



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-JEL YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN ALÜMİNYUM, ANTİMON VE BAKIR KATKILI NANO TANECİKLİ TiO_2 İNCE FİLMLERİNİN OPTİKSEL, YAPISAL VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmed KOÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mart - 2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SOL-JEL YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN ALÜMİNYUM, ANTİMON VE BAKIR KATKILI NANO TANECİKLİ TiO_2 İNCE FİLMLERİNİN OPTİKSEL, YAPISAL VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmed KOÇ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

2012, 86 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU
Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
Yrd. Doç. Dr. Ö.Faruk YÜKSEL

Bu tez çalışmasında, günümüzde her alanda yaygınlaşarak kullanılan TiO_2 ince fimleri; saf, alüminyum (Al), bakır (Cu) ve antimon (Sb) katkılanarak nano tanecikli yapıda cam alttaş üzerine büyütülmüştür. Bunun için ince film üretim yöntemleri arasında basit ve uygulanabilirliği kolay olan sol-jel yönteminin daldırma ile kaplama metodu kullanılmıştır. Katkılanan metallerin TiO_2'in fiziksel özellikleri üzerinde yaptığı etkiyi incelemek için üretilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir. Optiksel özelliklerini analiz etmek için enerji bant aralıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları ve yüksek dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. X-ışını kırınım spektrumları incelendiğinde elde edilen tüm ince filmlerde (101) ve (200) yöneliminde TiO_2 anataz fazda tetragonal yapı ve $(10\bar{4})$ yöneliminde ise stokiyometrik olmayan Ti_4O_7 trikilinik yapısının oluştuğu görülmüştür. Ayrıca kristallerin tane boyutlarının 27.16–137.64 nm aralığında değiştiği ve nano boyutta olduğu görülmüştür. Morfolojik özellikleri için SEM görüntüleri incelendiğinde tanelerin homojen olarak dağıldığı ve yüzeye tutunmaların iyi olduğu görülmüştür. Alınan ölçümler değerlendirildiğinde filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özelliklerinin katkı malzemesine göre değişiklikler gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İnce film; Metal-Katkılı TiO_2; Nano parçacık; Optiksel, yapısal ve morfolojik özellikler; Saf TiO_2; Sol-jel yöntemi.

ABSTRACT

MS THESIS

THE INVESTIGATION OF OPTICAL, STRUCTURAL AND MORPHOLOGY PROPERTIES OF ALUMINUM, ANTIMONY AND COPPER DOPED NANO PARTICLE TiO_2 THIN FILMS DEPOSITED BY SOL-GEL METHOD

Mehmed KOÇ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN DEPARTMENT OF PHYSICS

Advisor: Asst. Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

2012, 86 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU
Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
Asst. Prof. Dr. Ö.Faruk YÜKSEL

In this thesis study, nano-structured TiO_2 thin films used nowadays commonly in all areas, were grown on the glass substrate as pure and by doping with aluminum (Al), copper (Cu) and antimony (Sb). Therefore, among the thin film production methods, sol-gel dip coating method having some benefits such as basic and easy applicable was used. In order to investigate the effect of doped metals on the physical properties of TiO_2, the structural, morphological and optical properties of growth thin films were examined. To analyze of optical properties, these thin films have been calculated some optical constants, such as energy band gap, refraction index, extinction coefficient and high dielectric constants. The X-ray diffraction results showed that all of them are observed the form of tetragonal structure of the anatase phase crystal plane (101) and (200), and also non-stoichiometric Ti_4O_7 triclinic structure crystal plane $(10\bar{4})$ plane. Furthermore, it has been seen that the crystallite size of thin films varies in the range of 27.16–137.64 nm, and thus, forms nano-sized. As seen clearly SEM images for morphological properties, particles have homogeneously distributed, and well hold on to surface. The variations of structural, morphological and optical properties were observed depending of the dopant materials.

Keywords: Thin Film; Metal-doped TiO_2; Nano particles; Properties of optical, structural and morphological; Pure TiO_2; Sol-gel method.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Yüksek Lisans öğrenim süreci boyunca göstermiş oldukları ilgi ve alakadan dolayı Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında sabırla manevi desteğini esirgemeyen, çalışma boyunca öneri, eleştiri ve rehberlikleriyle yol gösteren ve tez çalışmamın danışmanlığını yapan değerli hocam Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca üretilen ince filmlerin XRD ölçümlerinin ve SEM görüntülerinin alınmasında yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Evren TURAN'a ve deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Arş. Gör. Seçkin AKIN'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tez projemi maddi yönden destekleyen Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimi almam konusunda beni destekleyen ve her konuda fikirlerini aldığım Ayhan GÜREVİN ve Ayşe GÜREVİN'e teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca beni her konuda destekleyen, oğulları olmaktan büyük gurur duyduğum sevgili babam Fahri KOÇ'a ve annem Nurcan KOÇ'a; manevi desteklerinden dolayı kardeşim A.Melik KOÇ'a ve teyzem Nurten DEMİRCİ'ye, canımdan çok sevdiğim dedem Hüseyin KOÇ'a ve anneannem Ayşe KOÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Mehmed KOÇ
KONYA–2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **4**

2.1. TiO_2'in Yapısal Özellikleri ve Uygulama Alanları 11
2.1.1. TiO_2'in yapısal özellikleri 11
2.1.2. TiO_2'in uygulama alanları 14
2.2. Sol-Jel Yöntemi 16
2.2.1. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler 17
2.2.2. Sol-jel oluşumu 17
2.2.3. Sol-jel ile film kaplama yöntemleri 19
2.3. Daldırma ile Kaplama Yöntemi (Dip Coating) 19
2.4. Yarıiletkenlerin Optiksel Özellikleri 22
2.4.1. Temel soğurma olayı 23
2.4.2. Soğurma katsayısının hesaplanması 30
2.4.3. Diğer optik parametrelerin hesaplanması 35
2.5. X-Işınımı Kırınımı (XRD) Yöntemi 41
2.5.1. Bragg yasası 42
2.5.3. Difraktometrenin yapısı 45
2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 46
2.6.1. Demet numune etkileşimi 49

3. MATERYAL VE YÖNTEM **51**

3.1. Cam Alt Tabakaların Temizlenmesi 51
3.2. Sol-Jel Çözeltilerinin Hazırlanması 51
3.3. İnce Filmlerin Kaplanması 54
3.4. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Sistemler 55

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **59**

4.1. Saf ve Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri 59
4.2. Saf ve Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri 64
4.3. Saf ve Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri 71

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **73**

5.1. Sonuçlar 73

5.2. Öneriler 74

KAYNAKLAR 76

ÖZGEÇMİŞ 85

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a	:Örgü sabiti
A	:Soğurma
Al	:Alüminyum
α	:Lineer soğurma katsayısı
Å	:Angstrom
B	:Yarı pik genişliği
°C	:Santigrat derece
C	:Karbon
c	:Işık hızı
cm	:Santimetre
Cu	:Bakır
d	:Düzlemler arası mesafe
d.c.	:Doğru akım
dev.	:Devir
dak.	:Dakika
D	:Kristal boyutu
eV	:Elektron volt
E	:Foton enerjisi
E_i, E_f	:İlk ve son durum foton enerjisi
E_g	:Yasak enerji aralığı
ε	:Dielektrik sabiti
e	:Elektron yükü
E	:Elektrik alan
g	:Gram
h	:Planck sabiti
Hg	:Civa
I	:Standart şiddet
I_0	:Gözlenen şiddet, gelen ışığın şiddeti
I_T	:Geçen ışığın şiddeti
k	:Sönüm katsayısı
°K	:Kelvin derece
λ	:Dalgaboyu
m	:Metre
mm	:Milimetre
m_e, m_p, m_r	:Elektron, hol ve indirgenmiş kütle
M	:Molar
μ	:Mobilite
μ_e, μ_p	:Elektron ve hol mobilitesi
μm	:Mikrometre
N	:Durum yoğunluğu
nm	:Nanometre
n_i, n_f	:İlk ve son durum elektron yoğunluğu
n	:Kırılma indisi
η	:Viskozite
O	:Oksijen
r.f.	:Radyo frekans

P	:Geçiş olasılığı
R	:Yansıma katsayısı
ρ	:Yoğunluk
σ	:Elektriksel iletkenlik
Sb	:Antimon
s	:Saniye
υ	:Frekans
v	:Hız
T	:Geçirgenlik
Ti	:Titanyum
U	:Taşıyıcı hız
θ	:Bragg açısı
2θ	:Kırınım açısı

Kısaltmalar

ASTM	:American society for testing materials
$AlCl_3$	:Alüminyum klorür
AFM	:Atomik kuvvet mikroskobu
CMOS	:Metal oksit yarıiletken
$CuCl_2$	:Bakır klorür
CVD	:Kimyasal buhar metodu
DTA	:Diferansiyel Termal Analiz
EPR	:Elektroparamanyetik rezonans
FTIR	:Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
(hkl)	:Miller indisleri
HCl	:Hidrojen klorür
ITO	:İndiyum kalay oksit
LED	:Işık yayan diyot
MOSFET	:Metal oksit yarıiletken alan etkili transistör
Nb_2O_5	:Niyobyum oksit
$SbCl_3$	:Antimon klorür
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
SE	:Spektroelipsometre
SiO_2	:Silisyum dioksit
SnO_2	:Kalay oksit
TC	:Yapılanma katsayısı
TEM	:Geçirgenlik elektron mikroskobu
TiO_2	:Titanyum dioksit
$TiCl_3$	:Titanyum klorür
UV	:Ultraviyole, Morötesi
UV-vis	:Morötesi-görünür bölge spektroskopisi
UV-VİS-NIR	:Morötesi-görünür-kızılötesi spektroskopisi
XPS	:X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	:X-ışını kırınımı spektroskopisi

1. GİRİŞ

Yunanca'da cüce anlamına gelen "nano" bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biridir. Örneğin, nanometre, metrenin milyarda biri olup, bir nanometre yaklaşık 2-3 atomun yan yana dizilmesiyle elde edilen uzunluktur. Aynı zamanda, insanın saç teli çapının ortalama 100,000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha iyi anlaşılmaktadır. Nano ölçeklerde yapılan bilim çalışmaları diğer bir adıyla nanobilim, son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda keşfedilen yeni yöntemlerle uygulamalı teknolojiye odaklanmıştır. Bu uygulamaya dönük nanobilime ise nanoteknoloji denmektedir.

Nanoteknoloji, atomları ve molekülleri tek tek işleme ve yeniden düzenleme yoluyla kullanışlı materyal üretme sanatı ve bilimidir. Nanobilim ve nanoteknoloji, bilişim ve haberleşmeden başlayıp, savunma sanayi, uzay ve uçak teknolojileri, moleküler biyoloji ve gen mühendisliğine kadar uzanan çok çeşitli alanlarda hızla hayatımıza girmektedir. Bu konuda Amerika ve Japonya başta olmak üzere, dünyadaki birçok gelişmiş ülkede büyük bütçelerle araştırma laboratuvarları kurulmuştur. Nanoteknoloji kullanılarak üretilen cihazların daha sağlam, kaliteli, uzun ömürlü, ucuz, hafif, küçük, fonksiyonlu ve kullanımının kolay olması amaçlanmaktadır. Nanoteknoloji, 0.1 nanometreden (hidrojen atomunun büyüklüğü) 100 nanometreye (bir virüsün büyüklüğü) kadar olan uzunluk ölçülerindeki araştırmalar ve teknolojik gelişmelerde kullanılmaktadır. Dolayısıyla, maddenin atomlarını seçici bir şekilde düzenleyerek, metalden seramiğe, polimerden yarıiletkene, camdan kompozitlere kadar her şey alışılmışın dışında bir performans gösterecek şekilde yapılandırılmaktadır. Metaller daha güçlü ve hafif, seramik daha esnek, plastik daha iletken bir hale getirilebilir (Uldrich ve Newberry; 2005).

Nanoteknoloji kullanılarak üretilen, nanoboyutlu malzemeler olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller veya nanoçubuklar gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Bu konu üzerine ilginin yoğunlaşmasının temel sebebi; maddelerin, belli boyut aralığında hacimsel yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve işlevsellik sergilemeleridir (Goldstain, 1997; Rao ve ark., 2004).

Boyutları 100 nm ve altında kalan nano tanecikli ince filimler ise nanoboyutlu malzemelerin dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır (Miller ve ark., 2004; Rao ve ark., 2004). Günümüzde sıkça belirtilen nanotanecikli yapıların temel özelliklerinin çekiciliğinin nedeni ise; kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim

oranı olarak ön plana çıkmaktadır (Liveri, 2006). Bunların yanı sıra, malzemelerin nanoboyut seviyesinde kontrolü nanotaşıyıcılar, sensörler, nanomakinalar ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip minyatürleştirilmiş aygıtların gerçekleştirilmesine izin vermektedir (Goldstain, 1997; Rao ve ark., 2004; Miller ve ark., 2004; Liveri, 2006). Açıkça görülmektedir ki, nanoyapılı malzemelerin ve nanoyapılı cihazların tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler için vazgeçilemez ilk adım nanotanecikli yapıların üretimidir.

Nanotanecikli metal oksit malzemeler arasında yer alan titanyum dioksit (TiO_2) farklı kimyasal, elektriksel ve optiksel özelliklerinden dolayı araştırmalarda çok sık kullanılmaya başlanmıştır (Liu ve ark., 2001; Kajitvichvanukul ve ark., 2005). TiO_2 ince filmler amorf ve üç farklı kristal yapıda hazırlanabilmektedir (Leprince-Whang ve Yu-Zhang, 2001). Bir yarıiletken olarak geniş bir yasak bant aralığına, yüksek dielektrik sabitine ($\varepsilon_s \cong 110$) ve büyük kırılma indisine ($n \cong 2.4$) sahiptir. TiO_2 sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı dalga kılavuzları (Galatsis ve ark., 2002), güneş pilleri (Zhao ve ark., 2005), kozmetik ve boya maddeleri, fotokatalizörler ve optoelektronik devre elemanlarının (Fujishima ve Honda, 1972) yapımına kadar oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, tamamlayıcı Metaloksit-Yarıiletken (CMOS) transistörlerde yalıtkan (gate insulator) olarak kullanılır (Vydianathan ve ark., 2001). Son zamanlarda, TiO_2, Metal-Oksit-Yarıiletken-Alan Etkili-Transistörler (MOSFET) ve Infrared detektörler gibi mikro elektronik devre elemanlarında kullanılan silisyum dioksitin (SiO_2) yerini almaya başlamıştır (Sberveglieri ve ark., 2000). Ayrıca Lityum bazlı pillerin ve elektrokromik aygıtların nano yapılı formlarında uygulamaları bulunur.

TiO_2 ince filmleri, buharlaştırma, d.c. ve r.f. manyetik alanda sıçratma, lazer veya iyon demeti ile kaplama, metal-organik kimyasal buhar biriktirme ve sol-jel yöntemi gibi farklı yöntemlerle hazırlanabilmektedir (Bach ve Krause, 1997; Mattox, 1998; Ha ve ark., 1996; Vossen ve Kerner, 1991; Ding ve ark., 2001; Fahmi ve ark., 1993; Sonawane ve ark., 2002). Bununla birlikte, sol-jel yöntemi ile homojen filmler elde edilebilmesi, film kaplama sürecinin kolay kontrol edilebilmesi, düşük çalışma sıcaklığı, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi, düşük donanım giderleri gibi birçok üstün özelliği ile çok katlı oksit filmler hazırlamak için en uygun yöntemdir (Kajitvichyanukul ve ark., 2005).

Bu tez çalışmasının amacı, günümüzde her alanda yaygınlaşarak kullanılan TiO_2 ince fimlerini; saf, alüminyum (Al), bakır (Cu) ve antimon (Sb) katkılayarak nano tanecikli yapıda cam alttaş üzerine büyütmektir. Bunun için ince film üretim yöntemleri arasında basit ve uygulanabilirliği kolay olan sol-jel yönteminin daldırma ile kaplama metodu kullanılmıştır. Katkılanan metallerin TiO_2'in fiziksel özellikleri üzerinde yaptığı etkiyi incelemek için üretilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir.

Tez altı bölümden oluşmaktadır: İlk bölüm olan giriş bölümünde tezin önemi ve araştırmanın amacından bahsedilmiştir. İkinci bölümde literatürde yapılmış olan çalışmalar ve konu ile ilgili bilgiler verilmektedir. Üçüncü bölümde araştırmada kullanılan materyal ve yöntem açıklanmış, dördüncü bölümde araştırma sonuçları ve tartışması yapılmış, beşinci bölümde sonuç ve öneriler, altıncı bölümde de kaynaklar verilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde, TiO_2'nin doğada ilk keşfinden günümüze kadar çeşitli amaçlarla araştırmacılar tarafından yapılan, deneysel çalışmaların içerikleri kısaca anlatılmıştır.

Fujishima ve Honda (1972) tarafından TiO_2'in fotokatalitik aktivite özelliğinin ortaya atılmasından sonra, dünyada ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği sorunlarına çözüm olabileceği için bu konu üzerinde yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır. Fotokatalitik verimin arttırılması için en önemli gelişme fotoelektrokatalitik işlem fikridir. Fotoelektrokatalitik işlem temel olarak yüzeyleri TiO_2 ince filmi ile kaplı elektrotların elektrokimyasal arıtma sistemi içerisinde fotokatalitik olarak kullanılmasıdır. Fotokatalitik teknoloji düşük ışık yoğunluğuna ihtiyaç duymaktadır.

Matthews (1987), TiO_2'in ince film olarak hazırlanması konusunda ilk çalışmayı yapmıştır. Araştırmasında sulu çözeltideki fotokatalitik oksidasyonun morötesi (UV) ışığı altındaki TiO_2 ince filmlerin, akış reaktörü içerisinden geçişini araştırmış ve akış hızı üzerinde belirgin azalma gözlemleyerek, ürünlerin akış hızı ve çözelti derişimi üzerine etkisine ulaşmıştır.

O'Regan ve Grätzel (1991), ilk kez 1991 yılında İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsünde gözenekli ince film nano kristal yapılı TiO_2 üreterek rutenyum bipiridil kompleks boyalarla boya hassasiyetli güneş pili üretmiştir. Üretilen bu pillerden %10 verim elde etmiştir.

Atashbar ve ark., (1998) yaptıkları çalışmada, sol-jel metodu kullanılarak TiO_2 ince filmleri hazırlamışlar ve daha sonra oksijeni ayırt etme uygulamalarında kullanmak için niyobyum oksit (Nb_2O_5) ile bağlamışlardır. Film sensör yüzeyinin kimyasal bileşimini X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanarak incelemişlerdir. 1ppm yoğunlaşmalarında oksijenin keşfi için filmin elektriksel direncini incelemişlerdir.

Liu ve ark., (2000) yaptıkları çalışmada indiyum kalay oksit (ITO) cam altlıklar üzerine butanolde 0.2 M titanyumbutoxide solü hazırlayarak, ITO altlıklar üzerine döndürme ile kaplama veya Doktor Blade yöntemini kullanarak kaplamışlardır. Daha sonra üretilen numuneleri normal koşullarda 4 saat kurutmuşlardır. Boya ile sentezledikten sonra, kaplanan filmler boya hassasiyetli güneş hücrelerinde elektronların taşınması için kullanmışlardır.

Türhan (2000) sol-jel yöntemiyle ince filmi oluştururken, filmi oluşturma ortamı ve etkenlerinin değiştirilmesi ile elde edilen TiO_2 ince filmlerin optik özelliklerinin kolayca değişebildiğini göstermek için yaptığı çalışmada; vanadyum oksit (VO_2) ile

katkılandırılmış TiO_2 ince filmlerin optik özellikleri üzerinde sol-jel daldırma ve döndürme ile kaplama metotlarını kullanarak çalışmıştır. Optik geçirgenlik ölçümlerini, hazırlanan filmlerin kırılma indislerini Swanepoel (Swanepoel, 1983) yöntemi kullanarak hesaplamıştır. Sonuç olarak filmlerin en önemli sabitlerinden olan kırılma indisinin hem kaplama koşullarına hem yönteme hem de katkı konsantrasyonu şiddetine bağlı olduğunu gözlemlemiştir.

Tığlı (2000) yaptığı çalışmada, sol-jel yöntemiyle hazırlanan solü daldırma ve döndürme ile kaplama yöntemlerini kullanarak saf zirkonyum oksit (ZrO_2), saf TiO_2 ve ZrO_2-TiO_2 ince filmlerini hazırlamıştır. Daldırma ile kaplama metodu ile 107 mm/dak daldırma hızında saf ZrO_2 ve saf TiO_2 filmlerini 9–10–11 katman olarak hazırlamıştır. Döndürme kaplama metoduyla 200 dev/dak döndürme hızında saf TiO_2 filmleri 7–8–9 katman olarak hazırlamıştır. Her iki yöntem ve malzemede katman sayısının artmasıyla kalınlık ve optik sabit değerlerinin arttığını gözlemlemiş ve katman sayısının artmasıyla kalınlığın arttığını kanıtlamıştır. Hazırlanan filmlerin optik özellikleri görünür bölgesindeki geçirgenlik dalgaboyu eğrilerinden hesaplamıştır. Sonuç olarak, yapılan deneylerle filmlerin optik sabitlerinin, kaplama yönteminin, kalınlık ve konsantrasyona bağlı olarak değişebileceğini göstermiştir.

Wen ve ark., (2001) yaptıkları çalışmada, titanyum butoxidin ($Ti(OC_4H_9)_4$) hidrolizi ile sol-jel metoduyla TiO_2 ince filmlerini hazırlamışlardır. Kaplama çözeltisinin hazırlanması Orthogonal deneysel dizayn metoduyla; deney faktörleri: $Ti(OC_4H_9)_4$'nın konsantrasyonu, su (H_2O) ve hidrojen klorürün (HCl) katkılanması ve solüsyonun çözünme ısısını araştırmıştır. Elde edilen çözeltinin optimum koşullardaki deneysel reçetesini elde etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada TiO_2 ince filmleri Differansiyel Termal Analiz (DTA), X-ışını kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yardımıyla incelemişlerdir. Filmlerin içindeki kristallenme miktarının arttığını; 550 °C'de 3.5 saatte termal davranıştan sonra, yüzeyin çatlamış olduğunu ve TiO_2 filmlerin içinde kristallerin düzensiz olarak dağıldığını gözlemlemişlerdir.

Yu ve ark., (2001) yaptıkları çalışmada, nanometre boyutta saydam, anataz fazda TiO_2 ince filmleri sol-jel metodu ile cam altlıklar üzerine hazırlamışlardır. Bu filmleri hidrojen klorür (HCl) çözeltisi ile muamele ederek değişimini incelemişlerdir. TiO_2 filmlerinin, HCl çözeltisinden önce ve sonrası XRD, SEM ve UV ile karakterize etmişlerdir. Çeşitli TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktivite ve hidrofilik özelliği sırasıyla sulu metil oranjın fotokatalitik renksizleşmesinin değerlendirilmesi ve suya karşı TiO_2

filmlerinin temas açısının ölçülmesiyle bulunmuştur. Sonuç olarak, TiO_2 filmleri yüzeyinde absorblanan hidroksil miktarının, hazırlanan TiO_2 ince filmlerinin HCl çözeltisinde ıslatılması ile arttığını gözlemlemişlerdir.

Dvoranova ve ark., (2002) TiO_2'in farklı metal katkılı örneklerinin fotokatalitik aktivitesini, Elektro Paramanyetik Rezonans (EPR), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), UV tekniklerini kullanarak ölçülmüşler ve TiO_2, gün ışığında fotokatalitik aktivite özelliği gösterdiğini saptamışlardır.

Kwon ve ark., (2003) yaptıkları çalışmada, TiO_2 nano-partiküllerinin büyütülmesi ve titanyum dioksit-silisyum dioksit (TiO_2-SiO_2) nanobileşimli ince filmlerin düşük sıcaklıkta sol-jel metodu (daldırma ile kaplama yöntemi) ile sentezini, kristal yapının karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. TiO_2 ve SiO_2 solü içindeki TiO_2 nanokristal parçacıklarının boyutu 5 nm ile 8 nm aralığındadır. Arttırılan SiO_2 miktarı, anataz aşamasını daha yüksek sıcaklık için dengelemiştir. Geçirgenlik Elektron Mikroskobu (TEM) sonuçları disk şeklindeki camsı kalıp içindeki küresel TiO_2 parçacıklarının yapısı hakkında bilgi vermiştir. Sonuç olarak yaptıkları deneyde, TiO_2-SiO_2'in 1:1 molar oranının, yapışmayı, film dayanıklılığını ve fotokatalitik aktiviteyi etkilediğini bulmuşlardır.

Zoppi ve ark., (2003) yaptıkları çalışmada titanyum dioksiti, titanyum tetraizopropoksit'in hidrolizi ve polikondenzasyonu yoluyla hazırlamışlardır. Platin alttaşlar üzerine döndürme ile kaplama yöntemiyle TiO_2 ince filmleri kaplamışlardır. Kızılötesi yansıma-soğurma spektroskopisi, raman spektroskopisi ve XRD; 100 °C'de hazırlanan filmlerin amorf, 400 °C ve 600 °C'de kuruyan filmlerin anataz ve 800 °C'de hazırlananların rutil fazda olduklarını göstermiştir. Filmlerin elektrokimyasal davranışı yapısal farklılıklarıyla açıklanabilmiştir.

Hamid ve ark., (2003) yaptıkları çalışmada, sol-jel daldırma ile kaplama metodu ile ITO kaplı cam üzerine TiO_2 ince filmi oluşturmak için tetraizopropil ortoitanat [TIP,$Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$] ve çözücü olarak etanol kullanmışlardır. Solü kararlı hale getirmek için bir miktar glasiyel asetik asit [$C_2H_4O_2$] katkılanarak asetat modifikasyonu uygulamışlardır. Bu çalışma, alkoksitin neme karşı yüksek tepkisinden dolayı kontrollü atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, ITO kaplı camlara, titanyum dioksit tanecikleri homojen bir şekilde kaplanabildiğini göstermişlerdir.

Miki ve ark., (2004) çalışmalarında, nano gözenekli TiO_2 ince filmlerini elde etmek için titanyum(IV) izopropoksit başlangıç materyaline trehalose dihidrat'ı ekleyerek hazırlamışlardır. Gözenekli ve ince TiO_2 filmi cam altlık üzerine 500 °C

sıcaklık uygulayarak, daldırma ile kaplama metoduyla hazırlamışlardır. Daldırma ile kaplama metoduyla hazırlanan filmin maksimum kalınlığı 740 nm'dir. Film nano boyutlu parçacıklardan (10–20 nm) ve 7 nm gözeneklerden oluşmaktadır. Filmin gözenekliliği ve kesin yüzey alanı sırasıyla %65 ve 163 m^2/g olarak bulmuşlardır.

Lokhande ve ark., (2004) yaptıkları çalışmada, TiO_2 ince filmlerini ITO kaplı cam alttaşlar üzerine titanyum klorür ($TiCl_3$) çözeltisini oda sıcaklığında kimyasal biriktirme metodu kullanarak oluşturmuşlardır. Elde edilen numunelerin amorf yapıda olduğu ve yüzeye tutunma özelliğinin çok iyi olduğu gözlemlemiştir. Uygulanan metodun avantajı; kolay, düşük sıcaklıkta uygulanır olması ve tabakaların çok kısa sürede oluşmasıdır. Sonuç olarak, TiO_2 ince filmleri gözenekli yapıda olduğunu ve fotoaktivite özelliği gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Lopez ve ark., (2004) çalışmalarında, sodyum karbonatlı cam alttaşlar üzerine püskürtme metoduyla TiO_2 ince filmler oluşturmuşlardır. Elde edilen ince filmlerin elektriksel iletkenliği, fiziksel ve kimyasal özellikleri 230, 280, 330, 380, 430 ºC'den ve 500 ºC'e kadar değişen sıcaklık aralığında ölçülmüş ve sonuçları teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda elde edilen TiO_2 ince filmlerin foto katalitik özellik gösterdiğini bulmuşlardır.

Özbey (2004) çalışmasında, sol-jel daldırma ile kaplama metodunu kullanarak, saf SiO_2 ve TiO_2 çözeltileri ve bu çözeltilerin karışımlarını kullanarak yansıtmayan film sistemi hazırlamıştır. Çalışmasında transfer matris yöntemi kullanarak, tek, çift ve üç katlı yansıtmayan yüzeyler için optimum koşullar bulmuştur.

Barau ve ark., (2005) çalışmalarında, sol-jel metoduyla demir katkılı TiO_2 ince filmi oluşturmak için, başlangıç materyali olarak tetraetil orthotitanate $Ti(OC_2H_5)_4$ ve demir nitrat $Fe(NO_3)_3$.$9H_2O$; çözücü olarak ise saf alkol ve nitrik asit kullanmışlardır. Bu çalışmada, farklı miktarlarda çözeltiler kullanılarak (0, 0.7, 1.4, 5 % ağırlıkta TiO_2 bağlı Fe_2O_3), yüzeyin cinsi (cam veya ITO cam) ve tavlanan sıcaklıklara göre (300 ve 500 ºC) analizler yapmışlardır. Depolanan filmler spektroelipsometre (SE) ile karakterize edilmiştir. Filmlerin katalitik aktivitesi salisilik asidin ölçüm indirgeme oranı tarafından karakterize edilerek organik yüzey gibi kullanılmıştır. Sonuç olarak yapılan araştırmayla, TiO_2 kaplı filmlerin fotokatalitik özelliklerinde araştırılan parametrelerin bileşik etkilerini belirlemişlerdir.

An ve ark., (2005) yaptıkları çalışmada, vanadyum katkılı TiO_2 ince filmleri sol-jel metoduyla 600 °C'de metal tuz kullanarak hazırlamışlardır. TiO_2 ince filmler XRD analizinde; anataz pik değeri (110) aşağı vanadyum içerdiği, %5 veya %10 mol yüksek

kararlılık gösterdiği belirlemiştir. %5 veya %10 mol vanadyum katkılı filmler görünür dalga aralığında yüksek geçirgenlik gösterdiğini tespit etmişlerdir. Vanadyum katkılı TiO_2 için band aralığının tahmin edilen değeri, saf TiO_2 filmin değerinden oldukça küçük (3.67 eV) olduğunu hesaplamışlardır.

Özmen (2006) yaptığı çalışmada, TiO_2 ince filmleri sol-jel metodu yardımıyla cam alttaşlar üzerine oluşturmuştur. Elde edilen TiO_2 çözeltisi, uygun miktarlarda titanyum-tetraizopropoksit, 2-propanol ve nitrik asit karışımıyla hazırlanmıştır. Kaplanan filmler seyreltik asite daldırılarak yüzeyin hidrofilik hale gelmesi sağlamıştır. Daha sonra film yüzeyine (3-aminopropil)-trietoksisilan ve oktadesiltriklorosilan bileşiklerini kullanarak silanlama işlemini uygulamıştır ve silanlanmış bu yüzeylere floresans boyar maddenin bağlanmasını amaçlamıştır. Sonuç olarak, her bir adımdaki reaksiyonları Morötesi - Görünür Soğurma Spektrofotometresi (UV-VİS), spektroflorometre, FTIR, flüoresans mikroskobu ve temas açısı ölçümü ile karakterize etmiştir.

Bardakçı (2007) tez çalışmasında, titanyum (IV) n-butoksit ($C_6H_36O_4Ti$), asetik asit (CH_3COOH) ve deiyonize su ve etanol (CH_3OH) başlangıç malzemeleri kullanarak cam altlık üzerine 84 mm/dak düşey hızla daldırma ile kaplama metodunu kullanarak TiO_2 ince filmler hazırlamıştır. Kalınlığa bağlı olarak değişimin incelenebilmesi için çok katmanlı filmler hazırlanmıştır. Optik geçirgenlik ölçümleri, hazırlanan filmlerin kırılma indisleri ve kalınlıklarının hesaplanmasında spektrofotometrik yöntem kullanmıştır. Sonuç olarak; İndis değerleri, katman ve kalınlığa bağlı olarak değerlendirmiştir.

Zhang ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada, farklı kristal yapıya sahip TiO_2 ince filmleri, kimyasal buhar metodu (CVD) ile hazırlamışlardır. Ayrıca bu çalışmada, TiO_2 ince filminin foto aktivitesi ve kristal yapısı arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Hazırladıkları filmleri XRD ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) tarafından karakterize etmiş, fotokatalitik özelliklerini NO_2'nin bozulması ile test etmişlerdir. Sıcaklıkları yaklaşık 623 °K olduğu zaman, yüksek oranda katalitik özellik gösteren TiO_2 ince filmlerin yapısının kristal yapıda olduğunu kanıtlamışlardır.

Şam (2007) çalışmasında, TiO_2'in bilinen fotokatalitik oksitleme özelliğinin yanı sıra bir diğer özelliğinin de ışık etkisi ile yüzeyinin süper hidrofilik özellik (su ile etkileşime giren) kazanabilmesi olduğunu göstermiştir. TiO_2'in bu özelliği, buğulanmayan ve kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır.

Suciu ve ark., (2009) titanyum alkoksit kullanılarak hazırlanan TiO_2 ince filmleri sol-jel püskürtme yöntemiyle elde etmişlerdir. 1-butanol solüsyon 0.496 M aşırı saf titanyum isopropoxide, 0.28 M asetil aseton, 0.92 M H_2O ve saf 1-butanol içeren karışımla hazırlamıştır. Daha sonra 80 ve 1-butanol çözücü arasında 1-butanol solüsyon ilave edilmiştir. Sonuç olarak, 500 °C sıcaklıkta, Titanyum tozunun XRD analizinde TiO_2'in kristal yapılı ve anataz fazda olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca TiO_2 ince filmin yasak enerji band aralığı değeri yaklaşık 3.45 eV olarak hesaplamışlardır.

Gökgöz (2010) yaptığı çalışmada, uygun miktarlarda titanyum(IV) n-butoksit, etanol, asetik asit ve azo boya içeren çözeltiyi kullanarak sol-jel yöntemi ile cam alttaşlar üzerine büyütmüştür. Oluşturulan bu ince filmlerin kalınlığının tabaka sayısına ve son ısıl işlemi öncesi yapılan kurutma işlemlerine bağlı olarak değiştiğini tespit etmiştir. Elde edilen ince filmlerin kristal yapılarını, yüzey yapılarını, optik özelliklerini ve elektriksel özelliklerini sırasıyla XRD, SEM, UV ve dört nokta yöntemleriyle tespit etmiştir. XRD ve SEM ölçümleri tüm ince film örneklerinin homojen birçoklu kristalleşmeye sahip olduğunu, fakat bu kristalleşmenin farklı boyutlarda ve şekillerde meydana geldiğini göstermekte olduğunu; UV ölçümleri örneklerin enerji bant aralıklarının TiO_2 için 3.2 eV olduğunu ve titan-tan çözeltilerinde bu iki maddenin oranlarının değişmesi ile bantların enerji band aralığının da değiştiğini göstermekte olduğunu gözlemlemiştir. Diğer taraftan, dört nokta ölçümlerinden de titandaki tan miktarı arttıkça örneklerin iletkenlik katsayılarının arttığını saptamıştır.

Öztürk (2010), TiO_2 solünü; uygun miktarlarda titanyum(IV) isopropoxide, etanol, hidroklorik asit ve deiyonize su kullanarak hazırlamıştır. Sol-jel metoduyla hazırlanan katkısız ve katkılı TiO_2 sollerini cam alttaşlar üzerine 0.52 cm/s düşey hızla daldırma ile kaplama yöntemi kullanarak çok katmanlı ince filmler hazırlamıştır. Her kaplama işlemi arasında 30 dakika süresince 120 °C'de ara tavlama işlemi yapılan ince filmler son olarak 650 °C'de 2 saatlik son tavlama işlemine tabii tutmuştur. İnce filmlerin kristal yapı analizlerini XRD cihazını kullanılarak yapmış ve bu analizler neticesinde TiO_2 ince filmlerin anataz yapıda olduğunu göstermiştir. SEM ve AFM cihazlarıyla da ince filmlerin morfolojik yapısını incelemiş ve kobalt katkısının artmasıyla ince filmlerde gözenekli yapıların ve parçacık büyüklüğünün arttığını saptamıştır.

Sönmezoğlu (2010) yapmış olduğu tez çalışmasında, iki temel konu üzerine yoğunlaşmıştır; ilk olarak, sol-jel daldırma ile kaplama yöntemini kullanılarak nano tanecikli yapıdaki TiO_2 ince filmlerini farklı tavlama sıcaklıklarında ve farklı alttaşlar

(soda camı, quartz ve silisyum kristali) üzerinde büyütmüştür. İkinci kısımda ise tavlama sıcaklığının ve alttaşın, büyütülen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Tavlama sıcaklığının ve alttaşın optiksel özellikler üzerine etkisi filmlerin morötesi-görünür-kızılötesi spektroskopisi (UV-VIS-NIR) yardımıyla incelemiş ve cam ve kuvartz alttaşlar üzerinde büyütülen ince filmlerin %90'nın üzerinde yüksek geçirgenliğe sahip olduğunu gözlemlemiştir. XRD ve AFM cihazları kullanılarak filmlerin yapısal özelliklerini araştırmış ve kuvartz alttaş üzerinde büyütülen ince filmlerin yüksek sıcaklıklarda (1000 °C) faz değiştirdiğini ve nano tanecikli yapıda olduğunu gözlemlemiştir. Silisyum alttaş üzerine büyütülen ince filmlerin ise daha düşük sıcaklıklarda (500 °C) faz değiştirdiğini ve nano tanecikli yapıda olduğunu saptamıştır. Sonuç olarak üretilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özelliklerinin kaplama yapılan alttaşın cinsine ve ara tavlama sıcaklığına göre değişiklikler gösterdiğini tespit etmiştir.

Mechiakh ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada, saf TiO_2 ve civa (Hg) katkılı TiO_2 filmleri ITO cam alttaşlar üzerine sol-jel yönteminin daldırma ile kaplama metoduyla büyütmüşlerdir. TiO_2 filmlerinin kristal yapısını ve yüzey morfolojisini XRD, AFM, FITIR ve SE ile incelemişlerdir. Üretilen filmlerin XRD sonuçlarına göre, sadece 400 °C'de tavlanan filmin anataz fazda olduğunu bulmuşlardır. Hg katkılı TiO_2 filmlerin tanecik boyutunun saf TiO_2 filmlerine göre daha küçük olduğunu tespit etmişlerdir. % 5 Hg katkılı TiO_2 filminin sadece görünür bölgede saydam olduğunu tespit etmişlerdir.

Öztürk (2011) yaptığı çalışmada, ilk önce hazırlamış olduğu saf TiO_2 solünü döndürme ile kaplama yöntemini kullanarak farklı katlarda (kalınlıklarda) cam ve p-tipi silisyum alttaş üzerine kaplayarak optiksel, elektriksel ve fotovoltaik özelliklerini incelemiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda en iyi fotovoltaik özelliği gösteren numunelerin tek katlı filmler olduğu tespit etmiş ve sonraki çalışmasını, bu özellikteki filmler üzerinde gerçekleştirmiştir. Bu çalışmasında TiO_2 çözeltisini farklı oranlarda kobalt tuzu ile katkılamış ve bu sol ile kaplanan numunelerin elektriksel ve optiksel özelliklerinin değişimini incelemiş ve fotovoltaik özelliğin en fazla olduğu oranı belirlemiştir. Sonuç olarak kobalt katkısının TiO_2 ince filmlerin fotovoltaik özelliklerini iyileştirdiğini gözlemlemiş ve farklı geçiş metalleri için bu deneyleri tekrarlamıştır.

Sönmezoğlu ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada, titanyum dioksit-kalay oksit (TiO_2-SnO_2) bileşik ince filmlerini sol-jel tekniği ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşik ince filmlerin optiksel ve yapısal özelliklerinin film kalınlığına olan etkisini incelemişlerdir. Kırılma indisi, sönüm katsayısı, dielektrik sabiti ve üçüncü dereceden

optiksel lineer olmayan alınganlık gibi optiksel sabitleri zarf yöntemini kullanarak 300-1500 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik değerleri ile belirlemişlerdir. Üretilen bileşik ince filmlerin kalınlıklarıyla, optiksel sabitlerinin ve band aralığının değiştiğini tespit etmişlerdir. Bileşik ince filmlerde TiO_2 yapısına kalay oksit (SnO_2) eklenmesiyle yapının anataz fazdan rutil faza dönüştüğünü ancak film kalınlığının artmasıyla rutil fazda bir değişiklik olmadığını gözlemlemişlerdir.

Mechiakh ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada TiO_2 ince filmlerini ITO alttaşlar üzerine sol-jel yönteminin daldırma ile kaplama metoduyla büyütmüşlerdir. Üretilmiş olan ince filmlerin analizini XRD, Raman, FTIR, elektrokimyasal potansiyel spektroskopisi ve SEM gibi farklı deneysel tekniklerle karakterize etmişlerdir. XRD sonuçlarından elde edilen TiO_2 ince filmlerin 2–10 cm/s arasındaki daldırma hızlarında ve 400 °C tavlama sıcaklığından sonra tek tabaka için amorf olduğunu, 400 °C'de 0.6 cm/s daldırma hızında ise anataz yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. SEM sonuçlarından kaplamanın geniş bir alan üzerinde çatlama olmaksızın homojen ve saydam olduğunu gözlemlemişlerdir. Tavlama sıcaklığındaki değişimin filmin yapısını etkilemediğini saptamışlardır. Tabakaların ara yüzeyinin n-tipi yarıiletken gibi davrandığını tespit etmişlerdir.

Zhang ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada, boron-karbon-azot-titanyum dioksit (BCN-TiO_2) grafit benzeri BCN yapısı ile TiO_2 katkılamışlardır. Üretilen numunelerin analizin XRD, XPS, SEM ve UV-VİS cihazlaryla karakterize etmişlerdir. XRD sonuçlarına göre BCN-TiO_2'lerin anataz fazda zayıf kristal piklerine sahip olduğunu ve kristal boyutlarının küçük olduğunu belirlemişlerdir. XPS sonuçlarına göre boron (B), karbon (C), azot (N) katkıları ile TiO_2 kristal örgüsüne katkısının olduğunu tespit etmişlerdir. Boron'un B_{x+} formunda, karbon Ti-C gibi oksidasyon atom örgülerinin bazılarının yerini aldığını Nitrojen Ti-N ve Ti-O-N formunda olduğunu belirlemişlerdir. Görünür ışık fotokataliz sonuçlarına göre BCN katkısı ile fotokatalitik katalizörlerin verimliliğini büyük ölçüde arttırdığını saptamışlardır.

2.1. TiO_2'in Yapısal Özellikleri ve Uygulama Alanları

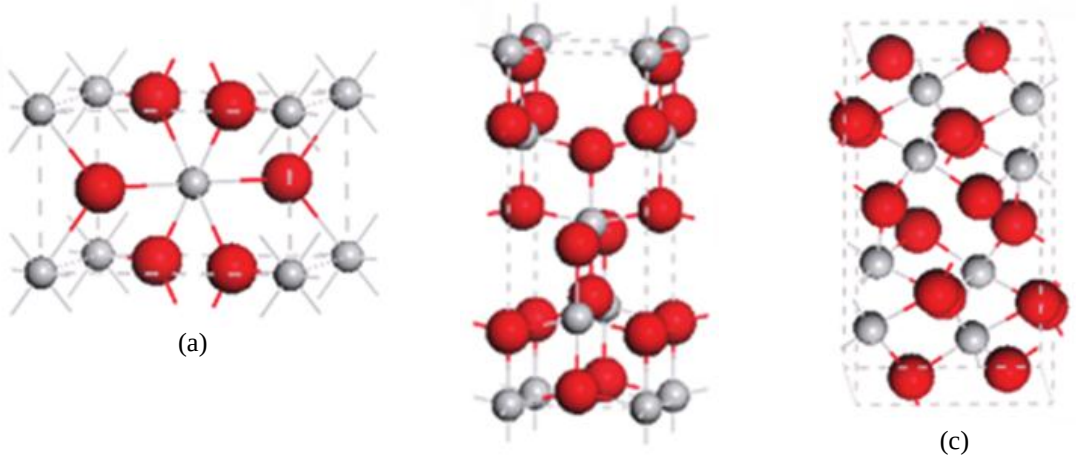
2.1.1. TiO_2'in yapısal özellikleri

IV-VI grubu nano tanecikli ikili bileşik yarıiletkenlerden birisi olan TiO_2, periyodik cetvelin IV. sütununda yer alan Titanyum atomu ile VI. sütunda yer alan

Oksijen atomunun bir araya gelmesiyle oluşur. TiO_2; ergime noktası 1850 °C, kaynama noktası 3287 °C, özgül ağırlığı 4.51 g/cm^3' dür. Metalik halde kuvarsı çizecek kadar serttir.

TiO_2 amorf ve üç farklı kristal yapıda bulunur. Kristal yapılar olan; Anataz tetragonal, Rutil tetragonal ve Brokit ortorombik yapıda bulunur. Rutil, anataz ve brokit yapıları farklı (TiO_2^{6-}) yapılarına sahiptirler. Bu nedenle bu yapıların oktahedral zincirlerindeki bükülmeler farklılık gösterir.

Üç faz arasındaki Gibbs serbest enerjileri küçük farklılıklar gösterir (4-20 kJ.mol^{-1}). Tanecik boyutunun yüzey-enerji etkileri nedeniyle yeterli düşük değerlere ulaştığında faz kararlılığının değiştiği görülür. Eğer üç kristalin tanecik boyutu eşit ise anataz boyutları 11 nm' den daha düşük, brokit 11-35 nm arasında, rutil 35 nm' den daha büyük olduğunda termodinamik olarak en kararlı yapılara sahiptirler (Şan, 1997). Şekil 2.1'de rutil, anataz ve brokit kristal yapıları görülmekte ve Çizelge 2.1'de ise bu kristallerin parametreleri özet olarak verilmiştir.

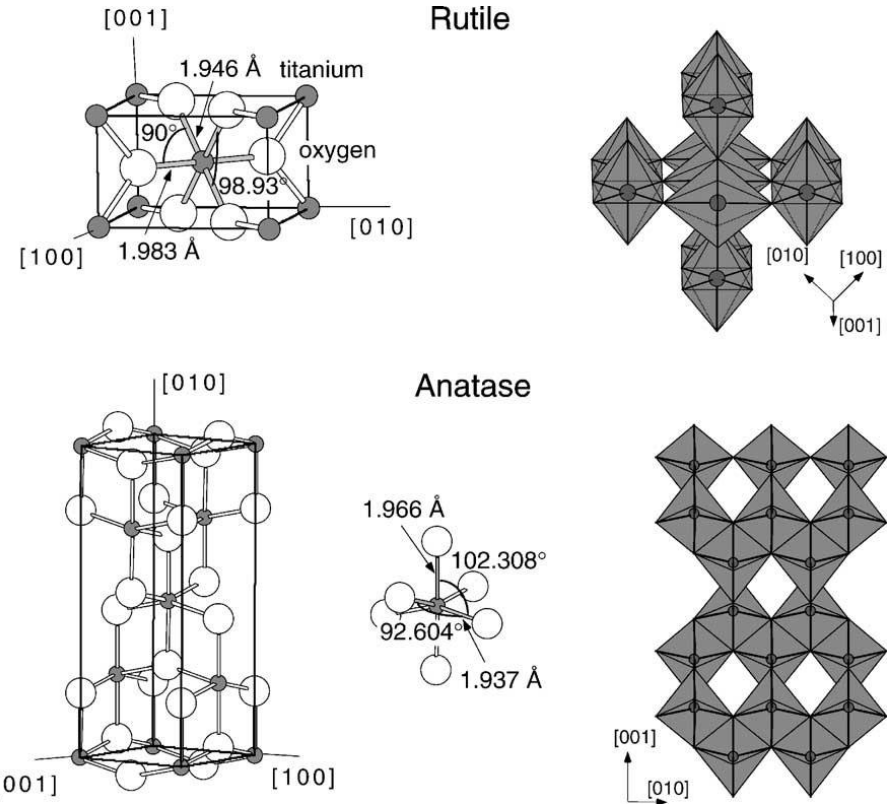


Şekil 2.1. Titanyum (a) rutil, (b) anataz ve (c) brokit kristal yapısı

Çizelge 2.1. TiO_2'nin yapı parametreleri (Mo ve Ching, 1995)

	Rutil	**Anataz**	**Brokit**
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü sabitleri	a= 4.584 Å b= 4.584 Å c= 2.953 Å	a= 3.782 Å b= 3.782 Å c= 9.502 Å	a= 9.166 Å b= 5.436 Å c= 5.135 Å
Molekül / Birim hücre	2	4	8
Hacim / Molekül	31.2160 Å^3	34.061 Å^3	32.172 Å^3
Yoğunluk	4.13 g/cm^3	3.79 g/cm^3	3.99 g/cm^3

Uygulamalarda rutil ve anataz fazı, brokit fazından daha önemli bir rol oynamaktadır. Anataz faz yapısı, düşük sıcaklıklarda kararlı ve kristali dik piramit veya yassı şeklindedir. Rutil faz yapısı ise yüksek sıcaklıklarda kararlı ve kristali mikroskobik iğne şeklindedir. Rutil yapı anataz yapıdan 1.2 – 2.8 kcal/mol kadar daha kararlıdır. Anataz ve rutil yapı TiO_6 oktahedra zincirlerinin düzeni ile tanımlanır. Her iki yapıda da her bir Ti^{+4} iyonu, 6 tane O^{-2} iyonundan oluşan oktahedron tarafından çevrelenir. Bir oksijen atomu 3 tane titanyum atomu ile bağ kurmuştur yani üç tane oktahedraya aittir. Şekil 2.2'de rutil ve anataz yapının birim hücresi gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Rutil ve Anataz TiO_2 kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları (Diebold, 2003)

Anataz ve rutil yapı birim hücre başına sırasıyla 12 ve 6 atom içerir. İki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları farklıdır. Bu fazlardaki atomlar arası uzaklıklar Çizelge 2.2'de verilmiştir. Anataz yapıda Ti-Ti atomları arası uzaklık rutil yapıdakinden daha büyüktür fakat Ti-O atomları arasındaki uzaklık daha küçüktür (Fahmi ve ark., 1993; Linsebigler ve ark., 1995; Tang ve ark., 1993).

Çizelge 2.2. Anataz ve rutil fazda atomlar arası bağ uzaklıkları (Fahmi ve ark., 1993)

	ANATAZ(Å)	RUTİL(Å)
Ti – Ti	3.04	2.96
Ti – Ti	3.79	3.57
Ti – O	1.91	1.94
Ti – O	1.95	1.99
O – O	2.45	2.52
O – O	2.80	2.78
O – O	3.04	2.96

Bu iki kristal yapının örgüleri arasındaki farklılıklar kütle yoğunluğunu, elektronik band yapısını ve dolayısıyla da kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirir (Fahmi ve ark., 1993). Çizelge 2.3'de TiO_2'nin rutil ve anataz yapıları için entropi, entalpi ve E_g değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.3. TiO_2'nin rutil ve anataz yapıları için entropi, entalpi ve Eg değerleri (Mo ve Ching, 1995)

(25 °C)	ANATAZ	RUTİL
$\Delta H_f^0\ (kcal/mol)$	225.8	224.6
$\Delta G_f^0\ (kcal/mol)$	212.6	211.4
$S^0\ (cal/\deg.mol)$	12.03	11.93
$d(g/cm^3)$	3.894	4.250
$E_g\ (eV)$	3.3	3.1

Tavlama sırasında, yarı kararlı anataz ve brokit fazdan kararlı rutil faza doğru birinci derecede faz geçişi olur. Anataz $\rightarrow$ rutil, anataz $\rightarrow$ brokit $\rightarrow$ rutil, brokit $\rightarrow$ rutil, ve brokit $\rightarrow$ anataz $\rightarrow$ rutil şeklinde birden fazla faz geçişi vardır. Geçiş sırası deney koşulları, başlangıç fazı, alttaş türü, alttaşın büyüklüğü ve tavlama sıcaklığı gibi özelliklere bağlıdır (Burns ve ark., 2004). Saflık veya parçacık büyüklüğüne bağlı olarak 600 °C ve 1000 °C arasında herhangi bir sıcaklıkta anataz faz, rutil faza geçebilir (Djaoued ve ark., 2004).

2.1.2. TiO_2'in uygulama alanları

Titanyum dioksit geçiş metal oksit ailesinin bir üyesidir. 20.yy' ın başlarında beyaz boya için pigment olarak zehirli kurşun oksitlerin yerine kullanılmaya başlaması endüstriyel önemini arttırmış ve titanyum dioksitin yıllık üretiminin 4 milyon tona

ulaşmasını sağlamıştır. (Natarajan ve ark., 1998). TiO_2'in toplam üretiminin %51'i boya yapımında, %19'u plastikte, %17'i kâğıt üretim başta olmak üzere pek çok endüstri alanında kullanılır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde ve değişik titanat pigmentleri yapımında kullanılır.

TiO_2'yi diğer yarıiletkenlere üstün kılan bir özelliği de fotokatalizör olarak benzersiz oluşudur (Wauthoz ve ark., 1999). 1969'da Honda-Fujishima tarafından aydınlatılan titanyum dioksit elektrotun suyu bileşenlerine ayırdığının keşfedilmesi ve 1977'de su içindeki siyanürün aynı yöntemle ayrıştırılabileceğinin ortaya konulmasından sonra organik atıklardan dolayı oluşan çevre problemlerinin çözümlenmesinde büyük bir kurtarıcı olarak görülmektedir (Watanabe ve ark., 1999; Ikezawa ve ark., 2001). Bu yöntemle zararlı organik bileşikler karbon dioksit ve su gibi bileşiklere dönüştürülmektedir (Ding ve ark., 2001; Bahnemann, 2004; Lindner ve ark., 1995). Aynı zamanda fotoaktivite sırasında yüzey üzerinde korozyon meydana geldiğinden özellikle otomotiv ve inşaat sektöründe aynalarda, camlarda ve benzer yapılarda kendini temizleyen yapılar olarak kullanılmaktadır (Katsumata ve ark., 2005; Bahnemann, 2004).

TiO_2'in bilinen fotokatalitik oksitleme özelliğinin yanı sıra bir diğer özelliği de ışık etkisi ile yüzeyinin süperhidrofilik özellik kazanmasıdır. TiO_2'in bu özelliği, buğulanmayan ve kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır (Wang ve ark., 1997). TiO_2'in hidrofiliklik mekanizmasının (Wang ve ark., 1999) aydınlatılması ve mikroyapı (Katsumata ve ark., 2005), yüzey morfolojisi (Lee ve ark., 2000; Sakai ve ark., 1998) ve kristal yapı (Watanabe ve ark., 1999) gibi parametrelerin TiO_2'in hidrofilisitesine olan etkilerinin açığa kavuşturulması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Titanyum dioksitin kimyasal maddelere dayanıklılığı çok fazladır, toksik özelliği yoktur, maliyeti düşüktür ve daha birçok olumlu özellikleriyle kullanımı günümüzde gittikçe artmaktadır. Işığı çok iyi kırma özelliği nedeniyle silikonlu güneş pillerinde, yansımayı engellemesi nedeniyle de ince film optik aletlerde kullanılır. Gaz sensörü olarak (elektrik iletkenliğinden dolayı) yüksek sıcaklıklarda oksijen ve CO konsantrasyonlarının, aynı zamanda CO/O_2 ve CO/CH_4 oranlarının belirlenmesinde kullanımı oldukça başarılıdır. TiO_2 insan vücuduyla da uyumlu bir maddedir, bu nedenle biomalzeme (kemik bileşeni ve mekanik destekleyici) olarak kullanılır.

2.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel kavramını açıklamak gerekirse; sol, katı malzemenin sıvı süspansiyonu içindeki haline verilen isimdir. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme sol denir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır (Brinker ve Scherer, 1990; George, 1992).

Sol-jel yöntemi, ilk olarak, rastlantı sonucu 1846 yılında keşfedilmiştir. Ebelmen tarafından hazırlanan bu karışım o dönemlerde fizikçiler tarafından yeterli ilgiyi görmemiştir. 1939 yılında SiO_2 ile film hazırlanabileceğini ortaya koyan Geffcken, önemli bir adım atmıştır. 1953 yılından sonra sol-jel yöntemi yaygınlaşmıştır (Klein, 1988).

Sol-jel yöntemi, teknolojide oldukça önemli bir yer tutmaktadır ve diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajının olması sebebiyle bu yerini korumaktadır. Bu avantajlarını şöyle sıralayabiliriz; saf ve homojen filmlerin düşük ısılarda hazırlanabilmesi ve enerji tasarrufu sağlanması, değişik geometrilere sahip cisimler bu metotla homojen olarak kaplanabilmesi, kirliliğe sebep olmaması başlıca avantajlarıdır. Kimyasallarla ilgili bir sorun yoksa sol-jel yöntemi tehlikesizdir ve malzemeler kolay bulunur. Bir diğer önemli avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır. Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler yapmak mümkündür. Bunun yanı sıra çok katlı kaplama yapmak mümkündür ve yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı değildir. Bunlarla birlikte sol-jel yönteminin bazı dezavantajları vardır. Sol-jel yönteminin en olumsuz yanı kaplama işlemi sırasında çok fazla malzeme kaybı olmasıdır. Kullanılan kimyasal malzeme zor bulunuyor ise maliyeti yüksek olur, filmlerde karbon çözeltisi kalır, kullanılan kimyasal sağlığa zararlı olabilir. Ayrıca, sol-jel metodunda hammadde maliyetinin yüksek olması, küçük gözeneklerin kalması, kaplama işleminin uzun sürmesi dezavantajlar olarak sayılabilir (Klein, 1988; Brinker ve Scherer, 1990).

2.2.1. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler

2.2.1.1. Metal alkositler

Metal alkoksitlerin geneli $M(OR)_x$ şeklindedir. Bu bileşende *O* oksijeni, *M* kaplanacak malzemeyi, *R* herhangi bir alkil grubunu, x valans durumunu temsil etmektedir. Bu bileşenler, *OR* grubu sayesinde reaksiyon vericidirler ve bu grup değiştirilerek yapıları da değişebilir. Başlangıç kimyasallarının tüm tipleri karışabilir olduğu sürece kullanılabilirler. İnce filmlerin üretiminde homojen bir kaplamayı sağlamak için Ti-alkoksitleri, Ti tuzlarından daha kullanışlı ve iyi sonuçlar vermektedir (Ohya ve ark., 2003).

2.2.1.2. Katalizörler

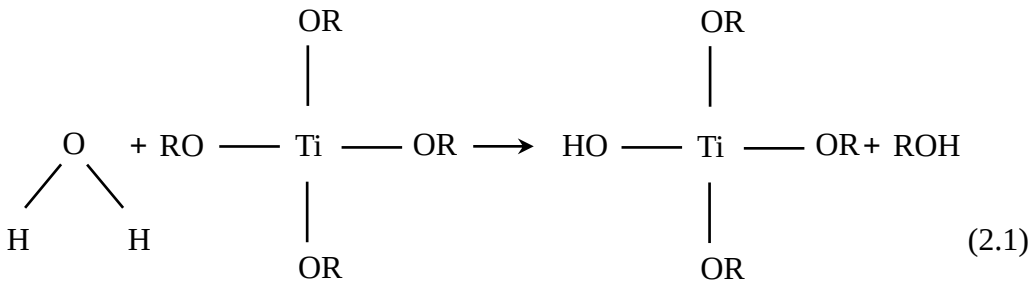
Hiçbir reaksiyona katılmayan ancak reaksiyon hızını arttıran malzemelere katalizör denir. Asitler ve bazlar, sol-jel yönteminde katalizör olarak kullanılırlar. Asit katalizör grubu organik ve inorganik olarak ikiye ayrılır. Asetik asit organik asittir, nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit inorganik asitlerdir. Baz katalizör grubunda ise amonyum hidroksit bulunmaktadır ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Oh ve ark., 2004).

2.2.1.3. Alkoller

OH grubu ile bir alkil ya da başka bir molekülün birleşmesiyle alkoller oluşur. Alkoller sol-jel yönteminde başlangıçta kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler. $C_2H_{2n+1}OH$ genel yapıları olup ‘n’ sayısı değişerek farklı alkoller oluşur. n, 1 değerini aldığında metanol, 2 değerinde etanol ve 3 değerinde propanoldür (Alain, 1998).

2.2.2. Sol-jel oluşumu

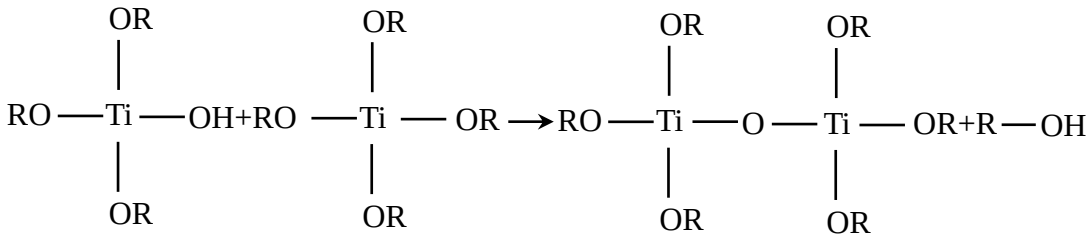
Sol-jel iki tür tepkime sonucunda oluşur. Bunlardan birincisi, hidroliz reaksiyonudur.



(2.1)

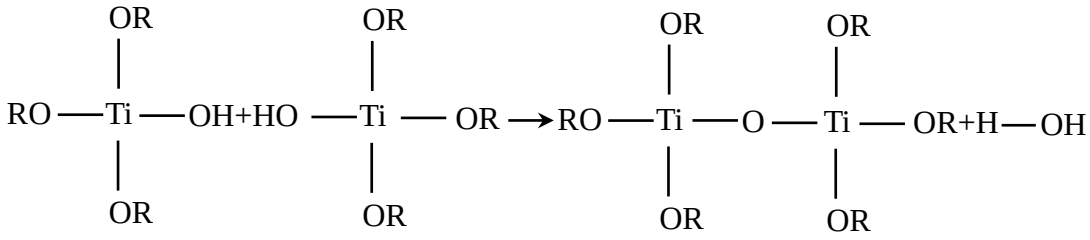
Bu ifade hidroliz reaksiyonunun genel ifadesidir. *ROH* alkol grubu bileşiğidir. H_2O ve katalizör durumuna göre *OR* grupları *OH* olana kadar reaksiyon devam eder. Açık bir şekilde ifade etmek gerekirse, hidroliz çözünmüş olan Ti katyonundan bir veya bir kaç tane su molekülü tarafından protonların uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir. Hidroliz reaksiyonları metal tuz solüsyonlarının pH'ı değiştirilerek veya alkoksit solüsyonlarına su eklenmek suretiyle sonlandırılabilir.

İkinci reaksiyon türü ise yoğunlaştırma reaksiyonudur. İlk reaksiyonda hidrolize uğramış olan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar.



(2.2)

Eğer bileşenlerden biri hidrolize uğramışsa

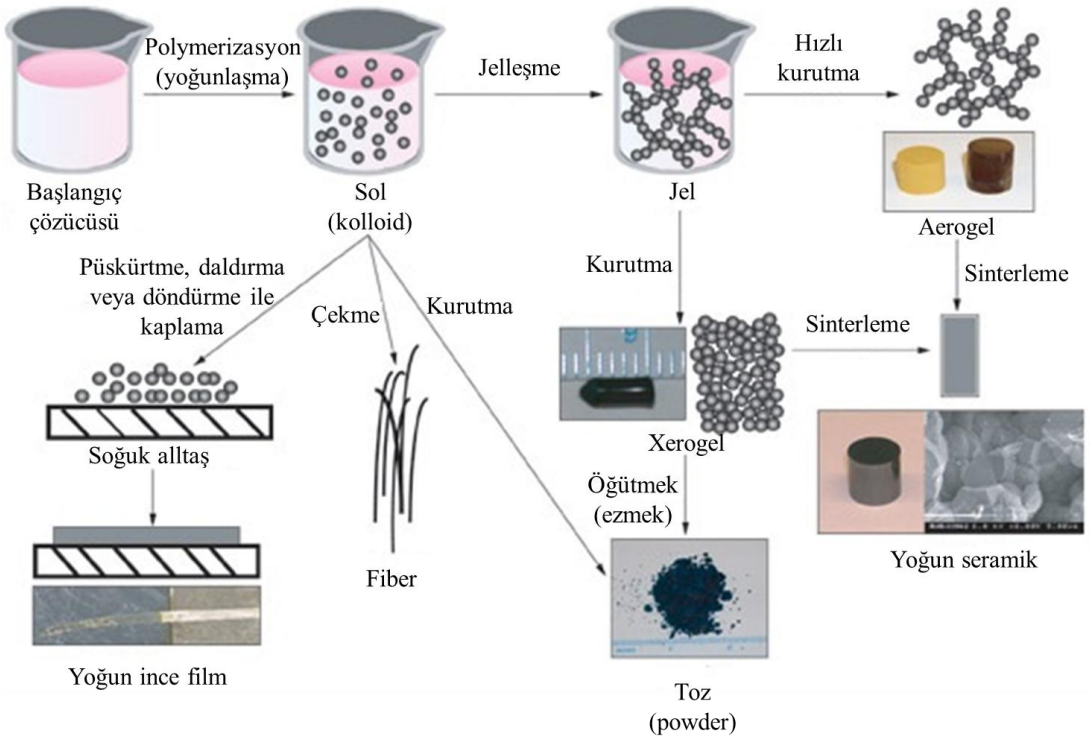


(2.3)

şeklinde reaksiyonlar gerçekleşir. Bu durumda reaksiyon ürünleri hidrolize uğrar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu gerçekleştirirler. Yoğunlaştırma reaksiyonuyla büyük silikon bazlı moleküller elde edilebilir. Bu olaya polimerizasyon denir (Alain, 1998).

2.2.3. Sol-jel ile film kaplama yöntemleri

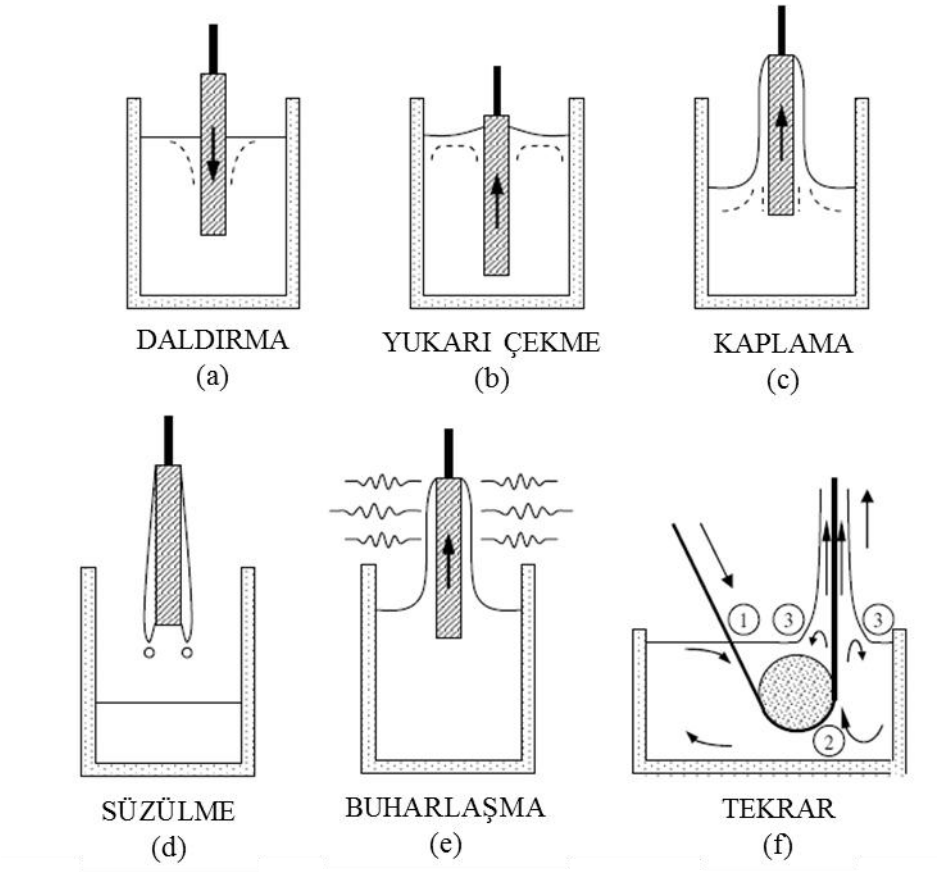
İnce film kaplamalarında sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.3). Sol-jel işleminde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine yaygın olarak kullanılan daldırma, püskürtme ve döndürme teknikleriyle kaplanabilir. Bu çalışmada daldırma ile kaplama tekniği kullanılmıştır.



Şekil 2.3. Sol-jel kaplama tekniği ile elde edilen malzeme türleri (Alain, 1998)

2.3. Daldırma ile Kaplama Yöntemi (Dip Coating)

Bu metot genelde saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırarak kaplama metodu, hazırlanan çözelti içine kullanılan altlık malzemesinin belirli bir hızla daldırılıp ve yine aynı hızla geri çekilmesi esasına dayanır. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir. Bu beş aşama Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Bu işlemler; daldırma (a), yukarı çekme (b), kaplama (c), süzülme (d), buharlaştırma (e), tekrarlama (f) aşamalarıdır. Bu işlem sonucunda film oluşturulur.



Şekil 2.4. Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi

Alkol gibi çözücülerde yapılan kaplamalarda süzülme safhasına gerek yoktur. Taşıyıcı sole daldırılıp çıkarıldığında kaplama alanı üzerinde sol ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yönde hareket ederek sole geri döner. Film kalınlığı aşağı ve yukarı doğru hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine (streamline çizgisi) bağlıdır. Film kalınlığını ve ana akıntının şiddetini, film kaplama bölgesindeki 6 kuvvet kontrol eder. Bunlar;

1)Viskozite nedeniyle hareketli taşıyıcının yukarıya doğru çekme kuvveti

2)Yerçekimi kuvveti

3)Sıvının konkav meniskus eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti

4)Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti

5)Yüzey gerilim gradyantı

6)Ayırma ve birleştirme basıncı (1 μm'den küçük kalınlıktaki filmler için önemli)

Eğer sıvının viskozitesi (η) ve taşıyıcı hızı (U) yeteri kadar büyük ise kaplanan filmin kalınlığı (h), viskoz sürüklenme ve yerçekimi kuvvetlerini dengeler. Bu durumda kalınlık;

$$h = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \tag{2.4}$$

olur. Burada ρ, sıvının yoğunluğu ve g, yerçekim ivmesidir. Ayrıca denklem (2.4)'deki c_1, orantı katsayısıdır ve Newtoniyan sıvıları için 0.8 değerine eşittir. Taşıyıcının hızı ve sıvının viskozitesi yeteri kadar büyük değil ise, Landau ve Levich (1942) tarafından hesaplanan bağıntı kullanılır. Bu bağıntıda dengeleme viskoz sürüklenme ile sıvı buhar yüzey gerilimi oranı (γ_{LV}), denkleme ilave edilerek elde edilir.

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{(\gamma_{LV})^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \tag{2.5}$$

Kalınlığı hesaplamaya yarayan bu denklemelerin uygulanabilirliği konusunda yapılan çeşitli deneyler, uygulanabilirliğinin zayıf olduğunu göstermektedir. Kalınlık hesaplama konusunda, deney ile teori arasındaki farkların başlıca sebepleri şöyle sıralanabilir;

- pH etkisi,
- viskozitenin sabit olmaması,
- her sıvının Newtoniyan sıvısı olmaması,
- buharlaşma etkisinin bu denklemlerde gösterilmemesi.

Bütün bu etkiler, filmlerin gerçekte daha kalın olması ile sonuçlanır. Bu etkilerden en önemlisi buharlaşma etkisidir. Çünkü sol-jel ile elde edilen kaplamanın katılaştırılması buharlaşma sayesinde olur. Daldırma işlemi ile kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gaz fazının yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Difüzyon aralığı çok ince tabaka $(l = 1mm)$ içindeki gazın hareketine bağlıdır. Çünkü oluşan küçük bir konveksiyon, difüzyonu çok fazla değiştirir. Buharlaştırma oranı, ampirik kütle katsayısı k olmak üzere,

$$m = k(p_e - p_i) \tag{2.6}$$

olarak ifade edilir (Landau ve Levich, 1942). p_e denge durumunda yüzeyde oluşan basınç ve p_i ise l kadar uzaklıkta oluşan basınçtır. Buharlaşma oranı, sıvının derinliğinden bağımsızdır. Daldırma işlemi boyunca taşıyıcı hareketi buharlaşma oranı üzerinde etkili olsa da, pratikte ihmal edilebilir.

Daldırma yönteminin avantajların yanında, geniş yüzeyler için büyük daldırma kaplarına ihtiyaç duyulması ve fazla miktarda kaplama çözeltisi gerektirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Uhlmann ve Kreidl, 1984; Bach ve Krause, 1997). Daldırma yönteminde kaynama noktası düşük ve dolayısıyla hızlı kuruyan çözücüler (etanol, izopropanol, v.b.) tercih edilir. Ayrıca, kaplama kompoziyonunda kullanılan çözücünün, cam yüzeyini iyi ıslatabilme özelliği taşıması kaplamanın daha homojen olmasını sağlar.

2.4. Yarıiletkenlerin Optiksel Özellikleri

Bir yarı iletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelebilir. Değerlik bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına termal yollarla uyarılabildiği gibi optik yollarla da uyarılabilir. Temel şart gönderilen fotonun enerjisinin en az yarıiletkenin yasak enerjisine eşit veya büyük olmasıdır. Fotonun frekansı υ ve dalgaboyu λ olduğuna göre fotonun enerjisi,

$$E = h\upsilon = hc / \lambda \tag{2.7}$$

eşitliği ile verilir. Bu işlem fotoiletkenlik olarak bilinir, çünkü uygun dalgaboyundaki bir ışık demeti birçok iletkenlik elektronu ve boşluk oluşturur, böylece dikkate değer miktarda iletkenliği artırır. Bunun tersi işlemde gerçekleşebilir, yani iletkenlik bandındaki bir elektron değerlik bandındaki boşlukla birleşerek, sahip olduğu enerjiyi foton yayınımıyla dışarı verir. Bu da ışık yayan diyotların (LED) ve yarıiletken lazerlerin temelini oluşturur (Turton, 2005).

2.4.1. Temel soğurma olayı

Banttan banda geçişi veya eksiton geçişlerini temsil eden temel soğurma olayı, bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılmasıdır. Soğurmadaki hızlı artış ile kendini gösteren temel soğurma yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır. Bununla beraber, geçişler için seçim kuralları vardır. Soğurma süreçleri hesaba katıldığı için, soğurma kenarında enerji aralığının sonuçları doğrudan geçiş süreçleri değildir.

Bir fotonun momentumu için h/λ değeri, kristal momentumu h/a (a, örgü sabiti) ile kıyaslandığında çok küçüktür. Foton soğurma esnasında elektronun momentumu korunur. $h\upsilon$ enerjisi ile verilen bir foton için soğurma katsayısı $\alpha(h\upsilon)$, elektronun ilk durumdan son duruma geçiş olasılığı P_{if}, ilk durumdaki elektronların yoğunluğu n_i ve son durumdaki elektron yoğunluğu n_f ile orantılıdır.

$$\alpha(h\upsilon) = A\sum P_{if}\, n_i\, n_f \tag{2.8}$$

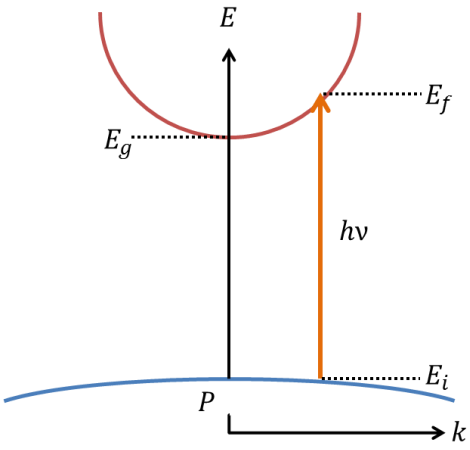
0 °K de katkısız yarıiletkenler için, kolaylık olması için tüm alt durumların dolu ve tüm üst durumların boş olduğu kabul edilmiştir (Pankove, 1971).

2.4.1.1. İzinli doğrudan geçişler

İki doğrudan enerji çukuru arasında soğurma geçişleri düşünülürse Şekil 2.5'de toplam momentum korunumlu olduğundan dolayı geçişler izinli olmalıdır. E_i 'deki her başlangıç durumu E_f 'deki son durumla birleştirilir ve kısaca;

$$E_f = h\upsilon - \left|E_i\right| \tag{2.9}$$

şeklinde verilir.



Şekil 2.5. Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş (Pankove, 1971)

Parabolik bantlarda E_i ve E_f enerjileri,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \tag{2.10}$$

ve

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \tag{2.11}$$

şeklindedir. Böylece,

$$h\upsilon - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \tag{2.12}$$

elde edilir. Direkt geçişler için toplam durum yoğunluğu aşağıdaki gibidir.

$$N(h\upsilon)d(h\upsilon) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}(h\upsilon - E_g)^{1/2} d(h\upsilon) \tag{2.13}$$

Burada,

$$m_r = \frac{m_e^* . m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \tag{2.14}$$

bağıntısı ile verilen m_r indirgenmiş kütledir ve böylece soğurma katsayısı

$$\alpha(h\upsilon) = A^* \left(h\upsilon - E_g\right)^{1/2} \tag{2.15}$$

ile verilir. Burada

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)}{n c h^2 m_e^*} \tag{2.16}$$

ile belirlenir (Pankove, 1971).

2.4.1.2. Yasaklı doğrudan geçişler

Bazı materyallerde kuantum seçim kuralları direk geçiş için $k = 0$ da izinsiz, $k \neq 0$ da izinlidir. Geçiş olasılığı k^2 ile artar. Şekil 2.5 için bunun anlamı geçiş olasılığının $\left(h\upsilon - E_g\right)$ ile orantılı artmasıdır. Doğrudan geçişlerde durum yoğunluğu $\left(h\upsilon - E_g\right)^{1/2}$ ile orantılı olduğundan soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\upsilon) = A' \left(h\upsilon - E_g\right)^{3/2} \tag{2.17}$$

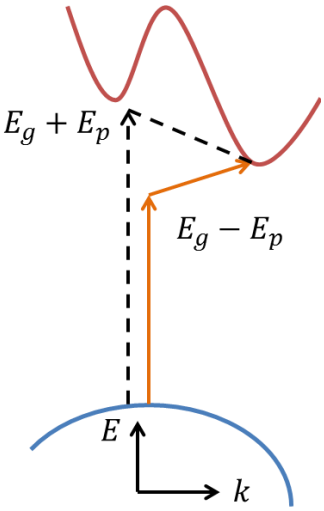
şeklindedir. Burada A' aşağıdaki gibi verilir (Pankove, 1971).

$$A' = \frac{4q^2 \left(\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)^{3/2}}{3 n c h^2 m_e^* m_h^* h\upsilon} \tag{2.18}$$

2.4.1.3. Dolaylı enerji bantları arasındaki dolaylı geçişler

Bir geçişin hem enerji hem de momentumda bir değişme gerektirdiğinde bu süreç ikili ya da iki aşamalı işlem gerektirir. Çünkü foton, momentumda bir değişimi sağlayamaz.

Momentum Şekil 2.6'da gösterilen fonon etkileşimi yoluyla korunur. Fonon, örgü titreşiminin bir kuantumudur. Fononların geniş bir spektruma uygun olmasına rağmen, sadece fononlar gereken momentum değişimiyle kullanılır. Bunlar genellikle boyuna ve enine akustik fononlardır.



Şekil 2.6. Dolaylı geçişler (Pankove, 1971)

Bu fononların her biri karakteristik E_p enerjisine sahiptir. Bu nedenle E_i'den E_f'ye geçişi sağlamak için bir fonon ya soğurulur ya da yayınlanır. Bu iki durum sırasıyla,

$$h\upsilon_e = E_f - E_i + E_p \qquad (2.19)$$

$$h\upsilon_a = E_f - E_i - E_p \qquad (2.20)$$

bağıntıları ile verilir.

Dolaylı geçişlerde değerlik bandının tüm doldurulmuş durumları iletim bandının tüm durumları ile bağlı olabilir. E_i enerjili başlangıç durumlarının yoğunluğu,

$$N\left(E_i\right)=\frac{1}{2\,\pi^2\hbar^3}\left(2m_h^*\right)^{3/2}\left|E_i\right|^{1/2} \tag{2.21}$$

ve E_f enerjisinde durumların yoğunluğu

$$N\left(E_f\right)=\frac{1}{2\,\pi^2\hbar^3}\left(2m_e^*\right)^{3/2}\left(E_f-E_g\right)^{1/2} \tag{2.22}$$

şeklinde verilir. Denklem (2.21) ve denklem (2.22) kullanılarak düzenlenirse,

$$N\left(E_f\right)=\frac{1}{2\,\pi^2\hbar^3}\left(2m_e^*\right)^{3/2}\left(h\upsilon-E_g\pm E_p+E_i\right)^{1/2} \tag{2.23}$$

elde edilir. Soğurma katsayısı (2.22) denklemiyle verilen ilk durumların ve (2.23) denklemiyle verilen son durumların yoğunluklarının çarpımından elde edilir. α, fononların etkileşiminin olasılığı ile orantılıdır. Bu olasılık E_p enerjili N_p fononun bir fonksiyonudur $\left(f\left(N_p\right)\right)$. Bose-Einstein istatistiği ile verilen fononların sayısı aşağıdaki gibidir.

$$N_p=\frac{1}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right)-1} \tag{2.24}$$

Böylece soğurma katsayısı;

$$\alpha\left(h\upsilon\right)=A\,f\left(N_p\right)\int_0^{-\left(h\upsilon-E_g\mp E_p\right)}\left|E_i\right|^{1/2}\left(h\upsilon-E_g\mp E_p+E_i\right)^{1/2}dE_i \tag{2.25}$$

şeklinde yazılır. Gerekli matematiksel işlemlerden sonra fonon soğurmasıyla bir geçiş için soğurma katsayısı $h\upsilon>E_g-E_p$ olmak üzere;

$$\alpha_a(h\upsilon)=\frac{A\left(h\upsilon-E_g+E_p\right)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right)-1} \tag{2.26}$$

bulunur. Fonon yayınım olasılığı N_p+1 ile orantılıdır. Fonon yayınımlı geçiş için soğurma katsayısı $h\upsilon > E_g - E_p$ olduğu durumda

$$\alpha_e(h\upsilon)=\frac{A\left(h\upsilon-E_g-E_p\right)^2}{1-\exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \tag{2.27}$$

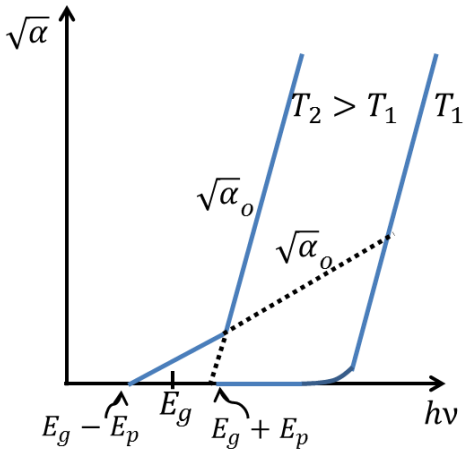
şeklinde yazılabilir.

Hem fonon yayınımı hem de fonon soğurulması, $h\upsilon > E_g + E_p$ durumunda mümkün olduğundan soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\upsilon)=\alpha_a(h\upsilon)+\alpha_e(h\upsilon) \tag{2.28}$$

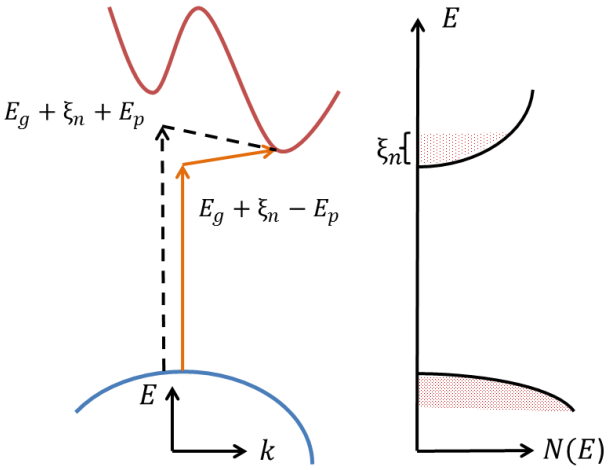
şeklinde yazılır (Pankove, 1971).

Düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu çok küçük olacaktır, bundan dolayı α_a 'da çok küçük olur. Şekil 2.7'de α_a ve α_e 'nin sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir. Burada görüldüğü gibi α 'nın karekökü $h\upsilon$ ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.7. Fonon soğurmasının ve fonon emisyonunun sıcaklığa bağımlılığı (Pankove, 1971)

Eğer yarıiletken fazla oranda katkılanmış ise bant içindeki Fermi seviyesi (n tipi yarıiletkende) E_n dir. E_n enerjisinin altındaki durumlar dolu olduğundan $E_g + E_n$ altındaki durumlara olan temel geçişler yasaklıdır. Böylece soğurma kenarı E_n kadarlık bir değerle daha yüksek enerjilere kayar (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. İki fonon yardımlı geçişler (Pankove, 1971)

Fazla katkılı dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde momentumu elektron-elektron saçılması gibi saçılma işlemleriyle korumak mümkündür. Bu durumlarda saçılma olasılığı saçıcıların sayısı N, ile orantılıdır ve fonon yardımına ihtiyaç duyulmaz. Böylece soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\upsilon) = AN(h\upsilon - E_g - E_n)^2 \qquad (2.29)$$

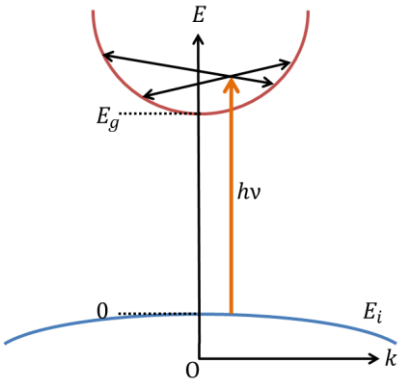
şekline gelir.

Soğurma kenarı katkılama ile kaymaktadır. Gerçekte denklem (2.29)'ün fonksiyonel bağımlılığı $\frac{d\sqrt{\alpha}}{d(h\upsilon)}$ nün $N^{1/2}$ ile orantılı olması şeklindedir (Pankove, 1971).

2.4.1.4. Direk bantlar arasındaki dolaylı geçişler

Direk bantlar arasındaki geçişler, dolaylı bantlar arasındaki geçişlere oldukça benzerdir (Şekil 2.9). Momentum fonon yayınımı, soğurumu veya kusur ya da taşıyıcı

saçılmaları gibi ikincil işlemlerle korunur. Burada değerlik bandının herhangi dolu ilk durumu iletim bandının boş durumuyla bağlanmıştır. Bu durumda soğurma katsayısı denklem (2.26)'dan denklem (2.28)'e kadar olan denklemlerle fonon içeriyorsa ve eğer fononlar momentum korunumunda kullanılmıyorsa denklem (2.29) denklemiyle hesaplanır. Bu tür dolaylı geçişler iki adımlı işlemlerle olur ve bunların olasılığı direk geçişlerin olasılığından azdır. Gerçek soğurma katsayısı her iki katkının toplamı olmalıdır (Pankove, 1971).



Şekil 2.9. İletim bandına doğrudan geçişler (Pankove, 1971)

2.4.2. Soğurma katsayısının hesaplanması

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğünü düşünelim ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmında ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim. Böylece gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdan geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki değere sahip oluruz. Örneğin çok ince olduğunu düşünürsek ışık Δx kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti $-\Delta I$ kadar azalır, azalma ilk şiddet ve Δx'e bağlıdır.

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \qquad (2.30)$$

eşitliği geçerli olur. Burada α soğurma katsayısıdır. Soğurucu ortamın ve ışığın dalgaboyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince Δx kalınlığındaki tabakalardan geçtiğini düşünelim (Şekil 2.10). Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece Δx kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan

geçen ışığın şiddeti biraz daha az azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olacağından daha az kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu N tabaka olsa da geçerli olur. Bu durumda aşağıdaki bağıntılar elde edilecektir.

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \tag{2.31}$$

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \tag{2.32}$$

Burada α soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları dx gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $\frac{dI}{I_0}$ oranı böylece;

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha\, dx \tag{2.33}$$

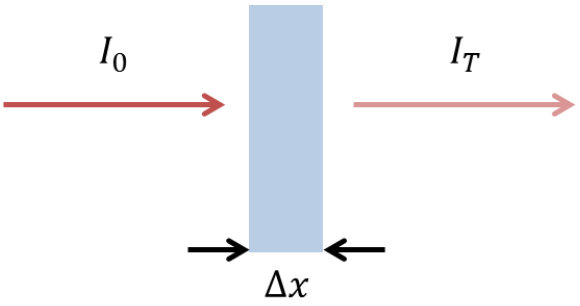
şekline gelecektir. Toplam x kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, $x=0$'da I_0 ve $x=x$'de I_T olmak üzere düzenlenirse;

$$\int_0^x \frac{dI}{I_0} = -\alpha \int_0^x dx \tag{2.34}$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \tag{2.35}$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \tag{2.36}$$

elde edilir. Elde edilen bu üssel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 2.10. İnce bir tabakadaki soğurma

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer-Lambert yasası:

$$\alpha = \frac{I}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \tag{2.37}$$

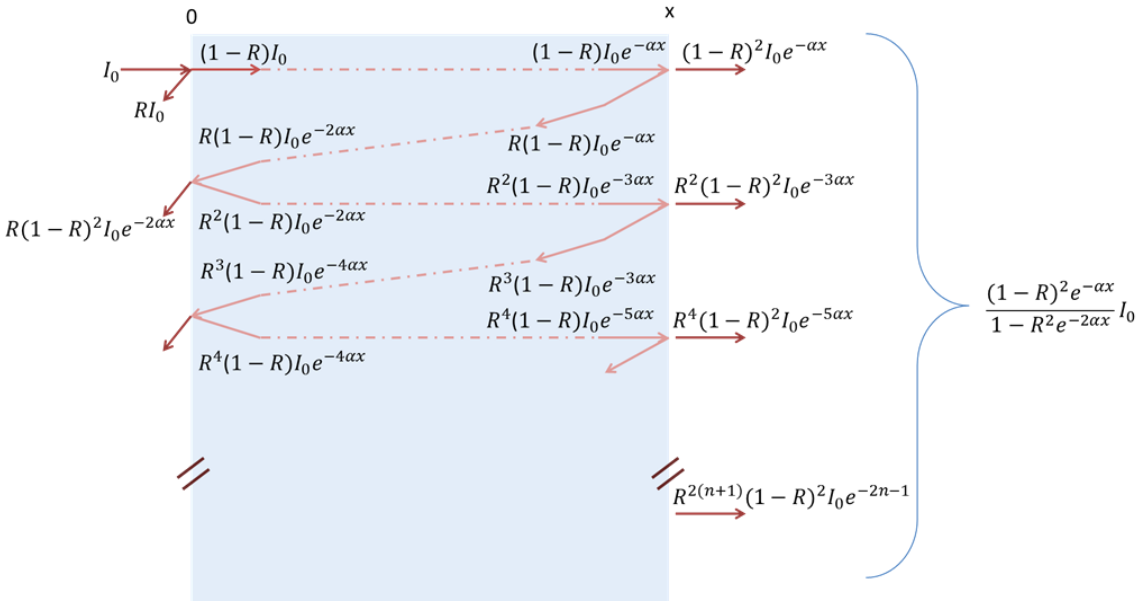
şeklinde yazılabilir. Burada $I(\lambda)$ ışık şiddetini, x ortam içinde gidilen yolu ve α ise soğurma katsayısını göstermektedir. Yansıma R;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \tag{2.38}$$

şeklinde verilebilir. n ve k kırılma indisinin gerçel ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede k, n'den çok küçük olduğundan (2.38) denklemi;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{2.39}$$

şekline indirgenir. TiO_2 ince filminin toplam geçirgenliği bulmak için Şekil 2.11'de gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.



Şekil 2.11. İnce bir filmde çok yansımalı ışık geçirimi (Pankove, 1971)

Girişim ihmal edildiği zaman d kalınlığındaki bir ince filme I_0 şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı I ;

$$I=(1-R)I_0 \tag{2.40}$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise;

$$I=I_0(1-R)e^{-\alpha d} \tag{2.41}$$

şeklindedir. Filmden geçen ışık miktarı;

$$I=I_0(1-R)^2e^{-\alpha d} \tag{2.42}$$

olur. Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir;

$$I=R^{2n}(1-R)^2I_0e^{-(2n+1)\alpha d} \tag{2.43}$$

terimi kadar arttığı görülür. Bu artış göz önüne alındığında filmin toplam ışık geçirgenliğinin;

$$I=\left(1-R\right)^2 I_0 e^{-\alpha d}\left(\sum_r R^{2n} e^{-2n\alpha d}\right) \tag{2.44}$$

olduğu görülür. Bu geometrik bir seridir. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır.

$$T=\frac{I}{I_0} \tag{2.45}$$

Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T=\frac{\left(1-R\right)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \tag{2.46}$$

şekline indirgenir. Bu son denklemde çok soğurucu bölge için $d>>0$ yaklaşımı yapıldığında;

$$T=\left(1-R\right)^2 e^{-\alpha d} \tag{2.47}$$

Geçirgenlik, daha sade bir hal alır. Burada eğer R ve d bilinirse, eşitlik α için çözülebilir.

$$A=\log_{10}\left(\frac{1}{T}\right)\Rightarrow A=-\log_{10} T \tag{2.48}$$

(2.47) denkleminin logaritması alınır ve düzenlenirse,

$$2.3\log_{10} T=\ln\left[\left(1-R\right)^2 e^{-\alpha d}\right] \tag{2.49}$$

(2.49) denkleminin sol tarafındaki 2.3 katsayısı logaritmik artışın yanında ihmal edilir ve denklem yeniden düzenlenirse,

$$-A=\ln\left(1-R\right)^2-\alpha d \tag{2.50}$$

$$\alpha=\frac{1}{d}\left[A+\ln\left(1-R\right)^2\right] \tag{2.51}$$

elde edilir. Geçirgenliği çok yüksek olan ince filmlerin soğurma katsayısı, denklemdeki R yansıma değerini içeren kısmı ihmal ederek hesaplanmaktadır. Kısaca α soğurma katsayısı aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\alpha=\frac{1}{d}\left[\ln\left(\frac{1}{T}\right)\right] \tag{2.52}$$

Denklem (2.52) kullanılarak soğurma katsayısı hesaplanır ve yasak enerji aralığı, dielektirik sabiti ve kırılma indisi parametrelerinin hesaplanmasında kullanılır.

2.4.3. Diğer optik parametrelerin hesaplanması

2.4.3.1. Kırılma indisinin hesaplanması

Işık bir malzeme içinden geçerken enerjisinin bir kısmını kaybeder. Bu enerji kaybı ışığın hızını azaltacağı için ışık demeti yön değiştirir ve kırılmaya uğrar. Işık boşluktaki hızının malzeme içindeki hızına oranı malzemenin kırılma indisi olarak tanımlanır ve yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi $\left(n_c\right)$;

$$n_c=n-ik \tag{2.53}$$

eşitliği ile ifade edilir. Denklem (2.53)'de n; kırılma indisinin gerçel kısmını verir ve

$$n=\frac{1+R}{1-R}+\sqrt{\frac{4R}{\left(1-R\right)^2}-k^2} \tag{2.54}$$

şeklinde ifade edilir. Sanal kısmı ise $\left(k = \alpha\lambda/4\pi\right)$ ifadesidir ve sönüm katsayısı olarak tanımlanır.

Malzemelerin kırılma indisi, dalgaboyunun veya frekansın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler düşük kırılma indisine sahip malzemelerden daha yüksek bir yansımaya sahiptir. Malzemenin yapısında daha yüksek atom numarasına sahip atomların bulunması durumunda elektron sayısı artacağı için kırılma indisi de artar. Aynı zamanda, malzemedeki elektronların polarizasyon kabiliyeti yüksek olduğunda, fotonlarla daha çok etkileşirler ve daha fazla kırılmaya sebep olurlar.

2.4.3.2. Sönüm katsayısının hesaplanması

Işık x yönünde v hızı ile ilerleyen ve frekansı υ olan düzlem dalga ifadesi şu şekilde olsun;

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_o \exp\left\{i2\pi\upsilon\left[t - \left(x/v\right)\right]\right\} \tag{2.55}$$

Bir yarıiletken malzemenin kompleks kırılma indisi hatırlanırsa $\left(n_c\right)$;

$$n_c = n - ik \tag{2.56}$$

şeklindedir. Dalganın yayılma hızı v ile ışık hızı c ve kompleks kırılma indisi n_c arasında

$$v = \frac{c}{n_c} \tag{2.57}$$

ifadesi vardır. Denklem (2.56) ile denklem (2.57) düzenlenerek yazıldığında;

$$\frac{1}{v} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c} \tag{2.58}$$

ifadesi bulunur. Denklem (2.58), denklem (2.55)'te yerine yazıldığında;

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o \exp\left(i2\pi\upsilon t\right)\exp\left(-i2\pi xn/c\right)\exp\left(-2\pi\upsilon kx/c\right) \tag{2.59}$$

şeklini alır. Denklem (2.59)'nin son terimi $\left\{\exp\left(-2\pi\upsilon kx/c\right)\right\}$ sönüm çarpanıdır. σ iletkenliğine sahip bir malzemede x mesafesi kadar ilerlemesiyle oluşan gücün, başlangıç gücüne oranı,

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \frac{\sigma\mathcal{E}^2(x)}{\sigma\mathcal{E}^2(0)} = \exp\left(-4\pi\upsilon kx/c\right) \tag{2.60}$$

şeklindedir. Denklem (2.60)'da $\left\{\exp\left(-4\pi\upsilon kx/c\right)\right\}$ teriminin $\left(4\pi\upsilon kx/c\right)$ ifadesi α soğurma katsayısını ifade ettiğinden dolayı;

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \exp\left(-\alpha x\right) \tag{2.61}$$

şeklinde olur. Burada α soğurma katsayısı,

$$\alpha = \frac{4\pi\upsilon k}{c} \tag{2.62}$$

şeklinde elde edilir. Denklem (2.62)'da υ ışınım frekansıdır ve $\upsilon = c/\lambda$ şeklindedir. Denklem (2.62) yeniden düzenlenir ve sönüm katsayısı k ifadesi aşağıdaki şekilde bulunur (Pankove, 1971).

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{2.63}$$

2.4.3.3. Optiksel dielektrik sabitinin hesaplanması

Geçirgenliği μ, dielektriksel sabiti ε ve elektriksel iletkenliği σ olan homojen ve yüksüz yarıiletkende ilerleyen ışığın enerjisi Maxwell eşitliklerine uymaktadır.

$$\vec{\nabla}\times\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\mu}{c}\frac{dH}{dt} \tag{2.64}$$

$$\vec{\nabla}\times\vec{H} = \frac{4\pi\sigma}{c}\mathcal{E} + \frac{\varepsilon}{c}\frac{d\mathcal{E}}{dt} \tag{2.65}$$

$$\vec{\nabla}\bullet\vec{H} = 0 \tag{2.66}$$

$$\vec{\nabla}\bullet\vec{\mathcal{E}} = 0 \tag{2.67}$$

Denklem (2.64) ile denklem (2.65) birleştirilir, yeniden düzenlenirse,

$$\vec{\nabla}\times\vec{\nabla}\times\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\mu}{c}\frac{d}{dt}\left(\vec{\nabla}\times\vec{H}\right) = -\frac{\mu}{c^2}4\pi\sigma\frac{d\mathcal{E}}{dt} - \frac{\mu\varepsilon}{c^2}\frac{d^2\mathcal{E}}{dt^2} \tag{2.68}$$

şeklinde elde edilir. Fakat $\vec{\nabla}\times\vec{\nabla}\times\vec{\mathcal{E}} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla}\bullet\vec{\mathcal{E}}) - \nabla^2\mathcal{E}$ olduğundan ve denklem (2.67) göze alındığında denklem (2.68) yeniden düzenlenirse,

$$\frac{d^2\mathcal{E}}{dx^2} = \frac{\mu}{c^2}4\pi\sigma\frac{d\mathcal{E}}{dt} + \frac{\mu\varepsilon}{c^2}\frac{d^2\mathcal{E}}{dt^2} \tag{2.69}$$

bulunur. Denklem (2.55), denklem (2.69) yerine yazılır ve gerekilen işlemler yapılırsa;

$$-\frac{(2\pi\upsilon)^2}{v^2} = i2\pi\upsilon\frac{\mu}{c^2}4\pi\sigma - \frac{\mu\varepsilon}{c^2}(2\pi\upsilon)^2 \tag{2.70}$$

veya

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} - i\frac{\mu 4\pi\sigma}{2\pi\upsilon c^2} \tag{2.71}$$

şeklinde elde edilir.

Bütün yarıiletkenler için $\mu = 1$ olduğundan denklem (2.71) yeniden düzenlenirse,

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} - i\frac{2\sigma}{\upsilon c^2} \tag{2.72}$$

ifadesi bulunur. Denklem (2.57) ifadesi $\{v = c/n_c\}$ hatırlanırsa ve (2.72) ifadesine uygun olarak yeniden düzenlenirse;

$$\frac{1}{v^2} = \frac{n_c^2}{c^2} = \frac{n^2}{c^2} - \frac{i2nk}{c^2} - \frac{k^2}{c^2} \tag{2.73}$$

elde edilir. Denklem (2.72) ve denklem (2.73) ifadelerinin gerçek ve sanal terimleri eşitlenerek düzenlenir ve kompleks dielektrik sabitine $\left(\varepsilon = n^2 = \varepsilon_r - i\varepsilon_i\right)$ eşitlenirse

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_r \tag{2.74}$$

$$2nk = \varepsilon_i \tag{2.75}$$

denklemleri bulunur.

Klasik harmonik titreşimine göre: basit bir hareket denklemi aşağıdaki gibidir (Seeger, 2004).

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + m^*\gamma\frac{dx}{dt} + m^*\omega_e^2 x = e\mathscr{E}\exp\left(i\omega t\right) \tag{2.76}$$

Denklemde m^* etkin kütleyi, x konumu, t zamanı, ω_e öz frekansı, γ sönüm sabitini, $\mathscr{E}$ elektrik alan büyüklüğünü ve ω ise açısal frekansı verir.

Denklem özümlenir ve x değeri çekilirse;

$$x = \frac{e}{m^*}\frac{\mathscr{E}\exp(i\omega t)}{\omega_e^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \tag{2.77}$$

şeklini alır. Hacim başına titreşim sayısı N olarak kabul edilirse, hacim başına düşen dipol moment aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{Ne^2}{m^*}\frac{\mathcal{E}\exp(i\omega t)}{\omega_e^2-\omega^2+i\omega\gamma}=\frac{\omega_p^2}{\omega_e^2-\omega^2+i\omega\gamma}\varepsilon_0\mathcal{E}\exp\left(i\omega t\right) \tag{2.78}$$

Burada ω_p plazma açısal frekansıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\omega_p=\left(\frac{4\pi Ne^2}{m^*\varepsilon_0}\right)^{1/2} \tag{2.79}$$

Kompleks dielektrik sabiti $\left(\varepsilon_r-i\varepsilon_i\right)$ için gerekli düzenlemeler yapılırsa (2.78) denklemi aşağıdaki şekli alır.

$$\varepsilon=\varepsilon_r-i\varepsilon_i=\varepsilon_\infty+\frac{\omega_p^2}{\omega_e^2-\omega^2+i\omega\gamma} \tag{2.80}$$

Burada ε_∞, ω açısal frekanstaki dielektrik sabitidir. (2.80) denklemi reel ve sanal kısımlar için çözümlenirse;

$$\varepsilon_r=n^2-k^2=\varepsilon_\infty+\omega_p^2\frac{\omega_e^2-\omega^2}{\left(\omega_e^2-\omega^2\right)^2+\omega^2\gamma^2} \tag{2.81}$$

ve

$$\varepsilon_i=2nk=\omega_p^2\frac{\omega}{\left(\omega_e^2-\omega^2\right)^2+\omega^2\gamma^2} \tag{2.82}$$

şeklini alır. (2.81) ve (2.82) denklemleri yüksek frekanslar için $\left(\omega>>\omega_e\right)$ çözümlenirse ve denklem (2.63)'deki sönüm katsayısı $\left(k=\left(\alpha\lambda/4\pi\right)\right)$ yerine eklenirse;

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty - \left(\frac{e^2 N}{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0 m^*} \right) \lambda^2 \tag{2.83}$$

ve

$$\varepsilon_i = 2nk = -\left(\frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{8\pi^2 c^3 \tau} \right) \lambda^3 \tag{2.84}$$

şeklini alır.

2.5. X-Işınımı Kırınımı (XRD) Yöntemi

X ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 8 Kasım 1895'te keşfedilmiştir. X-ışınları dalgaboyları 0.1–100 Å arasında olan yüksek enerjili elektromagnetik dalgalardır.

X ışını dalgaboyu, katılardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte ve tipik olarak 1 Å 'dur. Bu durum X-ışınları için kristalin, üç-boyutlu kırınım ağı gibi davranacağı anlamına gelir. Optiksel bir kırınım deneyinde, kırınım ağı üzerindeki çizgilerin mesafesini kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesinden elde etmek mümkündür. Farklı mertebelerdeki maksimumların bağıl şiddetini ölçerek de ağ üzerindeki çizgilerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Tümüyle benzer bir yolla, bir kristalden oluşan X-ışını kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesi, birim hücrenin büyüklüğünü belirlememize izin verir ve kırınıma uğramış demetlerin şiddetlerinden de hücre içindeki atomların düzenlenmesinde hakkında bilgi elde ederiz (Hook ve Hall, 1999).

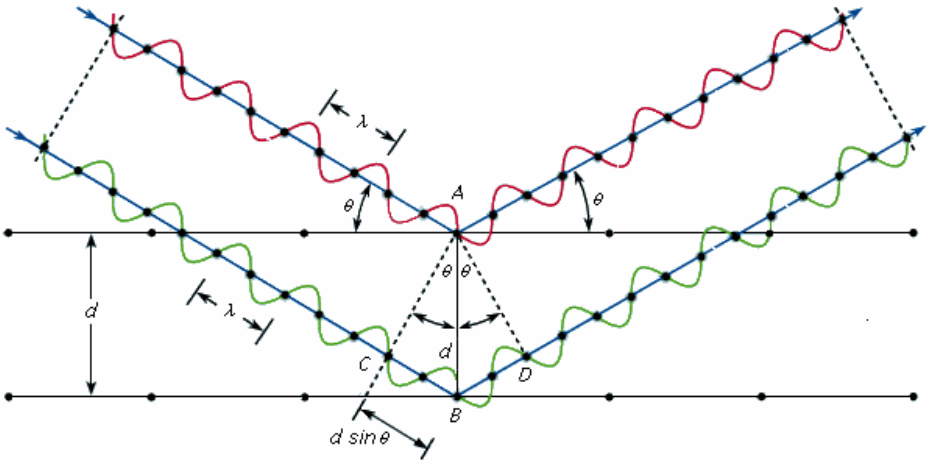
X-ışını kırınımı ile filmlerin kimyasal bileşim, amorfluk, tek kristal ya da polikristal durum, kristal yapı bozuklukları, kristal içerisinde bulunabilecek katkı atomları, kristalografik yönelim, örgü parametreleri, kristal boyutu ve benzeri pek çok özellik incelenebilmektedir.

X-ışınlarının kristal içerisinde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekir. Bir kristal materyale, tek dalgaboylu elektromanyetik dalgalar olan X-ışınları gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Bu nedenle kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalgaboyuna

sahip ışın yayınlarlar. Böylece kristaldeki her atomun bütün elektronları, X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışıma yaparlar. Bu durumda, kristal içinde örgü noktalarındaki atomların her biri aynı faz ve frekansta ışıma yapan birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışımalar atomların düzenli bir biçimde dizili olmalarından dolayı, bazı yönlerde birbirini kuvvetlendirirken, bazı yönlerde ise birbirini zayıflatırlar. Yani bu ışımalar bazı yönlerde yapıcı, bazı yönlerde ise yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, bir fotoğraf filmi üzerinde desen oluşturarak görünür hale getirilebilirler. Kuvvetlenmenin olduğu yönlerin bağlı bulunduğu kurallar Bragg yasası ile verilir.

2.5.1. Bragg yasası

Kristal yapıda meydana gelen bu saçılmalar, "difraksiyon" (kırınım) olarak adlandırılır. Kırınım olayının basit bir açıklaması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır ve Bragg yasası olarak bilinir.



Şekil 2.12. Bragg yasası

Bu yasayı açıklamak için Şekil (2.12)'de gösterildiği gibi aralarındaki mesafe d olan birbirine paralel bir düzlemler takımı ele alalım. Bu paralel düzlemlere λ dalgaboylu X-ışınlarının θ açısında geldiğini, ancak X-ışınlarının kırılmadığını kabul edelim. Bu durumda, her düzlemdeki atomlardan; X-ışınları, düzlemle θ açısı yapacak şekilde Snell yasasına (geliş açısı ile yansıma açısı birbirine eşittir) göre yansırlar. Bu ışınlar, yol farkından dolayı birbirini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkilerler. Kuvvetlendirici girişimi düzlemden yansıyan aynı fazdaki ışınlar meydana getirir. Şekil

(2.12)'den görüldüğü gibi paralel iki demet arasındaki yol farkı $|CB|+|BD|$'dir. Bu yol farkları $d\sin\theta$ ifadesine eşittir. O halde toplam yol farkı $2d\sin\theta$'dır. Bragg yasası, yapıcı girişimin olması için bu yol farkının dalgaboyunun tam katlarına eşit olmasını belirtir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (2.85)$$

Burada, d ; kristal düzlemleri arasındaki mesafe, n ; 1,2,3… değerlerini alabilen yansıma mertebesi, λ ; gelen ışının dalgaboyu ve θ ise; kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemlerle yaptıkları açıdır. Bu ifadeye göre gelen ışınlar arasındaki yol farkı ancak gelen ışının bazı açılarında dalgaboyunun tam katları olur. Bu açıya Bragg açısı denir. X-ışını kristalografisinde genellikle birinci mertebe ile çalışılır (n=1). Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti hızla azalır. Deneysel bakımdan Bragg yasasından iki şekilde faydalanılır. λ dalgaboyu bilinen X-ışınını kullanarak, Bragg açısı θ'nın ölçülmesiyle kristal içindeki paralel düzlemler arası mesafe 'd' bulunabilir. Buna ilave olarak, kristal içindeki atom koordinatlarını veren Bragg yansımalarının şiddeti ölçülerek kristal yapı analizi gerçekleştirilir. Buna, X-ışınları kristal yapı analizi denir.

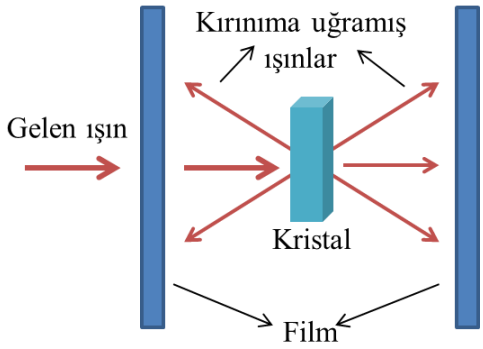
Bragg yasası, kırınımın olabilmesi için λ ve θ'nın uyumlu olmasını gerektirmektedir. Verilen herhangi üç boyutlu bir kristale rasgele bir açıyla çarpan λ dalgaboylu tek renkli X-ışınları genellikle yansıtılamayacak dolayısıyla bir kırınım deseni oluşamayacaktır. Kırınımın oluşması için bir rastlantı gerekir ve bu rastlantıyı sağlamak için de ya dalgaboyu ya da açının taranması gerekmektedir. λ ve θ'nın değişme durumuna göre üç temel kırınım yöntemi vardır. Bunlar;

1. Laue Yöntemi	λ değişken,	θ sabit
2. Döner Kristal Yöntemi	λ sabit,	θ değişken
3. Toz Kırınımı Yöntemi	λ sabit,	θ değişken

2.5.1.1. Laue yöntemi

Laue yönteminde x-ışını tek kristal üzerine dik olarak düşürülür. Kristal düzlemlerinin her bir seti için bazı dalgaboylarında bragg yasası sağlanır ve kırınıma uğrayan demet fotoğrafik film üzerinde noktalar deseni oluşturur. Bu nokta deseninin

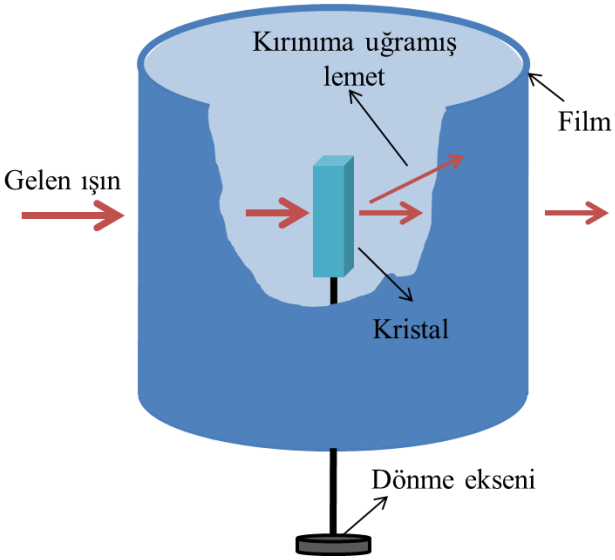
simetrisi, gelen demet doğrultusunda bakıldığında kristalin simetrisini gösterir. Kristalin simetrisinin belirlenmesi laue yönteminin başlıca kullanış amaçlarından biridir.



Şekil 2.13. Laue yöntemi için deneysel düzenek

2.5.1.2. Döner kristal yöntemi

Tek kristal, tek renkli x-ışını veya nötron demetinin yolu üzerine, sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. Dönme ekseni ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine fotoğraf filmi yerleştirilir. Gelen ışın bir süzgeçten geçirilerek veya bir kristalden yansıtılarak tek renkli (tek dalgaboylu) hale getirilir. Yine, kristalin belirli düzlemlerinden birinin dönme eksenine paralel hale getirilmesine dikkat edilir.

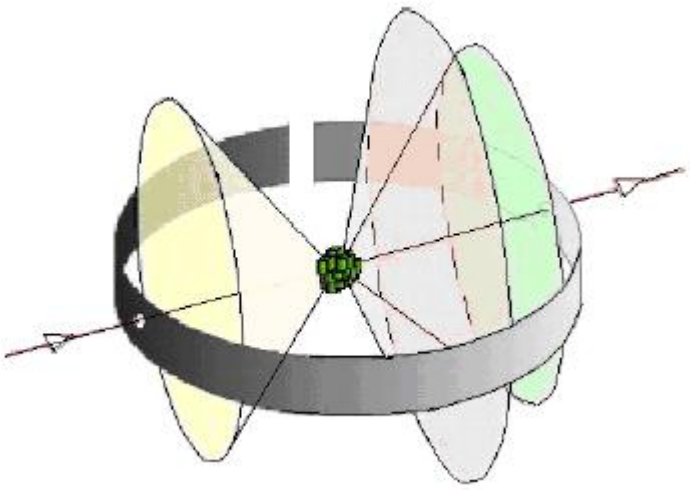


Şekil 2.14. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek

2.5.2.3. Toz kırınımı yöntemi

Bu yöntemde, toz haline getirilmiş örnek kullanılır. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konulur. Tek renkli ışın, bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde, yeteri kadar ince bir demet şeklinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme ekseni ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilmelidir.

Çok sayıda küçük kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bundan dolayı kırınıma uğramış ışın saçılır. λ ve θ' nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d uzaklığı hesaplanır. Tüpün içindeki örnek, tüple beraber döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece, aynı dalgaboylu ışın için, farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabiti büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Durlu, 1992)



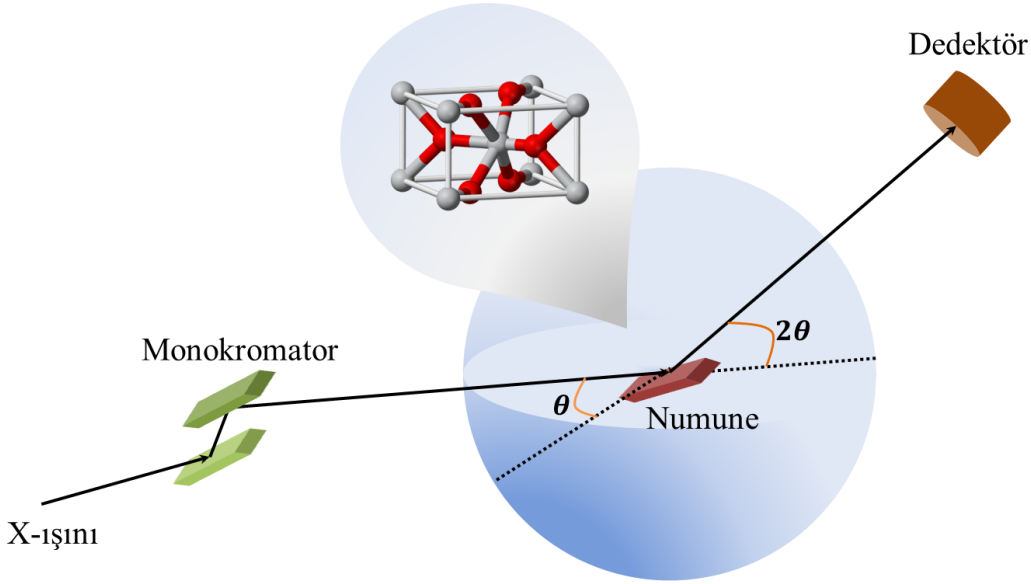
Şekil 2.15. Toz kırınımı yöntemi

2.5.3. Difraktometrenin yapısı

Bir toz difraktometre de numune etrafında dönecek şekilde, bir kol üzerinde hareketli bir dedektör bulunur. Numune dedektör ile aynı eksen etrafında döner; dönme hızı, dedektörün dönme hızının tam olarak yarısıdır. Bundan dolayı, numune yüzeyi, her zaman gelen ve kırınıma uğrayan demetlerin tam ortasına yerleşmiş şekildedir. Diğer

bir deyimle, numune yüzeyi gelen ve kırınıma uğrayan demetlerle θ açısı ve dedektör ise gelen demet ile her zaman 2θ açısı yapar (Şekil 2.16).

Bu geometrik düzenin amacı; kırınıma uğrayan bütün demetleri, kırınım açısı ne olursa olsun dedektörün önündeki aralığın üzerine odaklamaktır. Şöyle ki, x-ışınları tüpündeki aralık, dedektördeki aralık ve numune yüzeyi yaklaşık olarak hepsi, bir silindir yüzeyi veya "odaklama dairesi" üzerine yerleşik olduğunda, daha önce de değinilen odaklama koşulu sağlandığında, x-ışınları tüpünden gelen demetler ıraksak olsa bile odaklama meydana gelir (Yalçın, 2005).



Şekil 2.16. X-ışını kırınım difraktometresinin şematik gösterimi.

2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İnsanoğlunun gözle görülemeyen nesnelerle ilk defa tanışması ışık mikroskobunun Antony Van Leuwenhoek tarafından 1668'de icat edilmesiyle olmuştur. Araştırmaların derinliğinin artmasıyla beraber 19. yüzyıl ortalarına gelindiğinde ışık geçirgenlik mikroskobu geliştirilmiştir. Aynı yüzyılın sonlarına doğru, florasans ve lüminesans teknolojileri yardımıyla katot ışınları artık görünür hale gelmiştir. Işınların pozitif yüklü metal bir hedefe yönlendirilmesiyle X-ışınlarını elde eden Roentgen hepimizin yakından tanıdığı görüntüleme sistemine adını vermiştir. 20. yüzyıla gelindiğinde sistemlerden istenilen sadece gözle görmek değil bunu herkesle paylaşabilmektir.

İlk görüntü 1933 yılında ultraviyole ışık ile etkileşen parlatılmış metal bir yüzeyden fotoelektronların yansımasıyla elde edilmiştir. Bunu takip eden gelişme ise florasans görüntüleme olacaktır. Tekli katot lens sistemine yapılan elektrik yüklemesi ile elektronlar florasan ekrana düşürülerek ilk termiyonik (ısıl) elektron mikroskobu oluşturulmuştur. Geçen yıllarla gelişen teknoloji, günümüz elektron mikroskobunu bilim dünyasına kazandırmıştır.

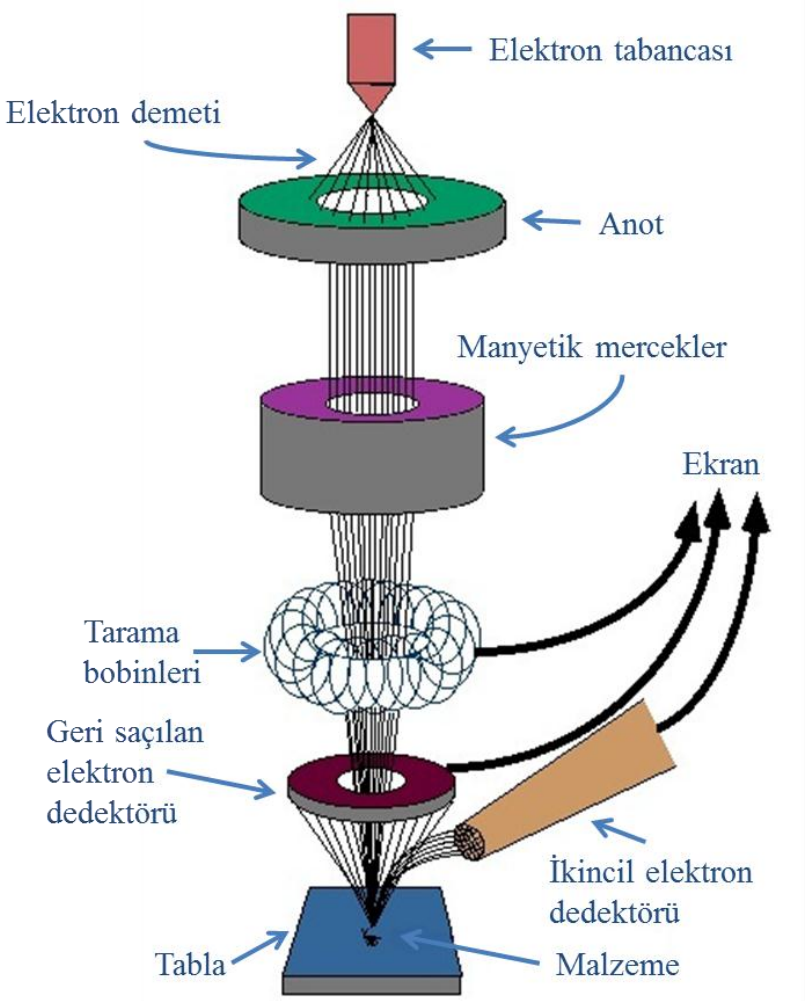
Elektron mikroskobuyla iki boyutlu görüntü yanında üç boyutlu görüntü alınması da sağlanmıştır. Kullanılan elektron demetinin önce hızlandırılması gerektiğinden hızlandırılan elektronlar incelenen malzemenin ya içinden geçiriliyor ya da yüzeyinden yansıtılarak görüntü elde edilmektedir. Elektron demetinin örnek malzemenin içinden geçirildiği mikroskoplar geçirmeli elektron mikroskobu (TEM-Transmission Electron Microscope), örnek malzemenin yüzeyinden yansıtılarak görüntünün elde edildiği mikroskoplar da taramalı elektron mikroskobu (SEM-Scanning Electron Microscope) olarak adlandırılmaktadır. Max Knoll 1935'te ilk taramalı elektron mikroskobu görüntüsünü elde etmeyi başarmış ve günümüzde taramalı elektron mikroskoplarıyla incelenen cisimlerin üç boyutlu görüntüleri elde edilmiştir.

Son yıllarda taramalı elektron mikroskobunda ortaya çıkan gelişmeler taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanlarını genişletmiş ve malzeme analizinde artık birincil araç olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Çeşitli alanlarda üretilen malzemelerin taramalı elektron mikroskobu, akla gelebilecek birçok ürünün en az 10,000 kat kadar büyütülmüş görüntüsünü ve ileri teknoloji malzemelerinin yüzey görüntüsünü alabilmektedir. Piyasada ticari olarak çok çeşitli modelleri mevcuttur ve fotoğraflanmak istenilen malzemelerin eş zamanlı olarak bize görüntüsünü sağlar. Bu sayede ürettiğimiz ürünlerin veya çeşitli malzemelerin üzerindeki makro ve mikro yapıları rahatlıkla değerlendirebiliriz. Örneğin, üretilen iletken malzemelerinin faz dağılımlarını, tanelerin varlığını, homojenliklerini, gözenekli yapılarını ve tabana tutunmalarını hızlıca ve rahatlıkla inceleyebiliriz.

Taramalı elektron mikroskobu ayırma gücü (0.05 nm'ye kadar inmiştir), netlik derinliği, görüntü ve analizi birleştirme özelliğiyle araştırma ve incelemelerde çok kullanılan aygıt haline gelmiştir. Taramalı elektron mikroskobu, optik kolon, numune haznesi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon, elektron kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot tabakası, demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan kondenser ve objektif mercekleri, demet çapını

sınırlandırmak kullanılan açıklıklar, numune yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinlerinden oluşur. Optik kolonun alt kısmında numune haznesi bulunmaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.



Şekil 2.17. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görüntüsü

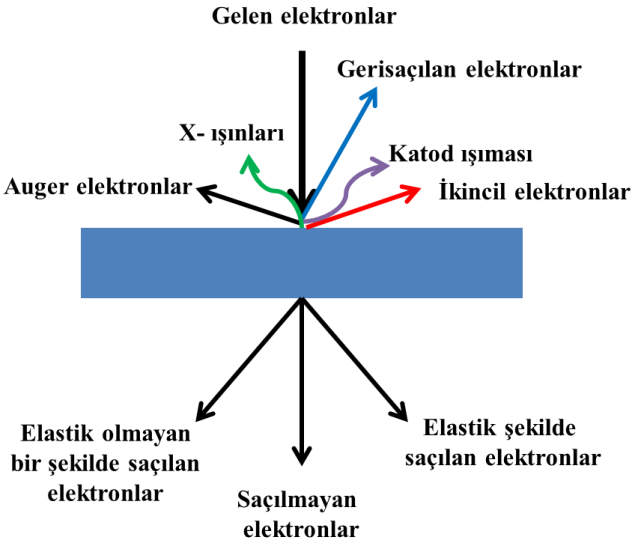
Görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanarak, numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot

ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilerek bilgisayar monitörüne aktarılır.

2.6.1. Demet numune etkileşimi

Yüksek enerjili demet elektronları ile numune atomlarının dış yörünge elektronları inelastik girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında inelastik girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımalar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımalar, dalgaboyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir (istanbul.edu.tr).

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır (istanbul.edu.tr).



Şekil 2.18. Elektronun numune ile etkileşimi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Cam Alt Tabakaların Temizlenmesi

Alt tabaka temizliği üretilen ince filmlerin özelliklerini etkilediğinden dolayı oldukça önemlidir. Alt tabaka olarak kullanılan malzeme ne kadar temiz olursa o kadar kaliteli ince film elde edilir.

Bu çalışmada alt tabaka olarak 76mm x 26mm x 1mm'lik mikroskop camlar kullanılmıştır. Kullanılacak olan cam alt tabakalar; yağdan ve kirden arındırılması için ilk önce deterjanlı su ile temizlenir. Sonra ultrasonik su banyosunda sırasıyla 5'er dakika saf su, etanol ve tekrar saf suda bekletilir. Ayrıca her ultrasonik banyo işlemi sonunda cam alt tabakalar hava kompresörü ile kurutulur. Temizlenmiş olan cam alt tabakalar artık kaplama işlemine hazırdır.

3.2. Sol-Jel Çözeltilerinin Hazırlanması

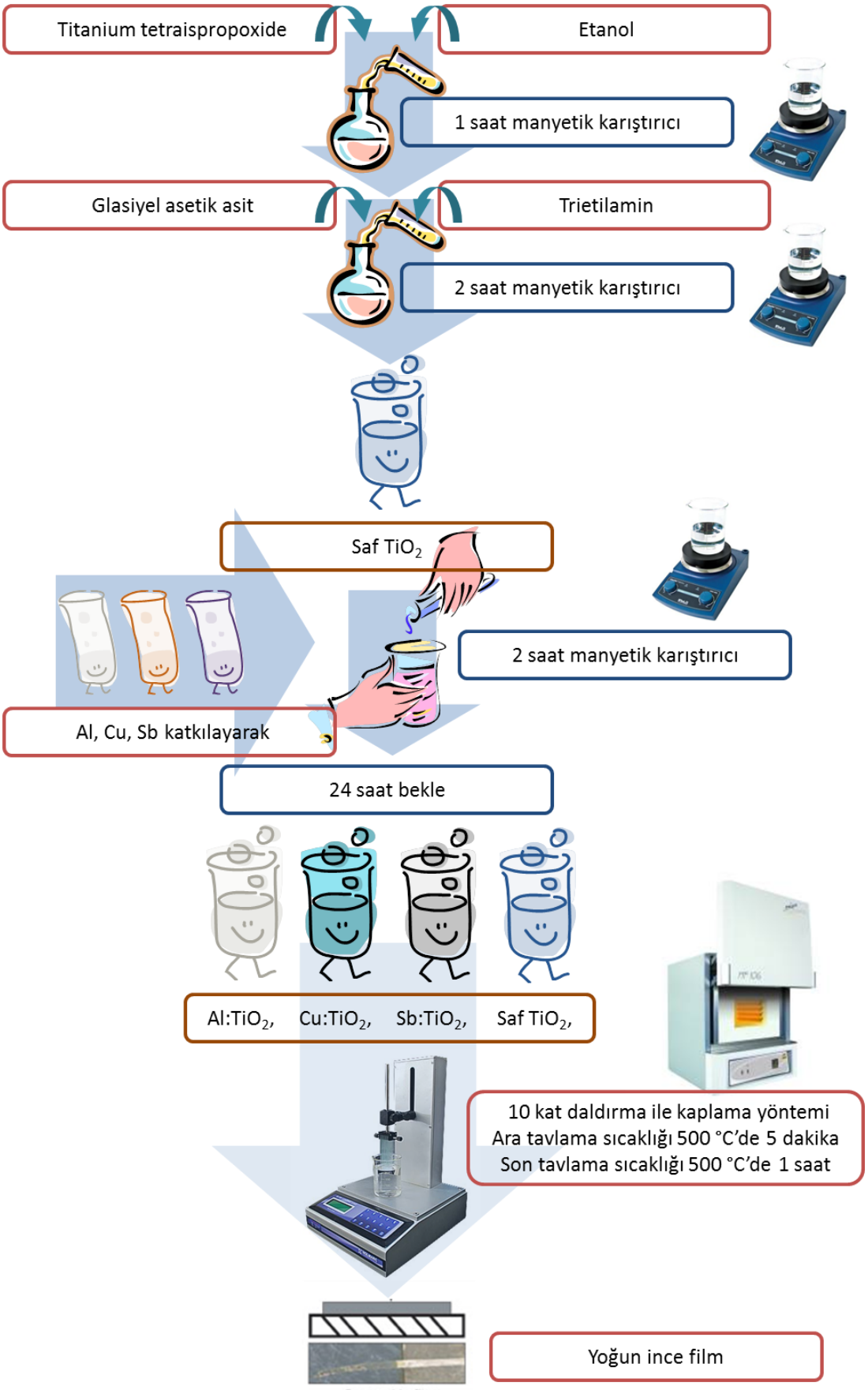
Saf TiO_2 çözeltisini elde etmek için ilk önce 25 ml etanol [C_2H_6O, Merck] içerisine 1.2 ml titanium tetraispropoxide [$Ti(OC_3H_7)$, Merck] eklenmiş ve eriyik 1 saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiye 5 ml glasiyel asetik asit [$C_2H_4O_2$, Merck] eklenmiştir. Son olarak çözeltiye 1.5 ml trietilamin [$(C_2H_5)_3N$, Merck] eklenmiş ve 2 saat manyetik karıştırıcı da bırakılmıştır. Oluşan sol yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

%10 Al katkılanmış Al:TiO_2 ince filmlerinde alüminyum kaynağı olarak alüminyuma klorür ($AlCl_3$) kullanılmıştır. $AlCl_3$ metanolde veya etanolde kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.1 M konsantrasyonunda ve 25 ml etanol içerisinde 0.197 g $AlCl_3$ tuzu normal şartlar altında 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen Al çözeltisi, saf TiO_2 içerisine eklenmiş ve 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan Al:TiO_2 solü yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

%10 Sb katkılanmış Sb:TiO_2 ince filmlerinde antimon kaynağı olarak antimon klorür ($SbCl_3$) kullanılmıştır. $SbCl_3$ etanolde kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.1 M konsantrasyonunda ve 25 ml etanol içerisinde 0.072 g $SbCl_3$ tuzu 50 °C sıcaklıkta 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen Sb çözeltisi, saf TiO_2 içerisine eklenmiş ve 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan Sb:TiO_2 solü yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

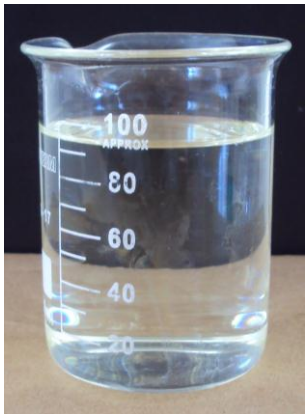
%10 Cu katkılanmış Cu:TiO_2 ince filmlerinde bakır kaynağı olarak bakır klorür ($CuCl_2$) kullanılmıştır. $CuCl_2$ etanolde kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.1 M konsantrasyonunda ve 25 ml etanol içerisinde 0.082 g $CuCl_2$ tuzu normal şartlar altında 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen Cu çözeltisi, saf TiO_2 içerisine eklenmiş ve 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan Cu:TiO_2 solü yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

Çözelti hazırlama ve ince film kaplama işlemleri Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

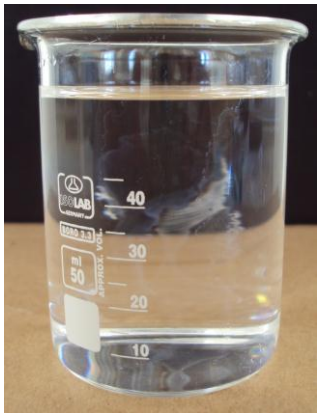


Şekil 3.1. Çözelti hazırlama ve ince film kaplama işlemlerinin şematik gösterimi

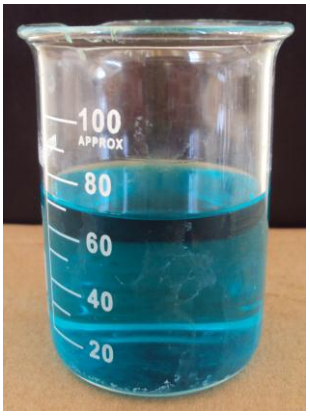
Şekil 3.2'de sol-jel yöntemiyle hazırlanmış olan saf TiO_2 ve Al, Cu, Sb katkılı soller gösterilmektedir.



Saf TiO_2



Al katkılı TiO_2



Cu katkılı TiO_2

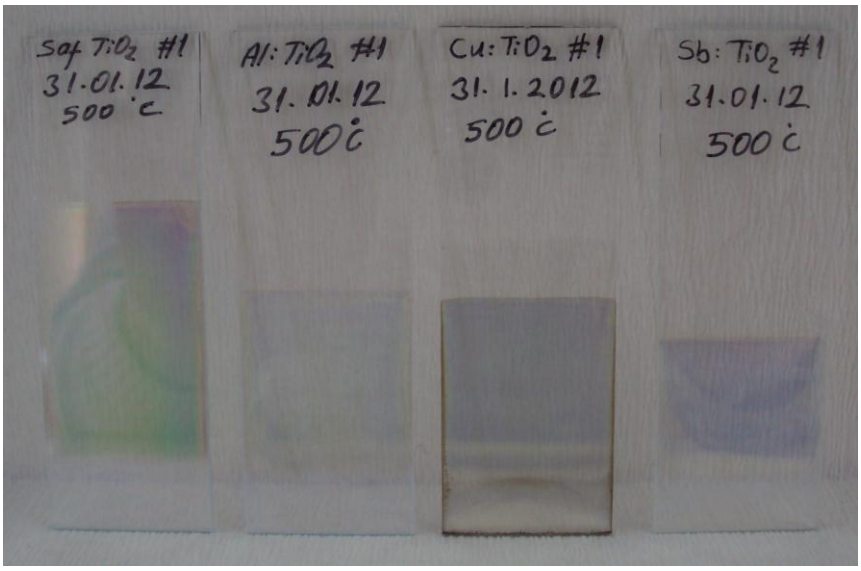


Sb katkılı TiO_2

Şekil 3.2. Saf TiO_2 ve Al, Cu, Sb katkılı TiO_2 solleri

3.3. İnce Filmlerin Kaplanması

Temizlenmiş olan cam alt tabakalar bilgisayar kontrollü daldırarak kaplama cihazı yardımıyla önceden hazırlanmış çözeltiler içerisine 10 kez 5 mm/sn hızla daldırılarak çıkarılmıştır. Ayrıca her daldırma işlemi sonunda 500 °C'de tavlama fırınında 5'er dakika ara tavlamaya maruz bırakılmıştır. 10 kat kaplanmış filmler son olarak 500 °C'de 1 saat tavlanarak ince filmler elde edilmiştir (Şekil 3.3)



Şekil 3.3. Saf TiO_2 ve Al, Cu, Sb katkılı TiO_2 ince filmler

3.4. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Sistemler

Temizleme işlemlerinde saf su ihtiyacı için Şekil 3.4'de gösterilen Millipore: Elix Advantage 10 cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Millipore: Elix Advantage 10 saf su sistemi

Ultrasonik banyo sistemi olarak Şekil 3.5'de gösterilen Ultrasonic Cleaner Codyson CD4800 marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Ultrasonic Cleaner Codyson CD4800 cihazı

Çözeltilerin hazırlanması için kullanılan sıcaklık kontrollü üçlü manyetik karıştırıcı Şekil 3.6'da gösterilen Daihan SMHS3 cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Daihan SMHS3 sıcaklık kontrollü üçlü manyetik karıştırıcı

İnce filmlerin kaplanması için bilgisayar kontrollü daldırarak kaplama yapan Şekil 3.7'de gösterilen Holmarc dip coating H0-TH-01 sistemi kullanılmıştır.



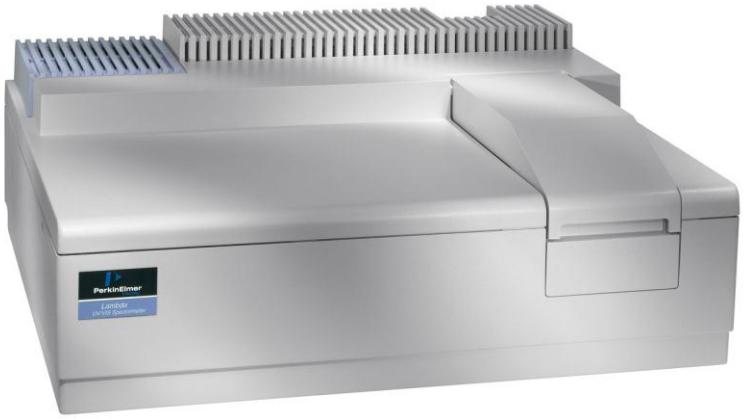
Şekil 3.7. Bilgisayar kontrollü Holmarc dip coating H0–TH–01 sistemi

İnce filmlerin kaplaması sırasında ara tavlama ve son tavlama işlemlerini Şekil 3.8'de gösterilen 0 – 1100 °C aralığında çalışabilen Nüve MF106 kül fırını kullanılmıştır.



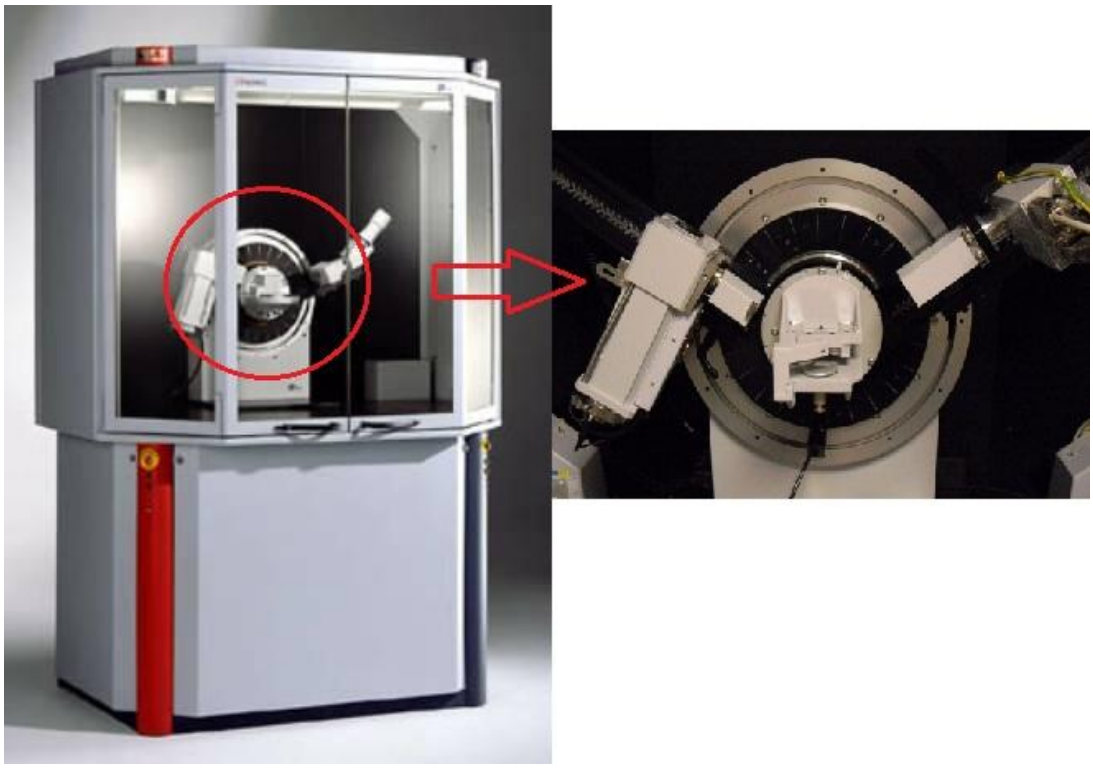
Şekil 3.8. 0 – 1100 °C aralığında çalışabilen Nüve MF106 kül fırın

İnce filmlerin kalınlıkları Woollam IR-VASE Spektroskopik Ellipsometre yardımıyla ölçülmüştür. Optiksel ölçümleri ise UV-vis spektrometresiyle 300–1100 nm dalgaboyları arasında Şekil 3.9'da gösterilen Perkin Elmer Lambda 25 spektrometresi ile yapılmıştır.



Şekil 3.9. Perkin Elmer Lambda 25 spektrometresi

İnce filmlerin, X-ışını kırınım spektrumları (XRD) oda sıcaklığında 1.5406 Å dalgaboylu CuKα dalgaboyu radyasyon ışınlı $10° \leq 2\theta \leq 90°$ sınır değerlerinde Anadolu Üniversitesi Fizik bölümünde bulunan Bruker D8 Advanced cihazı ile incelenmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. X-ışını kırınım spektrumlarının ölçülmesi için kullanılan Bruker D8 Advanced marka x-ışını kırınımı cihazı

İnce filmlerin yüzey analizleri için Anadolu Üniversitesi Fizik bölümünde bulunan ZEISS Ultra Plus marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla yapılmıştır (Şekil 3.11).

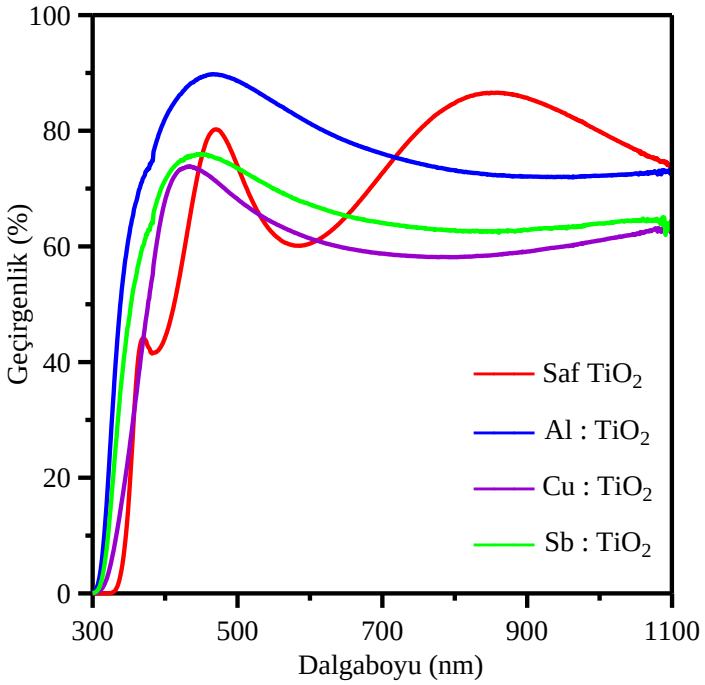


Şekil 3.11. Yüzey analizlerinin incelemesi için kullanılan ZEISS Ultra Plus marka SEM cihazı

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Saf ve Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

Saf TiO_2 ile alüminyum, bakır ve antimon katkılı TiO_2 ince filmlerinin oda sıcaklığındaki geçirgenlik - dalgaboyu grafikleri Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Saf TiO_2 ve katkılı TiO_2 ince filmlerinin geçirgenlik - dalgaboyu grafiği

Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1 incelendiğinde görünür bölgede Al katkılı TiO_2 ince filminin %89.9 ile en yüksek geçirgenlik değerine, Cu katkılı TiO_2 ince filminin ise %73.7 ile en düşük geçirgenlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Optik geçirgenliğinin yüksek olması alttaş üzerine ince filmin homojen yani pürüzsüz olarak büyütülmesine, büyütülen ince filmin yoğunluğunun düşük olmasına ve yüzeyinde gerçekleşen kayıp saçılmanın düşük olmasına bağlıdır (Mardare, 2002; Subramanian ve ark., 2008; Mahanty, 2004; Kim, 2010). Al katkılı TiO_2 ince filmlerinde görülen yüksek geçirgenliğin sebebi diğer ince filmlere oranla daha düşük yoğunluğa ve pürüzsüz yüzeye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bu ince filmin diğerlerine göre yüzeyindeki kayıp saçılmanın çok düşük oranlarda gerçekleştiği belirtilebilir. Cu katkılı TiO_2 ince filminin ise yüzeyindeki yüksek pürüzlülük ve fazla kayıp saçılmadan dolayı geçirgenliğinin en düşük olduğu belirtilebilir.

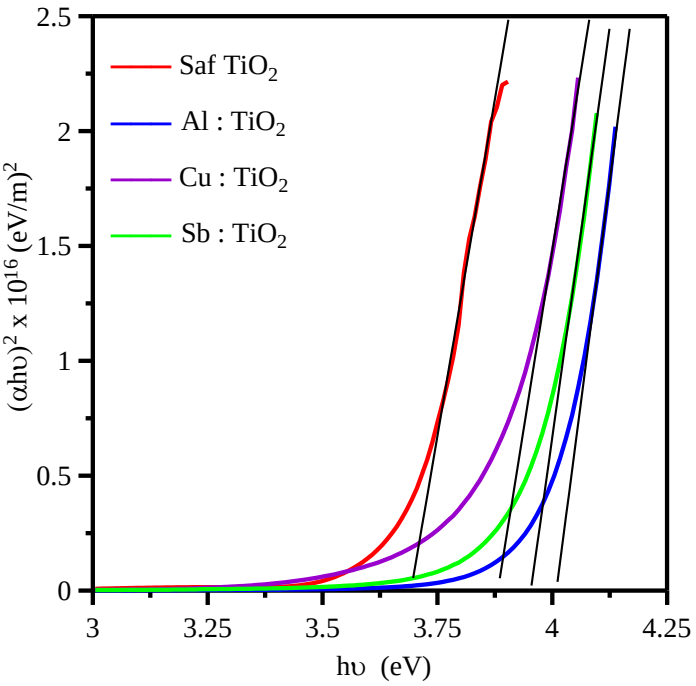
Büyütülen saf TiO_2 ve katkılı TiO_2 ince filmlerin kalınlıkları elipsometre yardımıyla ölçülmüş ve elde edilen kalınlık değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'den film kalınlıklarına bakıldığında TiO_2'e yapılan katkılamalarla film kalınlık değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumun, saf TiO_2'nin örgü kafesinin Al, Cu ve Sb katkılarının ilavesiyle birlikte küçülmesinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz (Sönmezoğlu ve ark., 2011).

Çizelge 4.1. Saf ve Al, Cu ve Sb katkılı TiO_2 ince filmlerin optiksel parametreleri

	Saf TiO_2	Al:TiO_2	Cu:TiO_2	Sb:TiO_2
T_{max} (Görünür bölge)	% 80.1	% 89.9	% 73.7	% 75.8
d (Kalınlık)	232 nm	194 nm	177 nm	185 nm
E_g (Yasak enerji band aralığı)	3.69 eV	4.03 eV	3.88 eV	3.95 eV
n (580 nm) (Kırılma indisi)	4.42	2.42	4.17	3.58
ε_∞	4.62	4.17	9.74	8.88
N/m^*	4.25×10^{42}	1.11×10^{42}	6.50×10^{43}	2.94×10^{42}

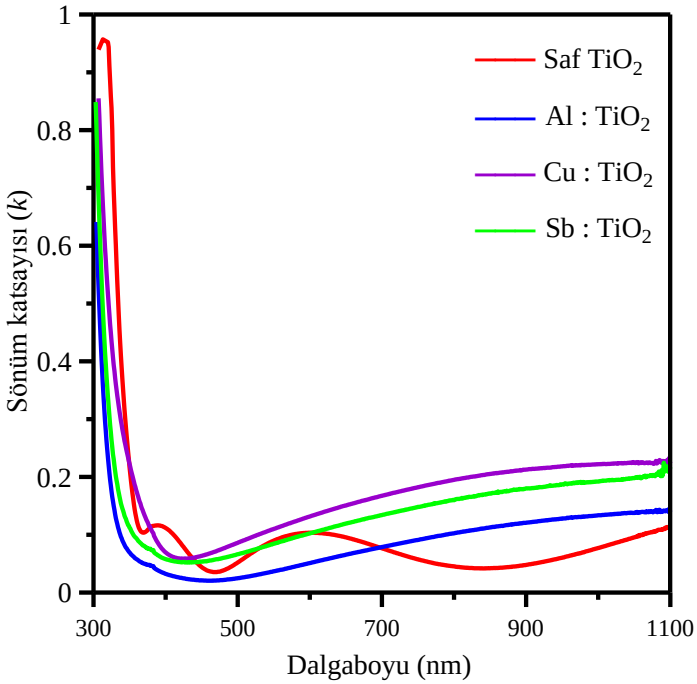
İnce filmlerin geçirgenlik değerleri ile ölçülen kalınlık değerleri, denklem (2.52)'de yerine konularak ince filmlerin soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu soğurma katsayıları kullanılarak, Şekil 4.2'de görüldüğü gibi doğrudan izinli bir band geçişi için $(\alpha h\nu)^2$'ye karşılık $h\nu$ grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafikteki eğrilere karşılık çizilen teğetin $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$'da kestiği noktanın $\{(h\nu - E_g) = 0 \xrightarrow{ve} h\nu = E_g\}$ enerji değerinden o yarıiletkenin yasak enerji band aralığı bulunmuştur. Bulunan bu değerler Çizelge 4.1'de verilmektedir. Yasak enerji band aralığı değerleri karşılaştırıldığında saf TiO_2'ye Al, Cu ve Sb katkılanması enerji band aralığı değerlerini arttırmaktadır. Bunun nedeni, titanyum atomunun yerleşmiş (lokalize olmuş) 3d orbitallerinin TiO_2'nin iletkenlik bandını oluşturduğundan dolayı, TiO_2 örgü kafesi içerisine Al, Cu ve Sb ilave edilmesi yani genişletilmiş Al 3p orbitalleri, Cu 3d orbitalleri ve Sb 5p orbitalleriyle iletkenlik bandının etkilenmesinden kaynaklanır. Böylece, iletkenlik bandı yüksek enerjiye sahip seviyeye doğru kayar ve dolayısıyla valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki mesafede bir artış oluşur

(Manathy, 2004; Suciu ve ark., 2009; Chen ve ark., 2011; Karunakaran ve ark., 2010; Lee ve ark., 2004).



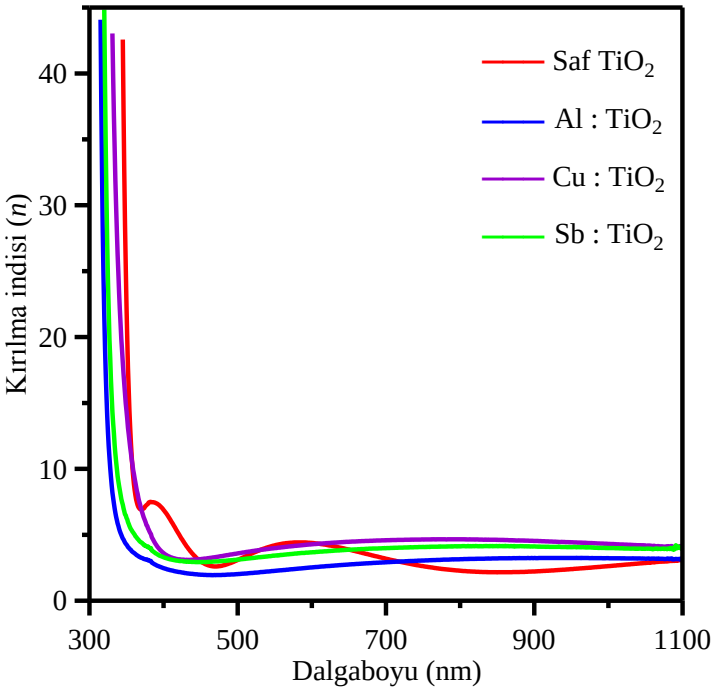
Şekil 4.2. Saf TiO_2 ve katkılı TiO_2 ince filmlerinin $(\alpha h\upsilon)^2 - h\upsilon$ grafiği

İnce filmlerin sönüm katsayıları (k), denklem (2.52)'den elde edilen soğurma katsayılarının denklem (2.63)'de yerine konulmasıyla hesaplanmış ve sönüm katsayısına karşılık dalgaboyu grafiği Şekil 4.3'de çizilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde, ultraviyole bölgesinde (10–400 nm) saf ve Al, Cu ile Sb katklı TiO_2 ince filmlerinde soğurmanın arttığı daha büyük dalgaboylarında ise değişmediği görülmüştür. Bu durum literatürde yapılan diğer çalışmalarla uyum göstermektedir (Mechiakh ve ark., 2011).



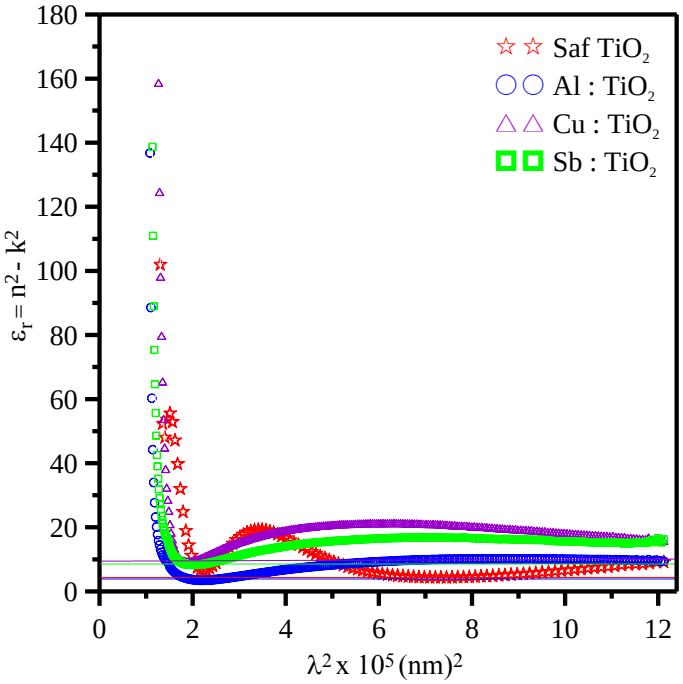
Şekil 4.3. Saf TiO_2 ve katkılı TiO_2 ince filmlerinin sönüm katsayısı - dalgaboyu grafiği

UV-vis spektrumundaki geçirgenlik değerleri ile denklem (2.52)'den elde edilen soğurma katsayıları ve ölçülen kalınlık değerlerini denklem (2.47)'de yerine konularak ince filmlerin yansıma (R) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanmış olan yansıma değerleri ile denklem (2.63)'den elde edilen sönüm katsayıları denklem (2.54)'de yerine konularak kırılma indisleri hesaplanmıştır. Şekil 4.4'de hesaplanmış olan kırılma indislerine karşılık dalgaboyu grafiği çizilmiştir. Artan dalgaboyu ile kırılma indisi değerlerinin azaldığı açıkça görülmektedir. Çizelge 4.1'de ise 580 nm değerine karşılık kırılma indislerinin değerleri verilmiştir. Kırılma indisi değerleri karşılaştırıldığında saf TiO_2'ye Al katkılandığında kırılma indisinde ciddi bir azalma olduğu, Cu ve Sb katkılandığında ise saf TiO_2'ye göre azalma olduğu ancak Al katkılı TiO_2'ye göre ise bir artış olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuçlara bağlı olarak, Al ilavesiyle yapıdaki boşlukların ciddi bir oranda arttığı, Cu ve Sb ilavesiyle yapının birazda olsa tekrar sıkılaştığı söylenebilir (Mechiakh ve ark., 2011).



Şekil 4.4. Saf TiO_2 ve katkılı TiO_2 ince filmlerinin kırılma indisi - dalgaboyu grafiği

Ayrıca hesaplanmış olan kırılma indisi ve sönüm katsayısı kullanılarak ince filmlerin dielektriksel sabiti denklem (2.74) kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.5'de hesaplanmış olan reel dielektriksel sabiti $\left(\varepsilon_r = n^2 - k^2\right)$ karşılık $\left(\lambda^2\right)$ grafiği çizilmiştir. Çizilen grafikte eğrileri yatay eksende kesecek teğetler çizilmiş ve buradan denklem (2.83)'de yer alan $\left(\varepsilon_\infty\right)$ değerleri belirlenmiştir. Belirlenen bu değerler denklem (2.83)'de yerine yazılarak $\left(N/m^*\right)$ değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Şekil 4.5 incelendiğinde, ultraviyole bölgesinde (10–400 nm) artan dalgaboyu ile reel dielektriksel sabitinin azaldığı, görünür bölgede ise (400–700 nm) artan dalgaboyu ile pek değişmediği görülmüştür. Ancak, saf TiO_2 ince filminde 382 ve 584 nm dalgaboyu civarında piklere rastlanmıştır. Bunun sebebi, film içerisinde fotonlar ve elektronlar arasında bazı etkileşimlerin bu dalgaboyları aralığında gerçekleşmesinden ve filmin yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Yakuphanoğlu ve ark., 2004; Reddy, 2006; El-Sayed, 2004; Han ve ark., 2006; Sönmezoğlu ve Ateş Sönmezoğlu, 2011).



Şekil. 4.5. Saf TiO_2 ve katkılı TiO_2 ince filmlerinin $\left(\varepsilon_r = n^2 - k^2\right) - \left(\lambda^2\right)$ grafiği

4.2. Saf ve Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

İnce filmlerin XRD desenleri kullanılarak kimyasal bileşim, kristalleşme seviyesi, tek kristal ya da polikristal durum, kristalografik yönelim, örgü parametreleri ve tane boyutu gibi yapısal özellikler belirlenebilir. XRD desenlerinden filmlerin kristalleşmelerinin iyi ya da kötü olduğunun anlaşılabilmesi için piklerin şiddetlerine ve genişliklerine bakılır. Eğer piklerin genişliği dar ve şiddetleri büyük yani pikler keskin ise filmlerin kristalleşmelerinin iyi olduğu, piklerin genişliği büyük ve şiddetleri küçük ise yani pikler yayvan ise filmlerin kristalleşmesinin kötü olduğu anlaşılır.

Pek çok katı malzemenin mikroyapıları, birçok taneden meydana gelir. Tane, içerisinde atom dizilmelerinin özdeş olduğu malzemenin bir kısmıdır. Buna karşın atomların diziliş yönelimi her bitişik tane için farklıdır. Tanelerin büyüklüklerinin ve yönelimlerinin; malzemenin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. X-ışını kırınım deseninden yararlanarak tane boyutlarının belirlenmesinde aşağıda verilen Scherrer formülü kullanılır (Kaelble, 1967).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta_\beta} \qquad (4.1)$$

Burada D tane boyutu, β ilgili kristal yönü için radyan olarak yarı pik genişliği, θ_β Bragg açısı ve λ kullanılan x-ışınının dalgaboyudur. Bir malzemedeki tanelerin boyutları ne kadar küçülürse x-ışını kırınım desenindeki piklerde de buna bağlı olarak bir genişleme söz konusu olur.

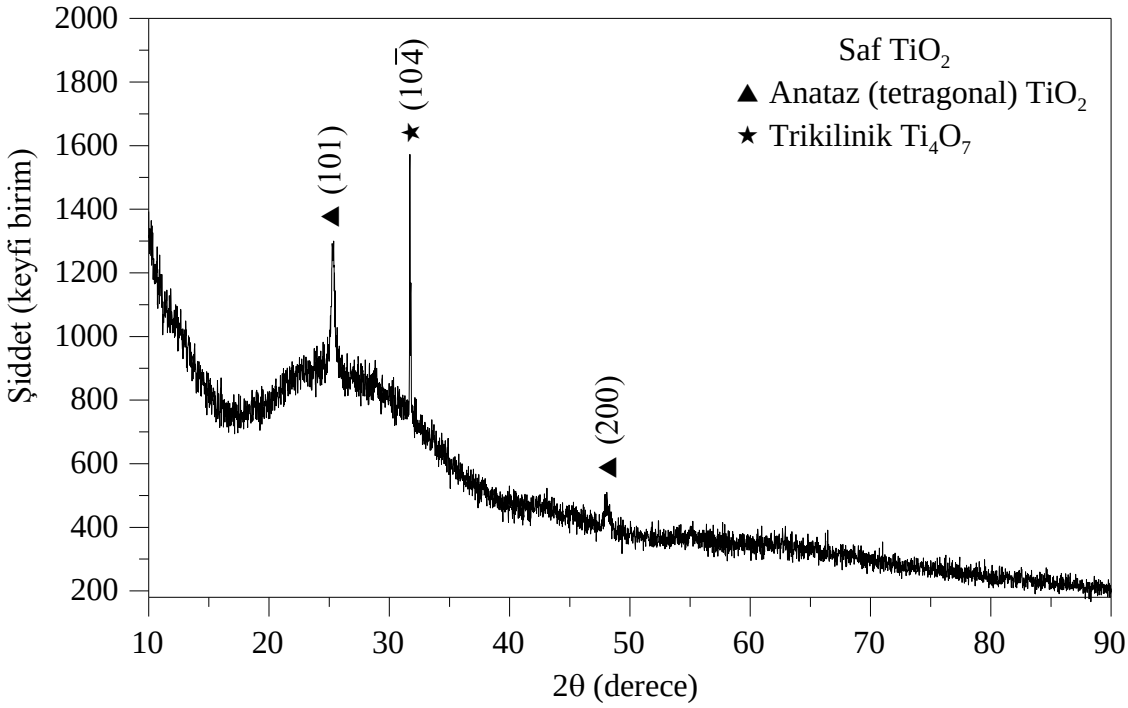
Polikristal malzemelerde tanelerin yöneliminin baskın olduğu doğrultular "tercihli yönelim" olarak adlandırılırlar. X-ışınları kırınımı verilerinden yararlanılarak farklı kristalografik yönelimler belirlenebilir. Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (Texture coefficient) kullanılır. Bu çalışmada tercihli yönelimleri belirlemek amacıyla yapılanma katsayısı TC için aşağıda verilen ifade kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$TC\left(h_i k_i l_i\right) = \frac{I\left(h_i k_i l_i\right)}{I_0\left(h_i k_i l_i\right)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{I\left(h_i k_i l_i\right)}{I_0\left(h_i k_i l_i\right)} \right]^{-1} \tag{4.2}$$

Burada $I_0\left(h_i k_i l_i\right)$, $\left(h_i k_i l_i\right)$ düzleminin standart şiddetini, $I\left(h_i k_i l_i\right)$ ise aynı düzlemin gözlenen şiddeti ve n ise kırınım deseni üzerindeki piklerin toplam sayısını ifade eder. Tercihli bir yönelme için $TC\left(h_i k_i l_i\right)$ değeri birden büyük olmalıdır (Nair ve ark., 1998; Moon ve ark., 2000; Kaneko ve ark., 2001; Connolly, 2007).

Saf TiO_2 ile alüminyum, bakır ve antimon katkılı TiO_2 ince filmlerinin, Bragg yasasında yer alan denklem (2.85) kullanılarak düzlemler arası uzaklıklar $\left(d\right)$, denklem (4.1) kullanılarak kristallerin tane boyutu $\left(D\right)$ ve denklem (4.2) kullanılarak da yapılanma katsayıları $\left(TC\right)$ hesaplanmıştır.

Saf TiO_2 ince filminin XRD deseni Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Elde edilen XRD deseni incelendiğinde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan pikler görülmektedir ve bu piklerin varlığı filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. Şekil 4.6'daki XRD deseninde oluşan piklerin kırınım açıları $\left(2\theta\right)$, düzlemler arası uzaklıklar $\left(d\right)$, şiddet oranları $\left(I/I_0\right)$, miller indisleri $\left(hkl\right)$, kristallerin tane boyutları $\left(D\right)$ ve yapılanma katsayıları $\left(TC\right)$ Çizelge 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Saf TiO_2 ince filminin XRD deseni

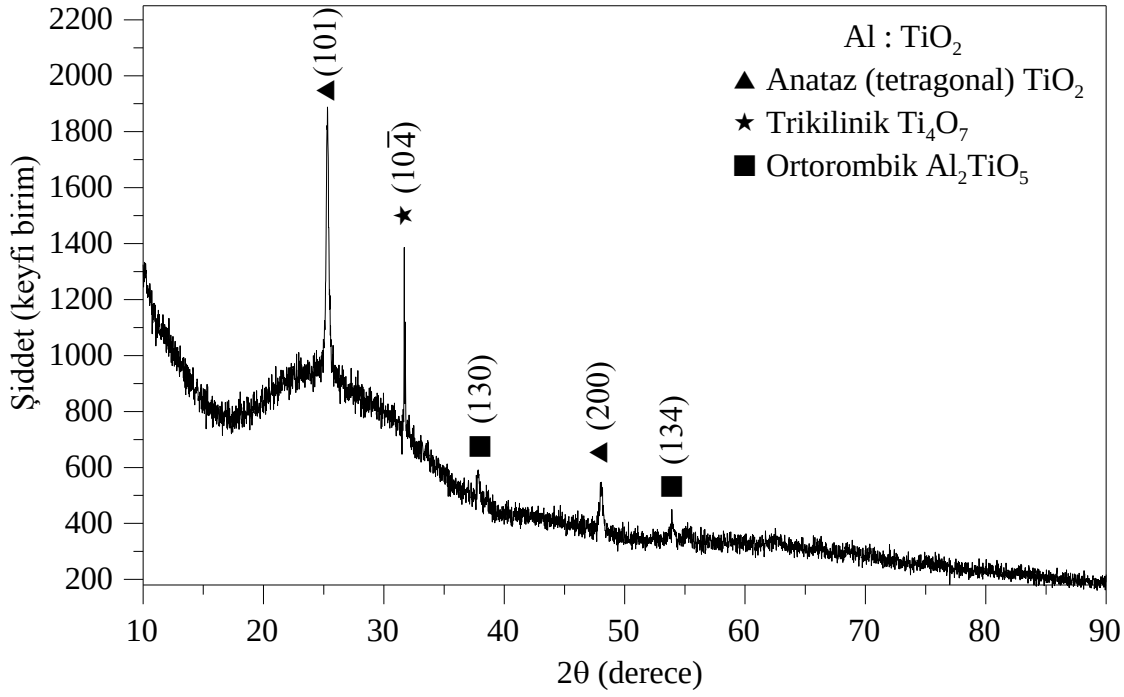
Çizelge 4.2. Saf TiO_2 ince filminin XRD deseninden elde edilen sonuçlar

Kristal Sistemi	(hkl)	Ölçülen		Standart		I/I_0	D (nm)	TC
		2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)			
TiO_2	101	25.36	3.50	25.30	3.51	0.48	31.31	0.63
Ti_4O_7	$10\bar{4}$	31.77	2.81	31.76	2.81	1.22	82.59	1.60
TiO_2	200	48.08	1.89	48.03	1.89	0.57	28.99	0.75

Şekil 4.6 ve Çizelge 4.2 incelediğinde piklerin oluştuğu kırınım açı değerleri ve hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar ASTM (American Society for Testing Materials) kartında verilen standart değerlerle karşılaştırılmıştır ve bu değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Saf TiO_2 ince filmi üzerinde 25.36° ve 48.08°'lerde TiO_2 anataz fazda tetragonal, 31.77°'de ise Ti_4O_7 trikilinik kristal yapıları oluşmaktadır. Bilindiği üzere, stokiyometrik olmayan çalışmalarda titanyum-oksijen sistemi önemli bir rol oynamaktadır. Rutil fazın oluştuğu sistemler, oksijen boşluklarının ve titanyum çatlaklarının baskın olduğu nokta kusurlara yani karmaşık bir kusur yapısına sahip olabilmektedir. Yarı-oksit faz veya magneli faz olarak adlandırılan Ti_4O_7 (Ti_nO_{2n-1} ve $3<n<11$) düşük oksijen konsantrasyonlarında oluşmaktadır. Stokiyometrik olmayan yani var olan farklı tipteki atom ya da iyonların sayısının kimyasal formüllerinde gösterildiği oranlarda olmayıp kimyasal bileşimi değişken olan bileşiklerden magneli faza sahip

titanyum oksitler, yüksek kimyasal kararlılık ve iletkenlik ($\approx$1500 S/cm) gibi üstün özelliklerinden dolayı umut verici bir malzeme olarak kabul edilmektedir (Khojier ve Savaloni, 2009; Tsumura ve ark., 2004; Kobayashi ve ark., 2002; Guo ve ark., 2006; Takeshita ve ark., 2005; Cho ve ark., 2006; Liborio ve Mallia, 2009; Paunovic ve ark., 2010; Gusev ve ark., 2003). Bu durumda, saf TiO_2 ince filmlerinde kenar ve köşelerden gelen TiO_6 oktahedral yapının oluşmasından ve Ti^{+3} iyonlarının Ti^{+4} iyonlarıyla yer değiştirmesinden dolayı Ti_4O_7 trikilinik kristal yapıları oluşmaktadır. Oluşan kristal yapılarının tane boyutu 28.99 nm ile 82.59 nm aralığında değiştiği ve nano tanecikli bir yapının oluştuğu görülmektedir. Yapılanma katsayıları incelendiğinde ise birden büyük olan TC değerleri için $(10\bar{4})$ yöneliminde tanelerin çokluğunu, birden az olan TC değerleri için ise (101) ve (200) yönelimlerinde tanelerin az olduğunu göstermektedir.

Al katkılı TiO_2 ince filminin XRD deseni Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Elde edilen XRD deseni incelendiğinde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan pikler görülmektedir ve bu piklerin varlığı filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. Şekil 4.7'deki XRD deseninde oluşan piklerin kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıklar (d), şiddet oranları (I/I_0), miller indisleri (hkl), kristallerin tane boyutları (D) ve yapılanma katsayıları (TC) Çizelge 4.3'de gösterilmektedir.



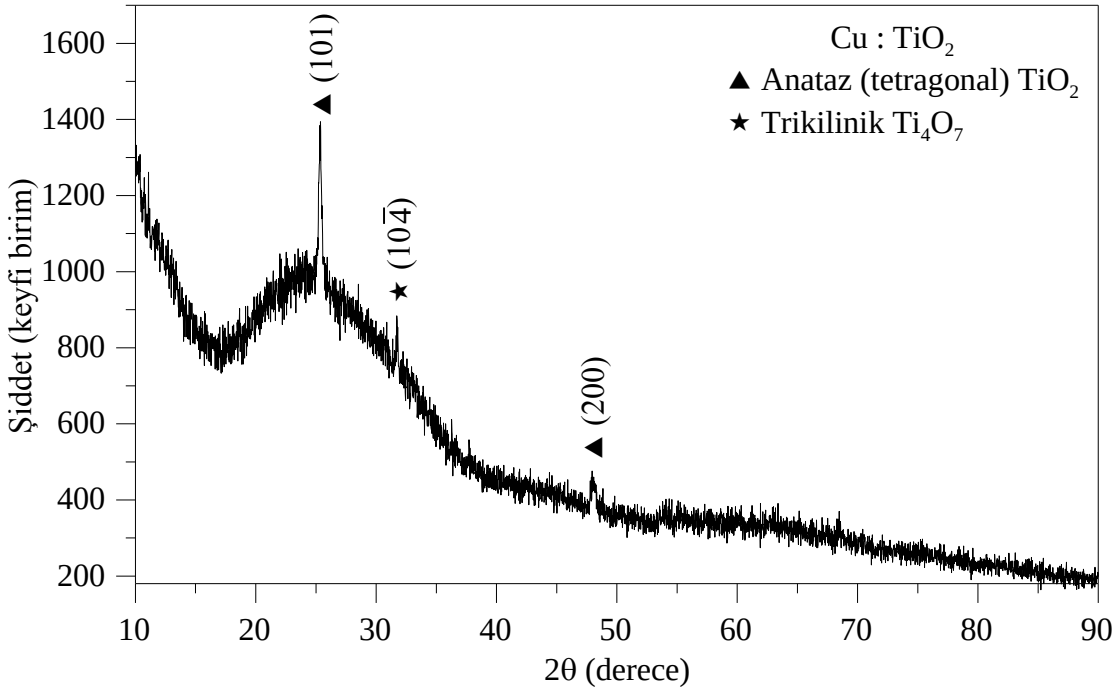
Şekil 4.7. Al katkılı TiO_2 ince filminin XRD deseni

Çizelge 4.3. Al katkılı TiO_2 ince filminin XRD deseninden elde edilen sonuçlar

Kristal Sistemi	(hkl)	Ölçülen		Standart		I/I_0	D (nm)	TC
		2θ(°)	d (Å)	2θ(°)	d (Å)			
TiO_2	101	25.33	3.51	25.30	3.51	0.93	37.01	1.01
Ti_4O_7	$10\bar{4}$	31.70	2.82	31.76	2.81	0.84	75.07	0.91
Al_2TiO_5	130	37.83	2.37	37.91	2.37	1.13	52.48	1.23
TiO_2	200	48.05	1.89	48.03	1.89	1.06	36.24	1.15
Al_2TiO_5	134	53.92	1.69	54.18	1.69	0.61	55.70	0.67

Şekil 4.7 ve Çizelge 4.3 incelediğinde piklerin oluştuğu kırınım açı değerleri ve hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar ASTM kartında verilen standart değerlerle karşılaştırılmıştır ve bu değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Al katkılı TiO_2 ince filmi üzerinde 25.33° ve 48.05°'lerde TiO_2 anataz fazda tetragonal, 31.70°'de Ti_4O_7 trikilinik kristal yapıları oluşmaktadır. Ayrıca Al'un TiO_2'ye katkılanmasından dolayı 37.83° ve 53.92°'lerinde Al_2TiO_5 ortorombik kristal yapısı oluşmaktadır. Oluşan kristal yapılarının tane boyutu 36.24 nm ile 75.07 nm aralığında değiştiği ve nano tanecikli bir yapının oluştuğu görülmektedir. Yapılanma katsayıları incelendiğinde ise birden büyük olan TC değerleri için (101), (130) ve (200) yönelimlerinde tanelerin çokluğunu, birden az olan TC değerleri için ise $(10\bar{4})$ ve (134) yönelimlerinde tanelerin az olduğunu göstermektedir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'deki XRD spektrumları incelendiğinde saf TiO_2'e Al katkılanmasıyla; (101) ve (200) yönelimlerindeki pik şiddetlerinin artması ve yarı pik genişliklerinin azalmasıyla kristalleşme seviyelerinin arttığı, $(10\bar{4})$ yönelimindeki pik şiddetinin azalmasıyla da kristalleşme seviyesinin azaldığı görülmektedir.

Cu katkılı TiO_2 ince filminin XRD deseni Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Elde edilen XRD deseni incelendiğinde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan pikler görülmektedir ve bu piklerin varlığı filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. Şekil 4.8'deki XRD deseninde oluşan piklerin kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıklar (d), şiddet oranları (I/I_0), miller indisleri (hkl), kristallerin tane boyutları (D) ve yapılanma katsayıları (TC) Çizelge 4.4'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Cu katkılı TiO_2 ince filminin XRD deseni

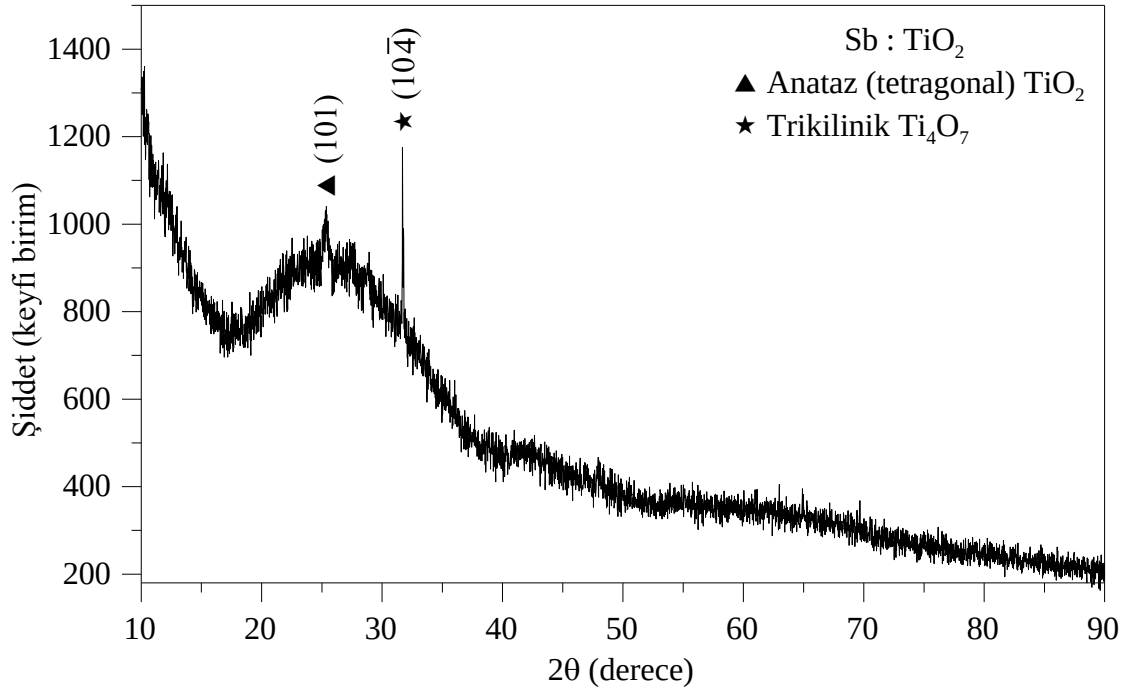
Çizelge 4.4. Cu katkılı TiO_2 ince filminin XRD deseninden elde edilen sonuçlar

Kristal Sistemi	(hkl)	Ölçülen		Standart		I/I_0	D (nm)	TC
		2θ(°)	d (Å)	2θ(°)	d (Å)			
TiO_2	101	25.33	3.51	25.30	3.51	1	31.31	1.29
Ti_4O_7	$10\bar{4}$	31.73	2.81	31.76	2.81	0.38	137.64	0.49
TiO_2	200	47.94	1.89	48.03	1.89	0.92	27.16	1.20

Şekil 4.8 ve Çizelge 4.4 incelediğinde piklerin oluştuğu kırınım açı değerleri ve hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar ASTM kartında verilen standart değerlerle karşılaştırılmıştır ve bu değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Cu katkılı TiO_2 ince filmi üzerinde 25.33° ve 47.94°'lerde TiO_2 anataz fazda tetragonal, 31.73°'de Ti_4O_7 trikilinik kristal yapıları oluşmaktadır. Oluşan kristal yapılarının tane boyutu 27.16 nm ile 137.64 nm aralığında değiştiği ve nano tanecikli bir yapının oluştuğu görülmektedir. Yapılanma katsayıları incelendiğinde ise birden büyük olan *TC* değerleri için (101) ve (200) yönelimlerinde tanelerin çokluğunu, birden az olan *TC* değerleri için ise ($10\bar{4}$) yöneliminde tanelerin az olduğunu göstermektedir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.8'deki XRD spektrumları incelendiğinde saf TiO_2'e Cu katkılanmasıyla; (101) ve (200) yönelimlerindeki pik şiddetlerinin değişmediği için kristalleşme seviyesinin

aynı olduğu, $(10\bar{4})$ yönelimindeki pik şiddetinin azalmasıyla da kristalleşme seviyesinin azaldığı görülmektedir.

Sb katkılı TiO_2 ince filminin XRD deseni Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Elde edilen XRD deseni incelendiğinde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan pikler görülmektedir ve bu piklerin varlığı filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. Şekil 4.9'deki XRD deseninde oluşan piklerin kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıklar (d), şiddet oranları (I/I_0), miller indisleri (hkl), kristallerin tane boyutları (D) ve yapılanma katsayıları (TC) Çizelge 4.5'de gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Sb katkılı TiO_2 ince filminin XRD deseni

Çizelge 4.5. Sb katkılı TiO_2 ince filminin XRD deseninden elde edilen sonuçlar

Kristal Sistemi	(hkl)	Ölçülen		Standart		I/I_0	D (nm)	TC
		2θ(°)	d (Å)	2θ(°)	d (Å)			
TiO_2	101	25.36	3.50	25.30	3.51	0.33	31.31	0.43
Ti_4O_7	$10\bar{4}$	31.70	2.82	31.76	2.81	1.22	68.81	1.56

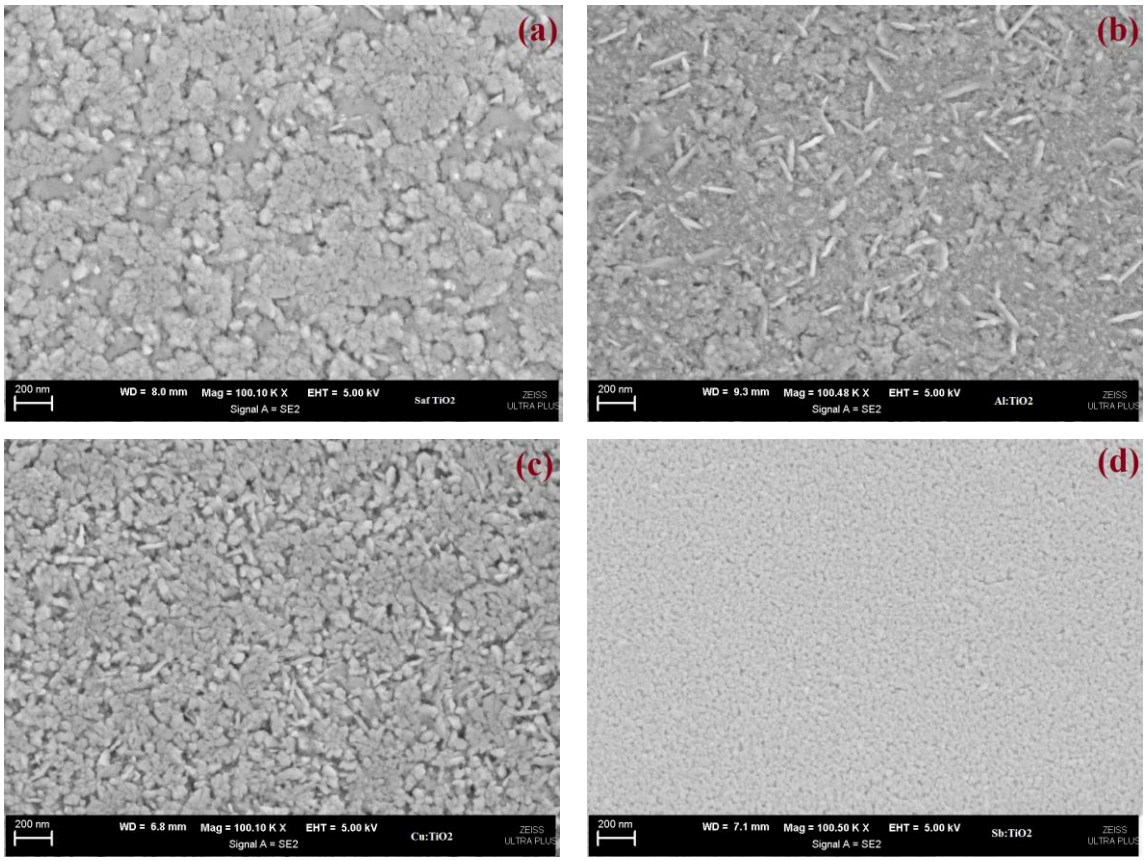
Şekil 4.9 ve Çizelge 4.5 incelediğinde piklerin oluştuğu kırınım açı değerleri ve hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar ASTM kartında verilen standart değerlerle karşılaştırılmıştır ve bu değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Sb katkılı TiO_2 ince filmi üzerinde 25.36°'de TiO_2 anataz fazda tetragonal, 31.70°'de Ti_4O_7

trikilinik kristal yapıları oluşmaktadır. Oluşan kristal yapılarının tane boyutu 31.31 nm ve 68.81 nm'dir ve nano tanecikli yapı oluştuğu görülmektedir. Yapılanma katsayıları incelendiğinde ise birden büyük olan *TC* değerleri için $(10\overline{4})$ yönelimindeki tanelerin çokluğunu, birden az olan *TC* değerleri için ise (101) yönelimindeki tanelerin az olduğunu göstermektedir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.9'daki XRD spektrumları incelendiğinde saf TiO_2'e Sb katkılanmasıyla; (101) ve $(10\overline{4})$ yönelimlerindeki piklerin şiddetlerinin azalmasıyla kristalleşme seviyesinin azaldığı, (200) yönelimindeki pik oluşmadığı görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar literatürde yapılmış olan Al katkılı (Lee ve ark., 2004), Cu katkılı (Karunakaran ve ark., 2010; Park ve ark., 2006; Hou ve ark., 2008) ve Sb katkılı TiO_2 (Takagi ve ark., 2001; Chen ve ark., 2011) çalışmalarıyla karşılaştırıldığında anataz faz yapısındaki piklerin uyum gösterdiği, diğer faz yapılarında ise uyum sağlamadığı görülmektedir Bunun nedeninin; başlangıç malzemelerinin, ortam şartlarının, pH değerlerinin ve üretim tekniklerinin farklı olmasından kaynaklanabileceğine atfedilebilir. (Diebold, 2003; Wright ve Sommerdick, 2003; Chen ve Mao, 2007).

4.3. Saf ve Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri

Şekil 4.9'da saf TiO_2 ile Al, Cu ve Sb katkılı TiO_2'lerin SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler genel olarak incelendiğinde tanelerin homojen olarak dağıldığı ve yüzeye tutunmaların iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. a) Saf TiO_2 ile **b)** Al, **c)** Cu ve **d)** Sb katkılı TiO_2'lerin SEM görüntüleri

Şekil 4.9 (a) ve (b)'deki görüntüler incelendiğinde Saf TiO_2'e Al katkılandığında yapının değiştiği ve tanecik boyutlarının küçüldüğü açıkça görülmektedir. Şekil 4.9 (c)'deki görüntüler incelendiğinde saf TiO_2'e Cu katkılandığında ise boşlukların azalarak yapının daha sıkılaştığı ve tanecik boyutlarının yine küçüldüğü görülmektedir. Şekil 4.9 (d)'deki görüntüler incelendiğinde ise saf TiO_2'e Sb katkılandığında tanelerin homojen olarak dağıldığı ve tanecik boyutlarının küçüldüğü görülmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinin sonuçları, UV-vis ve XRD'den elde edilen sonuçları desteklemekte ve uyum içerisindedir. Ayrıca, literatürde yapılan benzer çalışmalarla elde edilen SEM görüntülerinin uyum içinde olmadığı bunun nedenin ise ince filmlerin farklı yöntemlerle ve başlangıç kimyasalları ile yapılmış olmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz (Suciu ve ark., 2009; Chen ve ark., 2011; Karunakaran ve ark., 2010; Lee ve ark., 2004).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, saf TiO_2 ile alüminyum, bakır ve antimon katkılı TiO_2 ince filmleri nano tanecikli yapıda sentezlenmiş ve sol-jel yönteminin daldırma ile kaplama metodu kullanılarak cam alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Büyütülmüş olan ince filmlerde katkılanan metallerin TiO_2'in fiziksel özellikleri üzerinde yaptığı etkiyi araştırmak için ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir.

UV-vis spektrumlarından üretilen ince filmlerin, geçirgenlikleri, enerji bant aralıkları, kırılma indisleri ve yüksek dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. UV-vis spektrumu incelendiğinde görünür bölgede Al katkılı TiO_2 ince filminin %89.9 ile en yüksek geçirgenlik değerine, Cu katkılı TiO_2 ince filminin ise %73.7 ile en düşük geçirgenlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Yasak enerji band aralığı değerleri karşılaştırıldığında saf TiO_2'ye Al, Cu ve Sb katkılanması enerji band aralığı değerlerini arttığı görülmüştür. Sönüm katsayısı değerleri incelendiğinde 400 nm altıdaki dalgaboylarında saf ile Al, Cu ve Sb katklı TiO_2 ince filmlerinde soğurmanın arttığı, 400 nm üstündeki dalgaboylarında ise değişmediği görülmüştür. 580 nm dalgaboyu değerlerindeki kırılma indisi değerleri incelendiğinde saf TiO_2 ile Al, Cu ve Sb katkıları sırasıyla 4.42, 2.42, 4.17, 3.58 olarak değiştiği yani katkılamayla kırılma indisinin azaldığı görülmüştür. Reel dielektririksel değerlerinin, dalgaboyunun 400 nm'ye kadar artmasıyla azaldığı, 400 nm üzerindeki dalgaboylarında ise değişmediği görülmüştür.

Saf TiO_2 ile Al, Cu ve Sb katkılı TiO_2 ince filmlerinin, X-ışını kırınım spektrumları incelendiğinde (101) yöneliminde TiO_2 anataz fazda tetragonal yapı oluştuğu ve pik şiddeti incelendiğinde saf TiO_2'e Al katkılandığında pik şiddetinin arttığı Cu katkılandığında değişmediği, Sb katkılandığında ise azaldığı görülmüştür. (200) yöneliminde TiO_2 anataz fazda tetragonal yapı oluştuğu ve pik şiddeti incelendiğinde saf TiO_2'e Al katkılandığında pik şiddetinin arttığı Cu katkılandığında değişmediği, Sb katkılandığında ise oluşmadığı görülmüştür. $(10\bar{4})$ yöneliminde Ti_4O_7 trikilinik yapı oluştuğu ve pik şiddeti incelendiğinde saf TiO_2'e Al, Cu ve Sb katkılandığında pik şiddetinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca Al'un TiO_2'ye katkılanmasından dolayı (130) ve (134) yönelimlerinde Al_2TiO_5 ortorombik kristal yapısı oluştuğu görülmüştür. Kristallerin tane boyuları; saf TiO_2 28.99–82.59 nm, Al

katkılı TiO_2 36.24–75.07 nm, Cu katkılı TiO_2 27.16–137.64 nm ve Sb katkılı TiO_2 31.31–68.81 nm aralıklarında değiştiği ve nano boyutta olduğu görülmüştür.

İnce filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde tanelerin homojen olarak dağıldığı ve yüzeye tutunmaların iyi olduğu görülmüştür. Saf TiO_2'e Al katkılandığında yapının değiştiği ve tanecik boyutlarının küçüldüğü, Cu katkılandığında ise boşlukların azalarak yapının daha sıkılaştığı ve tanecik boyutlarının yine küçüldüğü ve son olarak Sb katkılandığında ise tanecik boyutlarının daha da küçüldüğü görülmüştür.

5.2. Öneriler

Yansıtmayıcı ve yüksek iletkenliğe sahip filtreler, güneş pilleri gibi ışıktan yararlanılan tüm devre elemanlarında, verimi arttırdıkları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan literatür araştırmalarında görünür bölgede yüksek geçirgenliğe, yüksek kırılma indisine ve geniş bant aralıklarına sahip ince filmler, fotovoltaik hücrelerde, elektrokromik aygıtlarda, yansıtmayıcı kaplamalarda ve gaz algılayıcılarında kullanılmaktadır. Tez çalışmamızda elde ettiğimiz katkılı ve katkısız ince filmlerin görünür bölgede yüksek geçirgenliğe, yüksek kırma indisine ve geniş band aralıklarına sahip olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Elde edilen katkılı ve katkısız ince filmlerin bu özelliklerinden dolayı fotovoltaik hücrelerin, elektrokromik aygıtların, yansıtmayıcı kaplamaların ve gaz algılayıcılarının tasarımında kullanılmasını önermekteyiz.

Bir paralel kapasitördeki kapasitans değeri, elektrotlar arasındaki yalıtkan tabakanın kalınlığıyla ters; dielektrik sabitiyle doğru orantılıdır. Yani, kapasitansı arttırmak için yalıtkan tabakanın ya kalınlığını azaltmak ya da dielektrik sabiti arttırmak gerekmektedir. Bundan dolayı, araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda, metal-oksit-yarıiletken (MOS), metal-oksit-yarıiletken alan-etkili transistör (MOSFET) ve tamamlayıcı-metal-oksit-yarıiletken (CMOS) mikroelektronik aygıt tasarımında geçit (gate) ile kanal (channel) arasındaki yalıtımı sağlamak için araya ya yüksek dielektrik sabitine sahip bir malzeme yani genellikle silisyum dioksit (SiO_2) koymakta ya da SiO_2'nin kalınlığını azaltmaktadırlar. Ancak, SiO_2'nin kalınlığı azaltılınca tünelleme olayı gerçekleşiyor ve geçit ile kanal arasındaki yalıtımı sağlayamadığından dolayı sızıntı akımında artışlar görülüyor. Son yıllarda araştırmacılar kalınlığı azaltmak yerine dielektrik sabiti SiO_2'den (yaklaşık 3.9) daha yüksek yeni malzemelerin keşfi üzerine odaklanmışlardır. Tez çalışmamızda elde ettiğimiz ince filmler yüksek dielektrik

sabitine sahip olduğu görülmektedir. Özellikle bakır ve antimon katkılı TiO_2 ince filmler mikroelektronik aygıt tasarımında yalıtkan tabaka olarak kullanıldığında bilime yeni boyutlar kazandıracağını düşünmekteyiz. Gelecekteki mikroelektronik teknolojisi üzerine yapılacak çalışmalarda mevcut ince filmlerin kullanılmasını önermekteyiz.

Elde edilen katkılı ve katkısız ince filmlerin stokiyometrik olmayan Ti_4O_7 kristal yönelimine yani magneli fazda oluştuğu açıkça görülmektedir. Magneli faza sahip ince filmlerin karbondan daha iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olduğu literatürden bilinmektedir. Mevcut tez projesinde elde edilen tüm ince filmlerin elektriksel özelliklerinin de incelenmesini önermekteyiz.

KAYNAKLAR

Alain, C. P., 1998, Introduction to Sol-Gel Processing, *Massachusetts: Kluwer Academic Publishers*, Norwell, Boston.

An, J. H., Kim, B. H., Jeong, J. H., Kim, D. M., Jeon, Y. S., Jeon, K. O. and Hwang, K. S., 2005, Preparation of Vanadium-doped TiO_2 Thin Films on Glass Substrates, *Journal of Ceramic Processing Research*, 6, 163-166.

Atashbar, M. Z., Sun, H. T., Gong, B., Wlodarski W. and Lamb, R., 1998, XPS Study of Nb-doped Oxygen Sensing TiO_2 Thin Films Prepared by Sol-Gel Method, *Thin Solid Films*, 326, 238-244.

Bach, H. and Krause, D., 1997, Thin Films on Glass, *Springer-Verlag*, Berlin, Heidelberg, New York.

Bahnemann, D., 2004, Photocatalytic water; solar energy applications, *Solar Energy*, 77, 445-459.

Barau, A., Crisan, M., Gartner, M., Danciu, V., Cosoveanu, V., Marian I., Anastasescu, M. and Zaharescu M., 2005, TiO_2 Based Films Prepared by Sol-Gel Method for Advanced Water Treatment, *Materials Science Forum*, 492, 311-316.

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

Brinker, C .J. and Scherer, G.W., 1990, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Press*, San Diego, 2656.

Burns, A., Hayes, G. Lia, W., Hirvonen, J., Demareed, J. D. and Shah, S. I., 2004, Neodymium Ion Dopant Effects on the Phase Transformation in Sol-Gel Derived Titania Nanostructures, *Materials Science and Engineering B*, 111, 150-155.

Chen, X. ve Mao, S.S., 2007, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.*, 107, 2891-2959.

Chen, Z., Zhang, Z., Zhong, Z., Zhang, C. and Xu, J., 2011, Preparation and Photocatalytic Characteristic of Sb-doped Anatase TiO_2 Powders, *Optoelectronics and Advanced Materials*, 5, 4, 398-402.

Cho, E., Han, S., Ahn, H.S., Lee, K.R., Kim, S.K. and Hwang, C.S., 2006, First-Principles Study of Point Defects in Rutile TiO_{2-x}, *Physical Review B*, 73, 193202-193206.

Connolly, J. R., 2007, Introduction to X-ray Powder Diffraction, [http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/01-XRD-Intro.pdf]

Diebold, U., 2003, The Surface Science of Titanium Dioxide, *Surface Science Reports*, 48, 53-229.

Ding Z., Hu X. J., Yue P. L., Lu G. Q. and Greenfield P. F., 2001, Synthesis of Anatase TiO_2 Supported on Porous Solids by Chemical Vapor Depesition, *Catalysis Today*, 68, 173-182.

Djaoued, Y., Brüning, R., Bersani, D., Lottici, P. P. and Badilescu, S., 2004, Sol-Gel Nanocrystalline Brookite-Rich Titania Films, *Materials Letters*, 58, 2618-2622.

Durlu, T., 1992, Katıhal Fiziğine Giriş, *Set ofset Ltd*, Ankara, 313s.

Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúra, M. and Malati, M. A., 2002, Investigations of Metaldoped Titaniumdioxide Photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 91-105.

El-Sayed, S.M., 2004, Optical Investigations of the Indium Selenide Glasses, *Vacuum*, 72, 169-175.

Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B. and Causa, M., 1993, Theoretical Analysis of the Structures of Titanium Dioxide Crystals, *Physical Review B*, 47, 11717-11724.

Fujishima, A. and Honda, K., 1972, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37-38.

Galatsis, K., Li, Y. X., Wlodarski, W., Comini, E., Sberveglieri, G., Cantalini, C., Santucci, S. and Passacantando, M., 2002, Comparison of Single and Binary Oxide MoO_3, TiO_2 and WO_3 Sol-Gel Gas Sensors, *Sensors and Actuators B*, 83, 276-280.

George, J., 1992, Preparation of Thin Films, *Marcel Dekker Inc.*, New York.

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

Goldstain, A., 1997, Handbook of Nanophase Materials, *Marcel Dekker Inc*, New York.

Guo, Y., Zhang, X. and Han, G., 2006, Investigation of Structure and Properties of N-doped TiO_2 Thin Films Grown by APCVD, *Materials Science and Engineering B*, 135, 83-87.

Gusev, A. A., Avvakumov, E.G. and Vinokurova O. B., 2003, Synthesis of Ti_4O_7 Magneli Phase Using Mechanical Activation, *Science of Sintering*, 35, 141-145,

Ha, H. K., Yoshimoto, M., Koinuma, H., Moon, B. K. and Ishiwara, H. 1996, Open Air Plasma Chemical Vapor Deposition of Highly Dielectric Amorphous TiO_2 Films, *Applied Physics Letters*, 68, 2965-2968.

Han, J., Zhu, Z., Ray, S., Azad, A.K., Zhang, W., He, M., Li, S. and Zhao, Y., 2006, Optical and Dielectric Properties of ZnO Tetrapod Structures at Terahertz Frequencies, *Applied Physics Letters*, 89, 031107.

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

Hook, J. R., and Hall, H.E., Çevirenler; Köksal, F., Altunbaş, M., Dinçer, M., Başaran, E., 1999, Katıhal Fiziği. *Literatür Yayıncılık*, İstanbul-Türkiye.

Hou, D.L., Zhao, R.B., Meng, H.J., Jia, L.Y., Ye, J.X., Zhou, H.J. and Li, L.X., 2008, Room-temperature Ferromagnetism in Cu-doped TiO_2 Thin Films, *Thin Solid Films*, 516, 3223-3226.

http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm, Taramalı elektron mikroskobu, (Çevrimiçi:12.04.2009)

Ikezawa, S., Homyara, H., Kubota, T., Suziki, R., Koh, S., Mutuga, F., Yoshioka, T., Nishiwaki, A. and Ninomiyo, Y., 2001, Application of TiO_2 Film for Environmental Purification Deposited by Controlled Electron Beam-exiced Plasma, *Thin Solid Films*, 386, 173-176.

Kaelble, E.F., (Ed), 1967, Handbook of X-rays for Diffraction, Emission, Absorption and Microscopy, *McGraw-Hill*, New York.

Kajitvichvanukul, P., Ananpattarachai, J. and Pangpom, S., 2005, Sol-Gel Preparation and Properties Study of TiO_2 Thin Film for Photocatalytic Reduction of Chromium (VI) in Photocatalysis Process, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 352-358.

Kaneko, S., Yagi, I., Murakami, K. and Okuya, M., 2001, Thermal Decompposition of di-n-butyltin (IV) diacetate as a Precussor Fort the Spray Pyrolysis Deposition of Oriented SnO_2 Thin Films, *Solid State Ionics*, 141-142, 463-470.

Karunakaran, C., Abiramasundari, G., Gomathisankar, P., Manikandan G. and Anandi V., 2010, Cu-doped TiO_2 Nanoparticles for Photocatalytic Disinfection of Bacteria under Visible Light, *Journal of Colloid and Interface Science*, 352, 68-74.

Katsumata, K., Nakajıma, A., Shiota, T., Yoshida, N., Watanabe, T., Kameshıma, Y. and Okada, K., 2005, Photoinduced Surface Raugness Variation in Polycrystalline TiO_2 Thin Films, *J. Photochem Photobiology A*, 180(2), 75-79.

Katsumata, K., Nakajima, A., Yoshikawa, H., Shiota, T., Yoshida, N., Watanabe, T., Kameshima, Y. and Okada, K., 2005, Effect of Microstructure on Photoinduced Hydrophilicity of Transparent Anatase Thin Films, *Surface Science*, 579, 123-130.

Khojier, K. ve Savaloni, H., 2009, Influence of Annealing Temperature on Nano-structure of Ti-Oxide Thin Films, *Iranian Physical Journal*, 3-1, 9-13.

Kim, N.J., La, H.Y., Im, H.S. ve Ryu, K.B., 2010, Optical and Structural Properties of Fe-TiO_2 Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating, *Thin Solid Films*, 518, 156-160.

Klein, L. C., 1988, Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, *Noyes Publications*, 55.

Kobayashi, K., Susaki, T., Fujimori, A., Tonogai, T. and Takagi, T., 2002, Disorder Effects in the Bipolaron System Ti_4O_7 Studied by Photoemission Spectroscopy. *Europhysics Letters*, 59, 868-874.

Kwon, C. H., Kim, J. H., Jung, I. S., Shin, H. and Yoon, H.,Y., 2003, Preparatıon and Characterization of TiO_2-SiO_2 Nano-Composite Thin Films, *Science Publishing Company*, 29, 851-856.

Landau, L. and Levich, B., 1942, Dragging of a Liquid by a Moving Plate, *Acta Physicochimica (USSR)*, 17, 42-54.

Lee, H. Y., Park, Y. H. and Ko, K. H., 2000, Correlation between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD-TiO_2 Films, *Langmuir*, 16, 7289-7293.

Lee, J.E., Oh, S.M. and Park, D.W., 2004, Synthesis of Nano-sized Al doped TiO_2 Powders using Thermal Plasma, *Thin Solid Films*, 457, 230-234.

Leprince-Whang, Y. and Yu-Zhang, K., 2001, Study of the Growth Morphology of TiO_2 Thin Films by AFM and TEM, *Surface and Coatings Technology*, 140, 155-160.

Liborio, L. and Mallia G., 2009, Electronic Structure of the Ti_4O_7 Magneli phase, *Physical Review B*, 79, 245133-245142.

Lindner, M., Bahnemann, D. W., Hirthe, B. and Griebler, W., 1995, Solar Water Detoxification: Novel TiO_2 Powders as Highly Active Photocatalysis, *Solar Energy*, 1, 399-408.

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

Liu, X., Yang, J., Wang, L., Yang, X., Lu, L. and Wang, X., 2000, An Improvement on Sol-Gel Method for Preparing Ultrafine and Crystallized Titania Powder, *Materials Science and Engineering: A*, 289, 241-245.

Liu, X., Yin, J., Liu, G. Z., Yin, Z. B., Chen, G. X. and Whang, M., 2001, Structural Characterization of TiO_2 Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition on GaAs (100) Substrates, *Applied Surface Science*, 174, 35-39.

Liveri, V. T., 2006, Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems, *Springer Science, Business Media, Inc.*, New York.

Lokhande, C. D., Lee, E. H., Jung, K. D. and Joo, O.S., 2004, Room Temperature Chemical Deposition of Amorphous TiO_2 Thin Films From Ti (III) chloride solution, *Journal of Materials Science*, 39, 2915-2918.

Lopez, A., Acosta, D. and Martinez, A., 2004, Preparation and Characterization of Photo Catalytic Thin Films TiO_2 on Glass Deposited by Spray Pyrolysis. The 35th Meeting of the Division of Atomic, *Molecular and Optical Physics*, May 25–29.

Mahanty, S., Roy, S. and Sen, S., 2004, Effect of Sn doping on the Structural and Optical Properties of Sol-Gel TiO_2 Thin Films, *Journal of Crystal Growth*, 261, 77-81.

Mardare, D. and Rusu, G.I., 2002, The Influence of Heat Treatment on the Optical Properties of Titanium Oxide Thin Films, *Materials Letters*, 56, 210-214.

Matthews, R.W., 1987, Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide, *Journal of Physical Chemistry*, 91(12), 3328-3333.

Mattox, D. M., 1998, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, *Noyes Publication*, New Jersey.

Mechiakh, R., Ben Sedrine, N. and Chtourou, R., 2011, Sol-Gel Synthesis, Characterization and Optical Properties of Mercury-doped TiO_2 Thin Films Deposited on ITO Glass Substrates, *Applied Surface Science*, 257, 9103-9109.

Mechiakh, R., Gheriani, R. and Chtourou, R., 2012, Preparation of Nanocrystalline Titanium dioxide (TiO_2) Thin Films by the Sol-Gel Dip Coating Method, *Journal of Nano Resarch*, 16, 105-111.

Moon, W.S., Whoo, S.I. and Park, S.B., 2000, Preparation and Characterization of Lead Zirconate Titanete Thin Films by Liquid Source Misted Chemical Deposition, *Thin Solid Films*, 359, 77-81.

Miki, T., Nishizawa, K., Suzuki , K. and Kato, K., 2004, Preparation of Nanoporous TiO_2 Film with Large Surface Area using Aqueous Sol with Trehalose, *Key Engineering Materials*, 269, 87-90.

Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M. and Kundahl, G., 2004, The Handbook of Nanotechnology: Business, Policy, and Intellectual Property Law, *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey.

Mo, S. D. and Ching, W.Y., 1995, Electronic and Optical Properties of Three Phases of Tİtanium dioxide; Rutile, Anatase, *Physical Review B*, 51, 23-32.

Nair, J.P., Jayakrishnan, R., Chaure, N.B. and Pandey, R.K., 1998, Letter to the Editor: In situ Sb-doped CdTe Films, *Semiconductor Science and Technology*, 13, 340-344.

Natarajan, C., Fukunaga, N. and Nogami, G., 1998, Titanium dioxide Thin Film Deposited by Spray Pyrolysis of Aqueous Solution, *Thin Solid Films*, 322, 6 - 8.

O'regan, B. and Graetzel, M., 1991, A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell based on Dye Sensitized Colloidal TiO_2 Films, *Nature*, 353, 737-739.

Oh, Y. C., Li, X., Cubbage, J. W. and Jenks, W. S., 2004, Mechanisms of Catalyst Action in the TiO_2-mediated Photocatalytic Degradation and cis-trans Isomerization of Maleic and Fumaric Acid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 105-114.

Ohya, T., Nakayama, A., Shibata, Y., Ban, T., Ohya, Y. and Takahashi, Y., 2003, Preparation and Characterization of Titania Thin Films from Aqueous Solutions, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 799-802.

Özbey, E. P., 2004, Sol-gel Yöntemiyle Hazırlanan SiO_2-TiO_2 Esaslı Yansıtmayıcı Kaplamalar, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

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

Öztürk, H. Y., 2010, Co katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.

Öztürk, S., 2011, TiO_2 İnce Filmlerin Üretilmesi ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Pankove I. J., 1971, Optical Processes in Semiconductors, *Prentice-Hall, Inc*. New Jersey.

Park, H.S., Kim, D.H., Kim, S.J. and Lee, K.S., 2006, The Photocatalytic Activity of % 2.5 wt Cu-doped TiO_2 Nano Powders Synthesized by Mechanical Alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 415, 51-55.

Paunovic, P., Popovski, O., Fidancevska, E., Ranguelov, B., Gogovska, D.S., Dimitrov, A.T. and Jordanov, S.H., 2010, Co-Magneli Phases Electrocatalysts for Hydrogen/Oxygen Evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 10073-10080.

Rao, C. N. R., Müller, A. and Cheetham, A. K., 2004, The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, vol.2, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA*, Weinheim.

Reddy, N.K. and Reddy, K.T.R., 2006, Optical Behaviour of Sprayed Tin Sulphide Thin Films, *Materials Research Bulletin*, 41, 414-422.

Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K., 1998, Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO_2 Surfaces, *Langmuir*, 14, 5918-5920.

Sberveglieri, G., Comini, E., Faglia, G., Atashbar, M. Z. and Wlodarski, W., 2000, Titanium dioxide Thin Films Prepared for Alcohol Microsensor Applications, *Sensors and Actuators B*, 66, 139-141.

Seeger K., 2004, Semiconductor Physics, 9th Edition, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, New York, 350-355.

Sonawane, R. S., Hegde, S. G. and Dongare, M. K., 2002, Preparation of Titanium (IV) Oxide Thin Film Photocatalyst by Sol-Gel Dip Coating, *Materials Chemistry and Physics*, 77, 744-750.

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

Sönmezoğlu, S., Arslan, A., Serin, T. ve Serin, N., 2011, The Effects of Film Thickness on the Optical Properties of TiO_2-SnO_2 Compound Thin Films, *Physica Scripta*, 84, 065602-065608.

Sönmezoğlu, S. ve Ateş Sönmezoğlu, Ö., 2011, Optical and Dielectric Properties of Double Helix DNA Thin Films, *Materials Science and Engineering C*, 31, 1619-1624.

Subramanian, M., Vijayalakshmi, S., Venkataraj, S. and Jayavel, R., 2008, Effect of Cobalt Doping on the Structural and Optical Properties of TiO_2 Films Prepared by Sol-Gel Process, *Thin Solid Films*, 516, 3776-3782.

Suciu, R. C., İntrea, E., Silipas, T. D., Drave, S., Rosu, M. C., Popescu,V., Popescu, G. and Nascu, H I., 2009, TiO_2 Thin Film Prepared by Sol-gel Method, *Journal Physics: Conference Serie*s, 182, 012080.

Swanepoel, R., 1983, Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16, 1214-1222.

Şam, E. D., Ürgen, M. ve Tepehan, F. Z., 2007, TiO_2 Fotokatalistleri, *İTÜ Dergisi*, Cilt:6, Sayı:5-6, 81-92, İstanbul.

Şan, N., 1997, Heterojen Fotokatalitik Degradasyon; Aromatik Kirleticilerin Sulu TiO2 Süspansiyonlarında Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Takagi, H., Fujishiro, Y. and Awano M., 2001, Preparation and Characterization of the Sb-doped TiO_2 Photocatalysts, *Journal of Materials Science*, 36, 949-955.

Takeshita, N., Terakura, C., Ueda, H., Takagi, H. and Tokura, Y., 2005, Critical Behaviour of Bipolaronic Transition in Magneli Phase Ti_nO_{2n-1} (n=4 and 5) under Hydrostatic Pressure. *Joint 20th AIRAPT–43th EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology*, June 27 – July 1, Karlsruhe-Germany.

Tang, H., Berger, H., Schmid, P. E. and Levy, F., 1993, Photoluminescence in TiO_2 Anatase Single Crystals, *Solid State Communications*, 87, 847-850.

Tığılı, S., 2000, ZrO_2 - TiO_2 İnce Filmlerinin Oluşturulması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Tsumura, T., Hattori, Y., Kaneko, K., Hirose, Y., Inagaki, M. and Toyoda, M., 2004, Formation of the Ti_4O_7 Phase Through Interaction Between Coated Carbon and TiO_2, *Desalination*, 169, 269-275.

Türhan, İ., 2000, TiO_2 ve Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Turton, R., 2005, Katıların Fiziği, (Çev.Prof. Dr. Yahya Kemal YOĞURTÇU), *Aktif Yayınevi*.

Uhlmann, D. R. and Kreidl, N. J., 1984, Glass: Science and Technology, *Academic Pres Inc.*, New York.

Uldrich, J. and Newberry, D., 2005, Nanoteknoloji, Alıcı T.(çeviri editörü), *Ledo Yayınları,* İstanbul.

Vossen, J. V. and Kerner, W., 1991, Thin Film Processes II, *Academic Press*, Boston.

Vydianathan, K., Nuesca, G., Peterson, G., Eisenbraun, E. T. and Kaloyeros, A. E., 2001, Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Titanium Oxide for Microelectronics Applications, *Journal of Material Research*, 16, 1838-1849.

Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. and Watanabe, T., 1997, Light-Induced Amphiphilic Surfaces, *Nature*, 388, 431-432.

Wang, R., Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K., 1999, Studies of Surface Wettability Conversion on TiO_2 Single-Crystal Surfaces, *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 2188-2194.

Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A. and Hashimoto, K., 1999, Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass, *Thin Solid Films*, 351(1-2), 260-263.

Wauthoz, P., Ruwet, M., Machej, T. and Grange P., 1999, Influence of the Preparation Method on the $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$ Catalysts in Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia, *Applied Catalysis*, 69, 149-167.

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

Wright, J.D. and Sommerdijk Nico, A.J.M., 2003, Sol-gel Materials Chemistry and Applications, Advanced Chemistry Texts Volume 4, *Taylor & Francis Book Ltd*, London.

Yakuphanoğlu, F., Çukurovalı, A. ve Yılmaz, İ., 2004, Single-oscillator Model and Determination of Optical Constants of Some Optical Thin Film Materials, *Physica B*, 353, 210-216.

Yalçın, H., 2005, Malzeme Analiz Teknikleri Ders Notları, *Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı*, Sivas.

Yu, J., Zhao, X. and Zhao, Q., 2001, Photocatalytic Activity of Nanometer TiO_2 Thin Films Prepared by the Sol-gel Method, *Materials Chemistry and Physics*, 69, 25-29.

Zhang, W., Zhang, T., Yin W. and Cao G., 2007, Relationship Between Photocatalytic Activity and Structure of TiO_2 Thin Film, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 20, 95-98.

Zhao, J., Wang, X., Chen, R. and Li, L., 2005, Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation, *Solid State Communications*, 134(10), 705-710.

Zhang, L., Li, L., Mou, Z. ve Li, X., 2012, Study on Microstructure and Catalytic Performance of B, C, N co-doped TiO2, *Procedia Engineering*, 27, 552-556.

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

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmed KOÇ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Tokat 07/07/1984
Telefon : 0 530 283 2895
Faks : ----
e-mail : mehmedkoc@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Endüstri Meslek Lisesi, Tokat	2001
Ön Lisans	:	Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas	2007
Lisans	:	Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat	2010
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Konya	---

UZMANLIK ALANI

- İnorganik ince filmlerin sentezi
- Güneş pillerinin üretimi ve karakterizasyonlarının incelenmesi
- Mikroişlemci ve mikrodenetleyici devre tasarımı
- Elektronik devre tasarımı

YABANCI DİLLER

Dil	Okuma	Yazma	Konuşma
İngilizce	3	3	3

YAYINLAR

A. Bildiriler

A.1. Uluslararası kongre, sempozyum, panel, çalıştay gibi bilimsel, sanatsal toplantılarda poster olarak sunulan ve özet metin olarak yayımlanan bildiri

1. **Mehmed Koç,** Seçkin Akın, Tuğba Ayşe Termeli, Banu Erdoğan, Evren Turan and Savaş Sönmezoğlu, "*The Influence of Aluminium, Copper and Antimony Doping on Structural Properties of TiO_2 Nanoparticles Thin Films*", **Turkish Physical Society 28 th International Physics Congress,** 06- 09 Eylül 2011, Bodrum (Muğla)-Türkiye. (Poster)

2. Seçkin Akın, Tuğba Ayşe Termeli, Banu Erdoğan, **Mehmed Koç**, Evren Turan and S. Sönmezoğlu, "*The Influence of Antimony Doping on Optical Properties of TiO_2 Nanoparticles Thin Films*", **Turkish Physical Society 28 th International Physics Congress**, 06-09 Eylül 2011, Bodrum (Muğla)-Türkiye. (Poster)

3. Tuğba Ayşe Termeli, Banu Erdoğan, **Mehmed Koç**, Seçkin Akın, İskender Askeroğlu, Evren Turan and Savaş Sönmezoğlu, "*Optical Characterizations of Aliminium Doped TiO_2 Nanoparticles Thin Films Obtained by Sol-Gel Dip Coating*", **Turkish Physical Society 28 th International Physics Congress,** 06-09 Eylül 2011, Bodrum (Muğla)-Türkiye. (Poster)

4. Banu Erdoğan, **Mehmed Koç**, Seçkin Akın, Tuğba Ayşe Termeli, İskender Askeroğlu, Evren Turan and Savaş Sönmezoğlu, "*The Determination of Optical Constants of Pure and Copper Doped TiO_2 Nanoparticles Thin Films*", **Turkish Physical Society 28 th International Physics Congress,** 06-09 Eylül 2011, Bodrum (Muğla)-Türkiye. (Poster)

B. Sonuçlandırılmış/Devam Eden Araştırma Projeleri *

B.1. Ulusal kuruluşlarca desteklenen projede görev almak

1. "*Karaman İlinde Güneş Enerjisinden Elektrik Üretimi Veriminin Araştırılması*" Mevlana Kalkınma Ajansı Doğrudan Faaliyet Desteği Projesi, MEVKA-DFD–07, **Proje Asistanı**, (Eylül 2011 – Halen devam ediyor).

2. "*Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Alüminyum, Antimon ve Bakır Katkılı Nano Tanecikli TiO_2 İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi*." Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No:23-M-11, **Araştırmacı,** (Haziran 2011 – Haziran 2012).

C. Lisansüstü düzeydeki almış olduğu dersler

Akademik Yıl	Dönem	Dersin Adı	Haftalık Saati	Not
2010-2011	Güz	İleri Kuantum Mekaniği I	3	77
		Yarı İletken Malzemeler ve Devre Elm. Krk. I	3	93
		Katıhal Elektroniğine Giriş I	3	82
		İnce Film Güneş Pili Üretimi ve Teknolojisi	3	95
	İlkbahar	İleri Kuantum Mekaniği II	3	80
		Yarı İletken Malzemeler ve Devre Elm. Krk. II	3	88
		Katıhal Elektroniğine Giriş II	3	95
		Klasik Mekanik	3	72