, Properties of thin In_2O_3 and SnO_2 films prepaed by corona spray pyrolysis and a discussion of the spray pyrolysis process, Thin Solid Films, 120: 275-282.

Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., 1998, Enstrümental Analiz _İlkeleri, Bilim Yayıncılık, s 1037.

Smith, W.F., 1990, Principles of materials science and engineering, McGraw-Hill, Inc., USA, 864 p.

Sohrabi, M.R., Ghavami, M., 2008, Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO_2: Effect of operational parameters, Journal Hazardous Materials. 153: 1235–1239.

Sonawane, R.S., Kale, B.B., Dongare, M.K., 2004, Preparation and Photocatalytic Activity of Fe-TiO_2 Thin Film Prepared by Sol-Gel Dip Coating, Material Chemical Physics, 85: 52-57.

Stambolova I., Shipochka M., Blaskov V., Loukanov A., Vassilev S., 2012, Sprayed Nanostructured TiO_2 Films for Efficient Photocatalytic Degradation of Textile Azo Dye, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 117: 19–26.

Stefanov, B., Österlund, L., 2014, Tuning the Photocatalytic Activity of Anatase TiO_2 Thin Films by Modifying the Preferred <001> Grain Orientation with Reactive DC Magnetron Sputtering, Coatings, 4: 587-601.

Stengl, V., Bakardjieva, S., Murafa, N., Subrt, J., Mestankova, H., Jirkovsky, J., 2007, Preparation, characterization and photocatalytic activity of optically transparent titanium dioxide particles, Materials Chemistry and Physics, 105: 38–46.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

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.

Sundari S. T., Raut N. C., Mathews T., Ajikumar P. K., Dash S., Tyagi A. K., Raj B., 2011, Ellipsometric studies on TiO2 thin films synthesized by spray pyrolysis technique, Applied Surface Science, 257(17): 7399-7404.

Supasai, T., Henjongchom, Tang, N., 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.

Süslü A., Özdemir M., Tekmen Ç., Çelik E., Cöcen Ü., 2009, Gümüş katkılı TiO_2 nanofiberlerin elektro-eğirme yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 10(1): 277-284.

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 Wiley and Sons, Inc., New York, p. 248.

Tongwanichniyom, S., Siriprom, W., Manop, D., Buranawong, A., Kaewkhao, J., Witit-Anun, N., 2013, Growth Of Anatase TiO_2 Thin Film for Photokilling of Bacteria by DC Reactive Magnetron Sputtering Technique, Advanced Materials Research, 770: 173-176.

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.

Turchi, C.S., Ollis, D.F., 1990, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack, J. Catalysis, 122: 178-192.

Uzunova-Bujnova, M., Todorovska, R., Milanova, M., Kralchevska, R., Todorovsky, D., 2009, On The Spray-Drying Deposition of TiO_2 Photocatalytic Films, Applied Surface Science, 256: 830-837.

Vallejo, W., Diaz-Uribe, C., Cantillo, A., 2015, Methylene Blue Photocatalytic Degradation Under Visible İrradiation on TiO_2 Thin Films Sensitized with Cu And Zn Tetracarboxy- Phthalocyanines, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 299: 80–86

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

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

Vigue, J.C. and Spitz, J., 1975, Chemical vapor deposition at low temperatures, Journal Electrochemical Society, 122: 585-588.

Vijayalakshmi, K., Jereil, S. D., Karthick, K., 2015, Effect of Pyrolytic Temperature on The Properties of TiO_2/ITO Films for Hydrogen Sensing, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 138: 241–246.

Voutou, B. E., Stefanaki, C., 2008, Electron Microscopy: The Basics, Physics of Advanced Materials Winter School, 1-11.

Wiedemann, E., 1888, Uber Fluorescenz und Phosphorescenz, I. Abhandlung (On fluorescence and phosphorescence), Annalen der Physik, 34: 446-463.

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.

Yang S. H., Nguen T. P., Le Rendu P, Hsu C. S., 2005, Optical and Electrical Investigations of Poly (P-Phenylene/Vinylene)/Silicon Oxide and Poly (P-Phenylene/Vinylene)/Titanium Oxide Nanocomposites, Thin Solid Films, 471(1-3): 230-235.

Yang, H. G., Sun, C. H., Qiao, S. Z., Zou, J., Liu, G., Smith, S. C., Cheng, H. M., Lu, G. Q., 2008, Anatase TiO_2 Single Crystals with A Large Percentage of Reactive Facets, Nature, 453: 638-642.

Yates, H.M., Nolan, M.G., Sheel, D.W., Pemble, M.E., 2006, The Role of Nitrogen Doping on The Development of Visible Light-İnduced Photocatalytic Activity in Thin TiO_2 Films Grown on Glass by Chemical Vapour Deposition, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 179: 213-223.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yildirim, S., Yurddaskal, M., Dikici, T., Aritman, I., Ertekin, K., Celik, E., 2016, Structural and Luminescence Properties of Undoped, Nd3+ And Er3+ Doped TiO_2 Nanoparticles Synthesized by Flame Spray Pyrolysis Method, Ceramics International, 42: 10579-10586.

Yogi C., Kojima K., Wada N., Tokumoto H., Takai T., Mizoguchi T., Tamiaki H., 2008, Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO_2 film and Au particles-TiO_2 composite film, Thin Solid Films, 516(17): 5581-5884.

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.

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.

Yu, P. and Cardona, M., 1996, Fundamentals of Semiconductors, Springer Verlag, p. 601

Zallen, R., Moret, M.P., 2006, The optical absorption edge of brookite TiO_2, Solid State Commun., 137: 154–157.

Zarubica A., Vasic M., Antonijevic M.D., Randelovic M., Momcilovic M., Krstic J., 2014, Design and Photocatalytic Ability of Ordered Mesoporous TiO_2 Thin Films, Materials Research Bulletin, 57: 146-151.

Zeggar, M., L., 2016, Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application, Algerian Democratic And Popular Republic Ministry Of High Educatation And Scientific Research, University Freres Mentouri Constantine Faculty Of Sciences Exactes Physics Department, Doctorat Degree.

Zeng, X.G., Zhuang, J., Gong, M., Zheng, X.W., Li, M.T., 2012, Advanced Materials Research, 610–613.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Karabük'te doğdu. İlk ve orta öğretimini Bartın'da tamamladıktan sonra 2004 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2008 yılında ikincilikle mezun olduktan sonra aynı yıl içerisinde Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2011 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora eğitimine başladı. Bu yıllar içerisinde 5 yıl boyunca özel ders ve dershanelerde Fizik öğretmenliği yaptı. 2011-2013 yılları arasında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nde bilimsel araştırma projesinde araştırmacı-bursiyer olarak görev aldı. 2013 yılında Okan Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu'nda Öğretim Görevlisi olarak göreve başladı. Görevine halen devam etmektedir.