

**T.C.**  
**SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**RENKLENDİRİLMİŞ ORGANİK-TiO<sub>2</sub> İLE KAPLANMIŞ**  
**CAMLARIN YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL**  
**ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Engin Ebru GÖKGÖZ**

**Danışman : Yrd. Doç. Dr. Nalan ÇİÇEK BEZİR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**  
**ISPARTA 2010**

## TEZ ONAYI

Engin Ebru GÖKGÖZ tarafından hazırlanan “Renklendirilmiş Organik-TiO<sub>2</sub> İle Kaplanmış Camların Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nalan ÇİÇEK BEZİR  
(Süleyman Demirel Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı)

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Refik KAYALI  
(Niğde Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı)

Prof. Dr. Nuri ÖZEK  
(Süleyman Demirel Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı)

**Prof. Dr. Mustafa KUŞCU**  
**Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1.GİRİŞ .....	1
1.1. Yarıiletkenler .....	1
1.2. Yarıiletken İnce Filmler .....	8
1.3. Yarı İletkende Fotonun Soğurulması .....	9
1.4. Yarı İletkenlerde Bant Geçişleri.....	11
1.5. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik .....	12
1.6. Titanyumdioksit .....	14
1.7. İnce Film Elde Etme Yöntemleri .....	20
1.8. Sol-Jel Yöntemi.....	21
1.9. Reaktif Boyar Maddeler.....	29
1.9.1.Azo boyar maddenin yapısal özellikleri.....	30
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	41
3.1 Alt Tabanların Hazırlanması .....	41
3.2 Daldırma Kaplama Yöntemi .....	42
3.3. Etüv .....	42
3.4. Çözeltilerin Hazırlanması.....	43
3.5. İnce Filmlerin Oluşturulması .....	44
3.6. Karakterizasyon İşlemlerinde Kullanılan Teknikler .....	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	54
4.1. İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri .....	54
4.2 İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri.....	62
4.3 SEM Analizleri .....	65

4.4 İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	67
5. SONUÇ.....	69
KAYNAKLAR.....	71

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, bilgi ve tecrübesi ile yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Nalan IEK BEZİR başta olmak üzere, laboratuvarında çalışmama izin veren sevgili hocam Doç. Dr. Fatma KARİPÇİN, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN ve saygı değer hocam Prof. Dr. Refik KAYALI' ya teőekkürlerimi sunarım.

1825-YL-09 No' lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan maddi ve manevi her yönden destek olan sevgili aileme, tez yazımında bana yardımcı olan ablam Evrim GÖKGÖZ, canım arkadaşım Işıl KALAYCI ve çalışmalarım boyunca manevi desteğini esirgemeyen fizik bölümü mezunu olan nişanlım Adem SAVRAN'a sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Engin Ebru GÖKGÖZ

ISPARTA, 2010

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkanın enerji bant yapısı.....	4
Şekil 1.2. Bir yarıiletkenin enerji bant iyagramı.....	5
Şekil 1.3. n-tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı.....	7
Şekil 1.4. p-tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı.....	8
Şekil 1.5. Temel MOS yapısı.....	9
Şekil 1.6. TiO <sub>2</sub> in anataz ve rutil yapısı.....	18
Şekil 1.7. Döndürme yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları.....	29
Şekil 3.1. Cam alt tabanların temizleme işlemi .....	42
Şekil 3.2. Titanyum solünün hazırlanması .....	44
Şekli 3.3. Daldırma yöntemi ile film oluşturma işleminin aşamaları.....	46
Şekil 3.4. XRD cihazı.....	47
Şekil 3.5. Laue yöntemi için deneysel düzenek.....	48
Şekil 3.6. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek.....	49
Şekil 3.7. UV sistemi.....	51
Şekil 3.8. Sem sistemi.....	52
Şekil 3.9. Dört nokta ölçüm tekniği.....	53
Şekil 4.1. TiO <sub>2</sub> ince filminin UV görünür bölgesinde a) $(\alpha h\nu)^2$ hv,b)soğurma,c)geçirme (%) grafikleri.....	56
Şekil 4.2. Tan ince filminin UV görünür bölgesinde a) $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ , b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri.....	57
Şekil 4.3. Titan-Tan ince filminin UV görünür bölgesinde a) $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri.....	58
Şekil 4.4. Titan-Tan (1:3) ince filminin UV görünür bölgesinde .a) $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ , b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri.....	59
Şekil 4.5. Titan-Tan (1:1) ince filminin UV görünür bölgesinde a) $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ , b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri .....	60
Şekil 4.6. Titan-Tan (3:1) ince filminin UV görünür bölgesinde a) $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ , b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri.....	61

Şekil 4.7. (a)Titan, (b)Tan, (c)Titan+Tan, (d) Titan+Tan(1:3), e) Titan+Tan(4:4), f) Titan+Tan(3:1),ince filminin geçirme (%)–dalga boyu grafiği.....	63
Şekil 4.8 Cam üzerine hazırlanmış 500C ısı işlem görmüş katmanlı a)TiO b)Ti-Tan(1:1) c) Ti-Tan(3:1), d) Ti-Tan(1:3), e) Ti-Tan(0:3) ince filmlerin XRD grafiği.....	67
Şekil 4.9 (a)Titan, (b)Tan, (c)Titan+Tan, (d) Titan+Tan(1:3), (e)Titan+Tan(1:1) (f) Titan+Tan(3:1) ince filminin sem görüntüleri.....	69
Şekil 4.10 TiO <sub>2</sub> filmlerin tetrabutylorthotitanate farklı molar oranlarının log $\sigma$ (1000/T) plot grafiği (a) 1:1, (b)1:3, (c)3:1, (d)1:0.....	71

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Periyodik tablo.....	2
Çizelge 1.2. Bileşik yarıiletkenler.....	3
Çizelge 1.3. Anataz ve rutil TiO <sub>2</sub> in kimyasal özellikleri.....	18
Çizelge 1.4. Anataz ve rutil TiO <sub>2</sub> de bant aralıkları.....	19
Çizelge 3.1. TiO <sub>2</sub> ince filmlerinin oluşturulmasında kullanılan çözeltilerin miktarı.....	45
Çizelge 4.1. TiO <sub>2</sub> için hesaplanan optik bant aralıkları.....	64
Çizelge 4.2. TiO <sub>2</sub> filmlerin XRD kırınım desenlerinde elde edilen veriler.....	65



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>TiCl<sub>4</sub></b>	Titanium tetrachloride
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Titanyum Dioksit
<b>OH</b>	Hidroksil radikali
<b>O<sub>2</sub></b>	Oksijen
<b>eV</b>	Elektron Volt
<b>λ</b>	Dalgaboyu
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy
<b>CVD</b>	Kimyasal Buhar Metodu
<b>K<sup>0</sup></b>	Kelvin
<b>RS</b>	Geri Akışlı Soller
<b>Nm</b>	Nanometre
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Silisyum Dioksit
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Niyobyum Oksit
<b>XPS</b>	X-Ray Foto Elektron Spektroskopisi
<b>[TIP,Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]</b>	Tetraizopropil Ortoitanat
<b>Ti (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub></b>	Tetraetil Orthotitanate
<b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	Demir Nitrat
<b>SE</b>	Spektroelipsometri

<b>M</b>	Molar
<b>C<sub>6</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti</b>	Titanyum(IV)n-butoksit
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	Asetik Asit
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	Etanol
<b>APTES</b>	(3-aminopropil)-trietoksisilan
<b>OTS</b>	Oktadesiltriklorosilan
<b>InP</b>	İndiyum Fosfat
<b>E<sub>g</sub></b>	Bant Aralığı Enerjisi
<b>σ</b>	Öziletkenlik
<b>ρ</b>	Özdirenç
<b>GaAs</b>	Galyum Arsenik
<b>BMGP</b>	Boyar Maddeli Güneş Pili
<b>A</b>	Malzemenin Kesit Alanı
<b>TEOS</b>	Tetraethoxysilane
<b>OCH<sub>3</sub></b>	Metoksil
<b>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub></b>	Etoksil
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH</b>	Propanol
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH</b>	Butanol
<b>U</b>	Taşıyıcı Hızı
<b>NaOH</b>	Sodyum Hidroksil
<b>C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub></b>	Dietanolamin
<b>L</b>	İletkenin Uzunluğu

# 1.GİRİŞ

## 1.1. Yarıiletkenler

Metaller için geliştirilen serbest elektron modeli pek çok özellikleri açıklamadaki yararları yanında metallerle, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farklılıkları, metallerdeki iletim elektronları ile atomların değerlik elektronları arasındaki ilişkiyi, Hall katsayısının pozitif değerleri alabilmesi gibi bazı olayları açıklamada yetersiz kalmıştır. Bunun için daha ayrıntılı bir modelin geliştirilmesine gerek duyulmuş ve bant teorisi ile açıklanmaya çalışılmıştır (Güngör, 2005).

Katılarda enerji bantları arasındaki fiziksel işlemler kuantum teorisiyle açıklanabilmektedir. Elektronların dalga fonksiyonu, katının yapısına bağlı olup, atomların yan yana gelmesiyle, üst üste binme ilkesine göre oluşur. Elektronlar için Schrödinger dalga denkleminin periyodik olarak değişen potansiyel altındaki çözümü, elektronların sadece izin verilen bölgelerde bulunabileceğini gösterir. Pauli Dışlama İlkesi'nin bir uygulaması olarak birbirine yeterince yakın olan atomların enerji seviyeleri birbirlerinden yasak enerji aralığı oluşturacak şekilde bölünürler ve elektronların izinli seviyeleri birbirlerinden yasak enerji aralığı oluşacak şekilde ayrılırlar. Birbirinden  $E_g$  enerji aralığıyla ayrılan elektronların bulunduğu en düşük ve en yüksek enerji seviyeleri, katının elektronik ve optik özelliklerini belirler. Materyal, eğer bantlar kısmen elektronlarla dolu ise iletken; bant aralığı bağıl olarak dar, bağlanma bandı dolu ve iletkenlik bandı boş ise yarı iletken; bağlanma bandı dolu, iletkenlik bandı boş fakat bant aralığı geniş ise yalıtkan olarak tanımlanır (Aksoy, 2005).

Malzemeler elektrik iletimlerine göre üç grupta incelenir, yalıtkanlar özdirençleri çok yüksek ( $10^{12} \Omega\text{-cm}$ ), metaller özdirençleri çok düşük ( $10^{-6} \Omega\text{-cm}$ ) ve yarıiletkenler özdirençleri ( $10^6\text{-}10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ) metallerle yalıtkanlar arasındadır. Yarıiletkenlerin özdirençleri sıcaklık, optiksel uyarılma ve içerisine yerleştirilen katkı maddesi ile büyük ölçüde değiştirilebilir. Elektriksel özelliklerindeki bu çeşitlilik ve değişim elektronik aygıt tasarlanmasında yarıiletkenleri önemli kılmaktadır.

Çizelge 1.1. Periyodik tablo

elementlerin periyodik tablosu

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac**	104 Unq	105 Unp	106 Uns												

d geçiş elementleri

f geçiş elementleri

\* Lanthanides

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

\*\* Actinides

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Çizelge 1.1. de kırmızı daire içinde değişik gruplara karşılık gelen yarı iletken materyaller verilmektedir. Bu materyaller içinde Si (Silisyum) transistörler, doğrultucular ve entegre devreler gibi ayrı iletken aygıtların çoğunda kullanılır (Sarı, 2008).

Çizelge 1.2. Bileşik yarıiletkenler (Sarı, 2008)

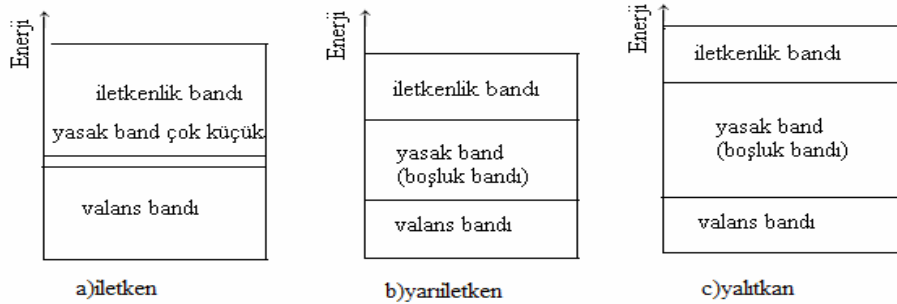
		III B	IV C	V N	VI O	VII F
I Al	II Si	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

III-V Bileşik yarıiletkenler  
(GaAs, GaAlAs, InP)

II-VI Bileşik yarıiletkenler  
ZnS, CdS

Bileşik yarıiletkenler ise, genellikle ışığın soğurulmasını ve yayınımını gerektiren aygıtlarda kullanılırlar. Örneğin, yarıiletken ışık yayıcılar çoğunlukla; InP, GaAs, GaP gibi ikili bileşiklerden ve GaAsP gibi üçlü bileşiklerden yapılırlar (Sarı, 2008).

Metallerin, yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı, en iyi katıların band teorisi ile açıklanabilmektedir. Elektronlar en düşük enerjilerden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldururlar fakat bir katıda atomların dalga özelliklerinden dolayı bazı enerji seviyeleri yasaklanmıştır.  $T = 0 \text{ }^\circ\text{K}$  de tam doldurulan seviyeye valans bandı denir. Valans bandındaki elektronlar iletme katılmazlar. Valans bandının üstündeki ilk boş seviyeye iletim bandı denir. İletkenlerden farklı olarak, yarıiletkenler ve yalıtkanlarda iletim ve valans elektronlarının arasında yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Yarıiletkenlerin tipik yasak enerji aralığı 1 eV civarındayken, yalıtkanların sahip olduğu yasak enerji aralığı elektronun ısı enerjisinden çok büyüktür. Yasak enerji aralığı yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Farklı yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı 0.1 eV' dan 5 eV' a kadar değişebilir.

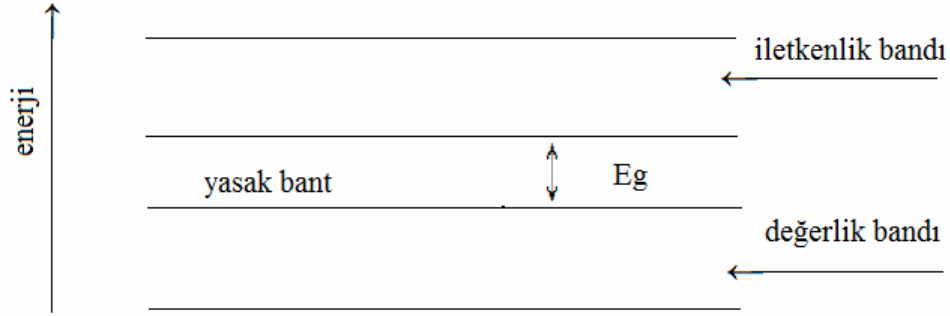


Şekil 1.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkanın enerji bant yapısı

Şekil 1.1. (a) da görüldüğü gibi iletkende yasak band (boşluk band) arası oldukça küçüktür. (b) ve (c) de ise boşluk bandı oldukça geniştir.

Herhangi bir atomun valans bandındaki elektronların yörüngesinden koparak iletim bandına geçmesi için, bu iki band arasındaki yasak bandı geçmesi gerekir. Yarıiletkenlerde değerlik bandındaki elektronlar ısı, ışık, gerilim gibi uyarılmalarla

iletkenlik bandına geçmektedirler. Elektronun geçişi ile değerlik bandında, elektron boşluğu meydana gelir. Bir dış elektrik ya da manyetik alan uygulandığında, bu boşluklar pozitif yük gibi davranırlar. Bir yarıiletkende elektrik akımı, iletkenlik bandındaki elektronların hareketi ve değerlik bandındaki boşlukların hareketlerinin toplamı olarak kabul edilmektedir.



Şekil 1.2. Bir yarıiletkenin enerji-bant diyagramı (Menşur,2002)

Safılık derecesi yüksek bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında iletkenlik bandı tamamen boş olup, değerlik bandından  $E_g$  kadar bir enerji ile ayrılmıştır (Şekil 1.2). Yarıiletkenlerde enerji bant aralığı  $1.0 \leq E_g \leq 3.5$  arasındadır.

### 1.1.1. Yarıiletkenlerin sınıflandırılması

XIX. Yy. sonlarında başlayıp XX. YY'ın başlarına kadar sürdürülen bilimsel çalışmalar sonucu bulunan yarı iletkenler; elektronik sanayisinin oluşup hızla gelişmesini sağlamıştır.

1880'li yıllarda Curie kardeşlerin kristaller üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucu; belli bir basınç altında kristaller üzerinde bir gerilim oluştuğu saptanmıştır. Bu çalışmaların ışığı altında enerji dönüşümleri konusunda önemli adımlar atılmıştır. 1900'lü yıllarda bir selenyumun iletkenle birleştiği noktadan tek yönlü akımın geçtiği anlaşılmıştır. Daha sonraki yıllarda bu buluşlar geliştirilerek; 1930 yılında germanyum diyot, 1948 yılında ise ilk transistör üretilmiştir. Transistör deyimi, transfer ve rezistör kelimelerinin birleştirilmesinden meydana gelmiştir. Transistör,

akımı kontrol edebilen elektronik devre elemanı olması nedeniyle çok önemli bir malzemedir.

Yarıiletkenler; Saf (katkısız) Yarıiletkenler, Katkılı Yarıiletkenler, Organik Yarıiletkenler ve İnorganik Yarıiletkenler olmak üzere dörde ayrılır.

Saf(Katkısız) Yarıiletkenler; Saf yarıiletkenlerde mutlak sıfırda yük taşıyıcıları yoktur ve yalıtandırılar. İletim bandı boş, değerlik bandı tamamıyla doludur. Sıcaklık artışı ile değerlik bandındaki elektronların iletim bandına geçişi ile yük taşıyıcıları oluşur. İletim bandındaki elektronlar ile değerlik bandındaki deşik yoğunlukları birbirine eşittir.

Aşağıdaki liste periyodik cetvelin grup elementlerinin bu özellikte olduğunu gösterir.

<u>Element</u>	<u><math>E_g</math></u>	<u>Özellik</u>
C (Elmas)	7eV	yalıtkan
Si	1,1 eV	yarı iletken
Ga	0,7 eV	yarı iletken
Sn (griyalay)	Çok düşük	yarı iletken
Kurşun		iletken

Bu grupta yalıtkanlık özelliğinden, yarı iletkenlik özelliği aracılığıyla metalik özelliğe geçiş mevcuttur.

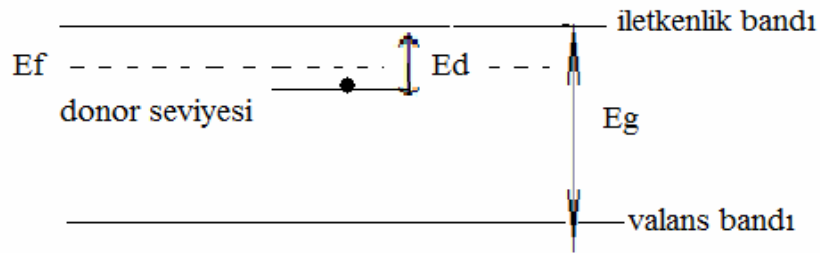
Katkısız yarı iletkenlerin diğer bir özelliği akımın iki tür taşıyıcı tarafından sağlanmasıdır. Taşıyıcılardan biri iletkenlik bandındaki elektronlarıdır. Fakat iletkenlik bandındaki her elektron için değerli bandından bir elektron açığı olur. Değerlik bandında böyle boş bir nokta deşik (hole) olarak adlandırılır.

Katkılı Yarı İletkenler; İletkenliği katılarla sağlanan yarıiletkenlere denir. Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri safsızlık atomlarının konsantrasyonuna ve

katkı atomlarına bağlıdır. Katkılı yarı iletkenler elektronların ve boşlukların sayısına göre sınıflandırılırlar.

a.) n-tipi yarıiletkenler;

Silisyum ve germanyum periyodik cetvelin IVA grubunda yer alan elementer yarı iletkenlerdir ve atom başına dört değerlik elektronları vardır. Periyodik cetvelin 5A grubu beş değerlik elektronlu elementlerinden biri (N, P, As, Sb, Bi) bu yarıiletken malzemelere katıldığında komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında bağ yapamayan bir elektron atoma zayıfça bağlı kalır. Bu atomlar yasak enerji aralığında iletim bandının altında bir enerji seviyesi meydana getirirler. Bu oluşan enerji seviyesindeki elektronlar çok küçük bir enerjiyle uyarıldıklarında iletim bandına geçerler. Yani iletim bandında serbest elektronlar meydana gelirken değerlik bandında serbest deşikler meydana gelmez. Bu yüzden iletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki deşik yoğunluğundan daha fazladır. Bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler denir. N-tipi yarı iletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar azınlık taşıyıcıları ise deşiklerdir.



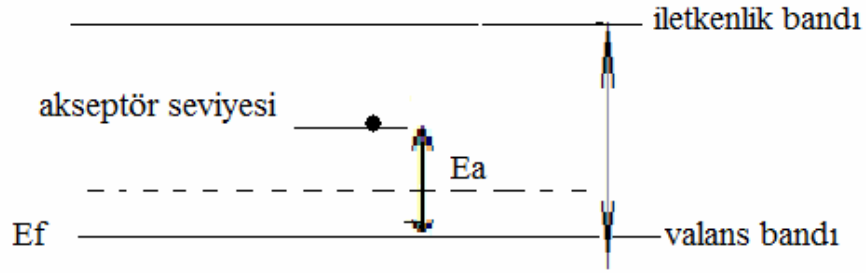
Şekil 1.3. n-tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı(Yoğurtçu, 2005)

Şekil 1.3. de görüldüğü gibi; Donor (negatif yüklü taşıyıcıların seviyesinin arttırmak için verici) seviyesi  $E_d$  iletimlik bandının altındadır, burada  $E_d \ll E_g$ .  $T=0$  K de Fermi Enerjisi iletimlik bant kenarı ile donor seviyesinin arasındadır, yaklaşık 20-30 meV kadar iletimlik bandının altındadır (Yoğurtçu, 2005).



b.) p-tipi yarıiletkenler;

IV A grubu elementi olan silisyum ve germanyum elementine III A grubu elementlerinden biri (B, Al, Ga, In, Tl) katkılanırlırsa komsu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında Si ya da Ge elementinin bir elektronu bağ yapamayacaktır. Bu da atoma bağlı bir deşik olarak kabul edilir. Bu deşikler değerlik bandının hemen üstünde bir enerji seviyesi oluştururlar. Değerlik bandında ki uyarılmış elektronlar bu enerji seviyesindeki deşiklere yerleşirler. Böylece değerlik bandında serbest deşikler meydana gelirken iletim bandında serbest elektron meydana gelmez. Yani değerlik bandındaki deşik yoğunluğu iletim bandındaki elektron yoğunluğundan fazla olur. Bu tip yarıiletkenlere ise p-tipi yarıiletkenler adı verilir. P tipi yarı iletkenlerde ise çoğunluk taşıyıcıları deşikler azınlık taşıyıcıları ise elektronlardır.



şekil 1.4. p tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı (Yoğurtçu, 2005)

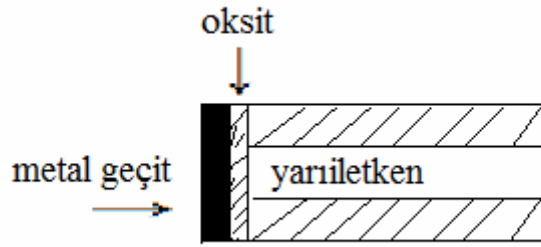
Donor seviyesi  $E_a$  valans bandının üzerindedir, burada  $E_a \ll E_g^*$   $T=0$  K de Fermi enerjisi iletkenlik bant kenarı ile akseptör (pozitif olarak yüklü taşıyıcıların sayısını arttırmak için alıcı) seviyesinin arasındadır (Yoğurtçu, 2005).

Organik Yarı iletkenler; karbon ve hidrojen atomlarından meydana geldikleri için organik yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Organik yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla üstel bir artış göstermektedir. İletkenlik mekanizmaları yarıiletkenlerinkine benzerdir. En çok bilinen organik yarıiletken antrasen (anthracene) ( $C_6H_4$ :  $(CH)_2:C_6H_2$ ) dir (Wilson J., and Hawkes J.,F.,B).

İnorganik yarıiletken malzemelere örnek olarak silisyum (Si), germanyum (Ge) ve galyum arsenik (GaAs) verilebilir. Bunlar aynı zamanda katkısız, katkılı ve bileşik yarıiletkenler sınıfındaki bazı yarıiletkenleri de kapsar. Bu tür malzemelerin başlıcaları, bileşik yarıiletkenler, alaşım yarıiletkenler, oksit yarıiletkenler ve kompleks yarıiletkenler olarak da sınıflandırılır (Wilson J., and Hawkes J.,F.,B.).

Metal-oksit yarıiletken (MOS) metal bir elektrot, yarıiletken bir alt tabakadan ince bir yalıtkan malzeme tabakasıyla ayrı tutulmaktadır. En genel MOS cihazlarda alt tabaka silisyumdur ve yalıtkan silisyum dioksittir.

Yarıiletkenin yüzeye yakın özelliklerini geçite uygulanan bir potansiyel ile değiştirmek mümkün olduğu için Şekil 1.5. te gösterilen yapı kullanışlıdır.



Şekil 1.5. Temel MOS yapısı (Hook and Hall, 1999)

## 1.2. Yarıiletken İnce Filmler

Yarıiletken ince filmler; alt tabaka olarak kullanılan katı malzeme üzerine, malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir: Bunlar; gaz halde katılama ve sıvı/çözelti halde katılama şeklindedir.

Burada üzerinde durulması gereken en önemli nokta, filmin küçük film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak ya da yapıştırılarak oluşturulan filmler kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklıdır. İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar.

İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. İnce filmlerin büyük yüzeye sahip olmalarına karşın hacim oranı onları küçük kalınlık ve mikro yapılarının oluşturulmasına sebep olduğundan bu filmler gaz soğurması, difüzyon olaylarına maruz bırakılabilir (Kundakçı, 2007).

### **1.3. Yarı İletkende Fotonun Soğurulması**

Foton-yarıiletken etkileşmesinde pek çok durum mümkündür. Örneğin fotonlar yarıiletken örgüsüyle etkileşip bunun sayesinde ısıya dönüşebilirler veya fotonlar akseptör veya donör kirlilik atomlarıyla ya da yarıiletken içindeki başka kusurlarla etkileşebilirler. Bununla birlikte temel foton etkileşmesi valans bandındaki elektron ile olmaktadır.

Bir yarıiletken üzerine ışık düşürüldüğü zaman gelen ışığın enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerjisine bağlı olarak foton soğurulabilir veya soğurulmadan geçebilir. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçükse ( $E=h\nu < E_g$ ) bu durumda foton soğurulmaz ve yarıiletken üzerine gelen bu foton için geçirgendir. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyükse ( $E=h\nu > E_g$ ), bu durumda foton bir valans elektronu ile etkileşir ve gelen fotonun enerjisini alarak iletkenlik bandına geçer. Valans bandı çok sayıda elektron, iletkenlik bandı da çok sayıda boş enerji seviyesi içerdiğinden dolayı  $h\nu > E_g$  olduğu zaman bu etkileşme oldukça yüksektir. Bu etkileşme sonunda iletkenlik bandında bir elektron valans bandında bir boşluk, yani bir elektron-boşluk çifti meydana gelir. Buda fazladan taşıyıcıların oluşumuna neden olmaktadır.

$I_0$  şiddetli ve  $\lambda$  dalga boyu bir ışık demeti  $l$  kalınlıklı bir numuneye gönderilir. Gelen ışığın şiddetinin, geçen ışığın şiddetine oranı fotonun dalga boyuna ve numunenin kalınlığına bağlıdır. Demet numuneden geçtiği için  $x$  mesafesindeki yüzeyden geçen demetin şiddeti,  $dx$  aralığında soğurma olasılığı ele alınarak hesaplanır. Bir foton  $x$  mesafesinden soğurma olmaksızın geçtiği için  $dx$  teki soğurma olasılığı sabittir. Böylece  $-dI(x)/dx$  şiddetinin türevi  $x$  de kalan şiddetle orantılıdır.

$$\frac{dI(x)}{dx} = -dI(x) \quad (1.1)$$

Bu eşitlikten

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (1.2)$$

ve  $l$  kalınlıklı numuneden geçen ışığın şiddeti;

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\alpha l} \quad (1.3)$$

dir. Bu denklemde  $\alpha$  katsayısı soğurma katsayısı olarak adlandırılır ve birimi  $\text{cm}^{-1}$  dir. Bu katsayı foton dalga boyu ile numuneye bağlı olarak değişir.  $\alpha$  nın dalga boyuna bağlı eğrisinde  $E_g$  den daha büyük enerjili fotonların soğurması ele alınır. Foton enerjisi ve dalga boyu arasındaki ilişki;

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.4)$$

dir. Eğer enerji eV biriminde ve  $\lambda$  dalga boyu ise;

$$E = \frac{1,24}{\lambda} \quad (1.5)$$

yazılır.

## 1.4. Yarı İletkenlerde Bant Geçişleri

Yarıiletkenlerde band geçişleri, valans bandından iletkenlik bandına elektronların geçiş durumlarına göre doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki gruba ayrılır. Yasak enerji aralığı ve band geçiş tiplerinin belirlenmesinde en iyi sonuçları veren yöntem optik soğurmadır.

### 1.4.1. Doğrudan bant geçişleri

Doğrudan band yapılı yarıiletkenlerde, iletkenlik band kenarının en alt noktası ile valans bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında  $k=0$  değerinde bulunmaktadır. Doğrudan band yapılı yarıiletkenlerde bir valans elektronu, enerjisi yasak enerji aralığının değerine eşit veya daha büyük olan bir fotonu ( $h\nu \geq E_g$ ) soğurması durumunda iletkenlik bandına geçer. Bu geçişte elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve  $k=0$ 'da momentum korunur. Ve

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \quad (1.6)$$

olur. Burada  $\hbar k_e$  ve  $\hbar k_h$  elektronların ve boşlukların kristal içerisindeki sahip oldukları kristal momentumlarıdır. Doğrudan geçişte frekansı  $\nu$  olan bir fotonun enerjisi,

$$h\nu = E_e - E_h \geq E_c - E_v \quad (1.7)$$

şeklinde verilir. Burada  $E_e$  ve  $E_h$  sırasıyla elektronların ve boşlukların iletkenlik ve valans bantları içerisinde herhangi bir konumdaki enerjileri,  $E_c$  ve  $E_v$  ise  $k=0$ 'da sırasıyla iletkenlik bandının alt ve valans bandının üst enerji seviyeleridir. Doğrudan band geçişlerde enerji korunmaktadır.

### 1.4.2. Dolaylı bant geçişleri

Eğer iletim bandı en düşük enerjiye  $k \neq 0$  ise bu yarıiletkenlere dolaylı bant aralıklı

denir. Örneğin; Si, Ge.

Bu durumda valans bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fononun soğurulması veya salınması gerekir. Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar k_q = 0 \quad (1.9)$$

şeklinde verilir (Kittel 1986). Burada  $k_q$  fononun dalga vektörü,  $k_c$  ise  $k$  uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Dolaylı geçişte fononun enerjisi,

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (1.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $h\nu_{fn}$  fononun enerjisi olup artı (+) işaretli durumda fonon salınmakta, eksi (-) işaretli durumda ise fonon soğurulmaktadır.

### 1.5. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik

Bir katının uçlarına gerilim uygulandığı zaman katı içerisindeki serbest parçacıklar elektriksel alana zıt yönde belli bir hızda hareket etmeye başlarlar. Hareket halindeki parçacıklar örgü atomları ya da kristal bozuklukları ile çarpışarak hareket yönlerini değiştirirler. Elektriksel kuvvet etkisiyle hareket eden  $q$  yüklü ve  $m$  kütleli bir parçacığın hareket denklemi (1.11) dir.

$$ma=qE \quad (1.11)$$

İvme hızın zamana göre türevi olarak yazılırsa

$$\frac{dv}{dt} = \frac{q}{m} E \quad (1.12)$$

şeklinde diferansiyel bir denklem elde edilir. Bu denklemin çözümü ile (1.13) eşitliği bulunur.

$$V = \frac{q}{m} Et + V_0 \quad (1.13)$$

$V_0$  parçacığın ilk hızıdır ve sıfır olara kabul edilebilir. Parçacığın  $t = 2\tau$  süre sonra bir çarpışma yaptığı varsayılırsa (1.14) denklemi

$$V = \frac{q}{m} E^2 \quad (1.14)$$

ifadesine dönüşür. İlk ve son hızın toplamının yarısı olarak tanımlanan ortalama hız (1.15) denklemiyle verilir ve ortalama hız parçacıkların sürüklenme hızıdır.

$$V_s = \frac{q}{m} E \tau \quad (1.15)$$

Belirli bir geometriye sahip malzemenin direnci (1.16) denklemiyle verilir.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1.16)$$

Burada  $\rho$  öz direnç,  $l$  malzeme uzunluğu ve  $A$  malzemenin kesit alanıdır. Direnç bağıntısı ohm yasasında yerine konulursa;

$$\frac{V}{l} = \frac{I}{A} \rho \quad (1.17)$$

denklemini elde edilir. Eşitliğin sol tarafı elektrik alanını, sağ tarafın kesirli kısmı ise akım yoğunluğunu gösterir ve (1.17) denklemi (1.18) şeklinde de ifade edilebilir.

$$E = J\rho \quad (1.18)$$

Özdirencin tersi iletkenliktir ve denklem (1.19) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$J=E\sigma \quad (1.19)$$

Akım yoğunluğu denklem (1.20) şeklinde de ifade edilebilir.

$$J=nqv_s \quad (1.20)$$

Sürüklenme hızı ifadesi bu denklemde yerine konulursa;

$$J= \frac{n}{mE} q^2\tau \quad (1.21)$$

denklemini bulunur. Burada bulunan ifade denklem (1.21) de yerine konulursa;

$$\sigma= \frac{n}{m} q^2\tau \quad (1.22)$$

denklemini elde edilir. Buradaki  $q\tau/m$  ifadesine mobilite denir ve  $\mu$  simgesi ile gösterilir. İletkenlik denklem (1.23) şeklinde bulunur.

$$\sigma=nq\mu \quad (1.23)$$

## 1.6. Titanyumdioksit

Titanyum, 1791'de Cornwall, İngiltere'de amatör jeolog ve papaz olan William Gregor tarafından bir mineralde keşfedildi. Manacan bölgesi yakınlarındaki akarsuda siyah kumlar buldu ve kumların mıknatısla etkilendiğine dikkat etti. Böylece ilmenitin içinde yeni bir elementin var olduğunu düşündü. Bunlardan bağımsız olarak Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth 1795'de Macaristan'da bir rutilde oksidi yeniden keşfetti. Klaproth oksidin yeni bir element içerdiğini buldu ve elemente *titanyum* ismini verdi (Greed et al., 1997).

Yer kabuğunda kütlece bollukta onuncu element olan titan (%0,58), klor karbon kükürt gibi çok bilinen elementlerin başında gelir. Yalnız yerkabuğunda çok dağılmış olduğundan işletilecek cevheri çok azdır. Başlıca cevherleri rutil( $TiO_2$ ), ilmenit



(FeTiO<sub>3</sub>) ve demir cevherleridir. Saf titan mevcut titanın klorla TiCl<sub>4</sub> e (Titanium tetrachloride) dönüştürülmesi ve uçucu olan bu maddenin saf magnezyumla indirgenmesiyle elde edilir. Karbon yüzdesi çok düşük ve hidrojen kırılması olmayan saf titan demirden çok daha sağlamdır. Buna ilave olarak erime noktası da yüksektir, yüzeyinde meydana gelen beyaz oksit ve nitrür tabakaları dolayısıyla korozyona karşı da dayanıklıdır. İşte bu üstünlükleri nedeniyle uzay aracı, uçak ve füze yapımında yeri doldurulamaz bir metaldir. Yüksek hız, titreşim ve yüksek ısının söz konusu olduğu araç kısımlarında, motor türbin kanatlarında ve benzeri aşırı yüklenen diğer araç bölümlerinde çok kullanılır. Kimyasal dayanıklılığı nedeniyle aşındırıcı kimyasal madde üreten fabrikalarda kullanılır. Titanyum oksit şu anda bilinen en beyaz boya maddesidir. Titanyum beyazı adı altında boya endüstrisinde geniş çapta kullanılır (Anonim, 2009 ; Sienko et al.,1976) .

Titan yakın zamana kadar demirin sertleştirilmesi ve sağlamlaştırılmasında kullanılmaktaydı.

Titanın en önemli yükseltgenme basamağı +4 en önemli bileşiği de titania denen dioksittir (TiO<sub>2</sub>). Bu bileşik çok inert olan bir kaplama maddesidir. Bundan dolayı pigment olarak boya endüstrisinde ve kozmetik endüstrisinde kullanılır. Kristal titandioksit oldukça kıymetli süs eşyası olarak kullanılır. Maddenin kırılma indisi  $\theta$  ve parlaklığı elmadan daha yüksektir ama sert olmadığından kolayca çizilir. TiO<sub>2</sub> klor akımında karbon ile indirgenirse oda sıcaklığında renksiz bir sıvı olan Titantetraklorürü verir. Madde nemden çabucak bozulduğundan sis yapmada kullanılır. Sisi meydana getiren madde belki de bir oksiklorür olan TiOCl<sub>2</sub> dür (Sienko et al.,1976).

Bir yüzyılı aşkın zamandan beri endüstrinin birçok kolunda kullanılan titanyum, metal halinde düşük yoğunluk, olağan üstü dayanım ve sertlik özelliği gösterir. Mineral biliminde bilinen 70'in üzerindeki mineraline karşın, ekonomik açıdan, önemli olanları Ti-oksitlerle sınırlıdır. Titanyum minerallerinin en önemli birincil yatakları bazik kayalar, ikincil yatakları ise kıyı kumları içinde yer alır (Gültekin vd.,1993) .

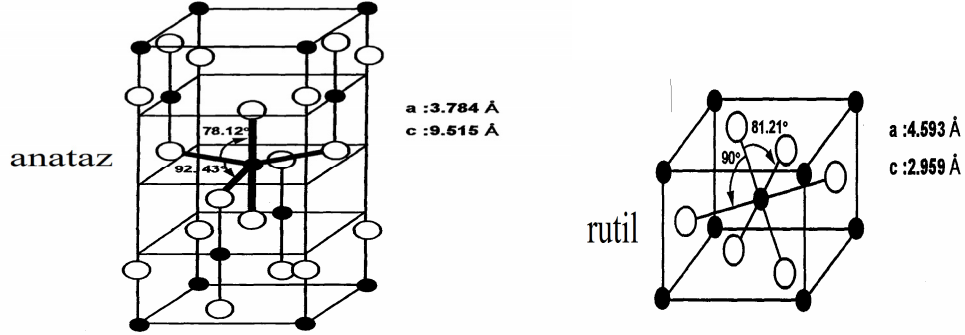
### 1.6.1. Titanyumdioksitin yapısal özellikleri

IV-VI grubu ikili bileşik yarıiletkenlerden birisi olan  $TiO_2$ , periyodik cetvelin IV. sütununda yer alan Titan atomu ile VI. sütunda yer alan Oksijen atomunun bir araya gelmesiyle oluşur.  $TiO_2$ , periyodik cetvelin 4. gurubunda yer alan, çok sert, gümüşü beyaz, parlak bir elementtir. Atom numarası 22, atom ağırlığı 47.9 dur. Geçiş elementlerinden olup elektronik konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$  şeklindedir. Ergime noktası  $1850\text{ }^{\circ}C$ , kaynama noktası  $3287\text{ }^{\circ}C$ , özgül ağırlığı 4,5 dur. Metalik halde kuvarı çizecek kadar serttir.  $TiO_2$ , nadir bir element olarak bilinirse de yer kabuğunda en çok bulunan altıncı elementtir. Cevher yoğunlaşmasının seyrek olması ve cevherden  $TiO_2$  eldesinin çok zor olması onu değerli bir metal yapar.

$TiO_2$  üç farklı kristal yapıya sahiptir. Bunlar Anataz, Rutil ve Brokit yapısıdır. Rutil; tetragonal sistemde kristallenir. Sertlik 6-6,5; özgül ağırlık 4,2-4,4; rengi sarımsı kırmızı, siyah ve kızıl kahvedir. Elmas cilalıdır. Kimyasal bileşimi  $TiO_2$  dir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı  $1858^{\circ}C$ 'dir. Anataz; trigonal sistemde kristallenir. Sertliği 5-6, özgül ağırlığı 4-4,5 dur. Rengi siyahtır. Metalik ve yarı metalik cilalıdır. Kimyasal bileşimi  $Fe TiO_3$  dür. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Titanyumun Brokit; kristal biçimi ise ortorombiktir, kristalleri çoğunlukla levhamsıdır. Sertlik, 5.5–6; özgül ağırlık, 4.14tür, çok zayıf-belirsiz renk ve şeffaflıkta, açık kahverengi-koyu kahverengi, kırmızımsı kahverengi-siyahtır. Anatazda, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu  $3.894\text{ g/cm}^3$  iken rutilin kütle yoğunluğu  $4.250\text{ g/cm}^3$ 'tür (Şam vd.,2007; Okay, 1967; anonim, 2009).

Anataz yapı düşük sıcaklıklarda baskın şekilde ortaya çıkar ve piramit yapısında kristalleşme göstermektedir. Anataz formun yoğunluğu  $3,894\text{ gr/cm}^3$ , bant aralığı 3,2 eV dur. Sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı BMGP (Boyar maddeli güneş pili)'de kullanım alanı bulan bir kristal yapısıdır. Anataz da rutil gibi tetragonal kristal yapısına

sahiptir. Fakat her iki mineralin de kristalde simetri açıları aynı olmasına karşın ara yüzey açıları arasında bir ilişki yoktur.



Şekil 1.6. TiO<sub>2</sub> in anataz ve rutil yapısı. Siyah daireler Titanyum iyonlarını ve beyaz daireler oksijen iyonlarını gösterir (Kaya, 2002)

Temel bağ kuvveti kovalent bağ yapıdadır. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi 3.2 eV olup 388 nm dir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3.0 eV olup 413 nm dir (Sam et al.,2007; Okay, 1967; anonim, 2009).

Çizelge 1.3. Anataz ve rutil TiO<sub>2</sub> in kimyasal özellikleri (Kaya, 2002)

25 <sup>0</sup> C	Anataz	Rutil
$\Delta H_f^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	225,8	224,6
$\Delta G_f^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	212,6	211,4
$S^0$ (cal/deg mol)	12,03	11,93
P (g / cm <sup>3</sup> )	3,894	4,250
$E_g$ (eV)	3,2	3,0

Anatazda, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu 3.894 g/cm<sup>3</sup> iken rutilin kütle yoğunluğu 4.250 g/cm<sup>3</sup>'tür (Sam et al.,2007; Okay, 1967; anonim, 2009).

Çizelge 1.4. Anataz ve rutil TiO<sub>2</sub> de bant aralıkları (Kaya, 2002)

	Anataz	Rutil
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

Rutil cevheri yaklaşık % 95 TiO<sub>2</sub>, ilmenit cevheri ise yapısındaki farklılıklara bağlı olarak % 40 - % 60 arasında TiO<sub>2</sub> içerir. Doğada ticari önemde rutil cevherinin çok az olmasına karşın ilmenit cevheri bol ve yaygın olarak bulunmaktadır. Rutilin hemen tümü sahil kumlarından, ilmenit ise sahil kumlarından olduğu kadar diğer tür cevher yataklarından da elde edilmektedir. Başlıca rutil yatakları Avustralya, Hindistan ve Meksika'da, ilmenit yatakları da Avustralya, Norveç, SSCB, ABD, Kanada ve Brezilya'dadır. Titan dioksidin yaklaşık % 95 i boya, kağıt, plastik ve tekstil sanayinde beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. Titan dioksidin bazı kurşun karbonat, çinko oksit ve litopon (çinko sülfür - baryum sülfat karışımı) gibi pigmentlere tercih edilmesinin nedenleri; opak olması, kırılma indeksinin yüksek olması, fazla toz bırakmaması, kimyasal bakımdan inert olması, daha iyi dağılıma sahip olması, kaplama gücünün fazla olması, toksik olmamasıdır (Girgin,1983).

Titan dioksit, rutil ve anataz halinde pigment olarak kullanılmaktadır. Ancak rutil, kaplama gücünün daha fazla olması, daha beyaz olması vb. özelliklerinden ötürü anataza tercih edilmektedir. Titan dioksit tüketiminin çok fazla olmasına karşın doğal rutil yataklarının çok az olması ilmenitin rutile dönüştürülmesini gerektirmektedir. İlmenitin rutile dönüştürülmesi için, bir kısmı endüstriyel uygulamaya yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır (Girgin,1983).

Genellikle anataz formundaki  $TiO_2$  diğer  $TiO_2$  türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir. Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni bant enerji yapılarındaki farklılıklarda yatmaktadır. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalga boylarında ki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Eğer  $TiO_2$  yarıiletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini (OH) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler. Anataz ve rutilin valans bant enerjileri, çok düşük bir seviyededir. Bu durum, hem anatazın hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşlukların (ve hidroksil radikallerinin) yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu anlamına gelmektedir. Rutilin iletkenlik bandı enerjisi, suyu elektrolitik olarak hidrojene indirgemek için gerekli olan potansiyele yakındır, fakat anatazın iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektedir ve bu da anatazın daha yüksek redükleme gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı anataz, çok önemli bir reaksiyon olan moleküler oksijenin ( $O_2$ ) süperoksit ( $O_2^-$ ) elektrolitik redüksiyonunu gerçekleştirebilmektedir (Şam et al., 2007).

$TiO_2$  ince filmlerin kimyasal ve optiksel özelliklerinin sıcaklıkla değişmektedir (Liu et al., 2001).  $TiO_2$  ince filmler fotokatalitik etkiye sahip olmaktadır (Kajitvichyanukul et al., 2005).  $TiO_2$  in optiksel özellikleri geniş bir enerji bant aralığı, görünür spektrum süresince saydamlık ve yüksek kırma indisine sahiptir.  $TiO_2$  in bu özellikleri çeşitli ince filmlerin optiksel ve elektro-optik uygulamaları için önemlidir (Karunagaran et al., 2005).  $TiO_2$  filmler çeşitli uygulama ve araştırmalarda, devrelerde; elektrokromik devre elemanı ve termokromik devre elemanı olarak, güneş pillerinde ve optik devrelerde ise yansıtımayıcı kaplamalar (antireflective-AR) ve koruyucu kaplamalar olarak yer almaktadır (Walid et al., 2005 ; Karuppuchamy et al., 2005 ; Visente et al., 2001).  $TiO_2$  yüzey iletkenliği ve taneler arası iletkenlik

oksijen üzerinde küçülmeye neden olmaktadır. Gaz sensörlerinde farklı optiksel özelliklere sahiptir (Rothschild et al., 2003). Kimyasal buhar metoduyla kaplanan TiO<sub>2</sub> en yaygın yarı iletkenlerden biridir. TiO<sub>2</sub> ince film yüksek dielektrik sabitine sahip olmasına rağmen, kimyasal buhar metoduyla fotoelektrokimyasal pillerde, ferroelektrik maddelerde, güneş pillerinde kullanılabilir (Ding et al., 2001). TiO<sub>2</sub> yüksek dielektrik sabitine sahiptir, bu özelliği ile iyi bir yalıtkan olmasından dolayı MIS (metal-insulator-semiconductor) ve alan etkili transistor (MISFET) uygulamaları için kullanışlıdır (Kaya, 2002). TiO<sub>2</sub>'i diğer yarıiletkenlere üstün kılan en belirgin özelliği foto katalizör (photocatalysis) olarak kullanılmasıdır (Bardakçı, 2007).

Boyar maddeli güneş pili çalışmalarında da TiO<sub>2</sub> kullanarak Li ve arkadaşları (1999) sol-jel yöntemiyle boyar maddeli güneş pili yapmışlardır.

TiO<sub>2</sub> ince filmleri püskürtme, kimyasal buhar biriktirme ve sol-jel yöntemleriyle hazırlanabilmektedir. Ayrıca çok katlı oksit filmlerin hazırlanmasında, sol-jel yöntemi ile homojen filmlerin elde edilmesinde, film kaplama sürecinin kolay kontrol edilebilmesinde, geniş alanların kolayca kaplanabilmesinde, düşük çalışma sıcaklığında ve düşük donanım giderlerinde kullanılacak en uygun yöntemdir (Bardakçı, 2007).

### **1.7. İnce Film Elde Etme Yöntemleri**

Çeşitli yüzeylerde TiO<sub>2</sub> filmi oluşturmak kaplama ve aktivasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir.

İlk kaplama aşaması titanyumun çeşitli yüzeylere tutturulması ile gerçekleşirken ikinci aşamada ise yüzeylere tutturulmuş titanyumun oksitlenerek TiO<sub>2</sub> oluşturulmasıyla aktivasyonu gerçekleşmektedir.

Bundan dolayı pek çok araştırma yüzey kaplama metotları geliştirilerek fotokatalitik arıtma veriminin iyileştirilmesine odaklanmıştır. Bunlar arasında, sol-gel metodu

(daldırma kaplama, spray kaplama, döndürme kaplama), teflon reaktörde film oluşturma, buhar biriktirme yöntemi (bir kaynaktan transfer edilen malzemenin kimyasal kompozisyonunun kontrol altına alınarak bir altlık üzerine biriktirilmesi), elektrokimyasal, termal, elektroforetik lazer kaplama, hidrotermal kaplama şimdiye kadar geliştirilen kaplama yöntemleridir (Akbulut, 2006; Yiğit vd., 2007)

### **1.8. Sol-Jel Yöntemi**

Sol-jel yöntemi, ilk olarak, rastlantı sonucu 1846 yılında keşfedilmiştir. Ebelmen tarafından hazırlanan bu karışım o dönemlerde fizikçiler tarafından yeterli ilgiyi görmedi. 1939 yılında SiO<sub>2</sub> ile film hazırlanabileceğini ortaya koyan Geffcken, önemli bir adım atmış oldu. 1953 yılından sonra sol-jel yöntemi yaygınlaşmıştır (Klein, 1988).

Sol; katı malzemenin sıvı süspansiyon içindeki haline verilen isimdir. Katı maddeler, sıvı içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme sol denir. Moleküler arası Van Der Walls 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 (Pehlivan, 2000).

Sol-jel seramik ve cam malzemelerin yapımı için çok yönlü bir çözelti işlemidir. Genellikle sol-jel yöntemi sıvı halde bulunan ‘çoğunlukla koloidal’ solden katı jel fazına geçişi kapsar. Kolloid; dispersiyon fazının 1- 100 nm gibi çok küçük olmasından dolayı gravitasyonel kuvvetler ihmal edilir.

Van Der Walls çekimi, yüzey yüklerinin etkileşimleri gibi kısa mesafeli kuvvetlerin etkili olduğu süspansiyondur. Bütün bu kolloid çeşitleri polimer ve seramik malzemelerin yapımında kullanılan parçacıkları oluşturmada kullanılabilir. Genellikle inorganik metal tuzları veya metal alkoksit gibi metal organik bileşikler ‘sol’ hazırlamak için kullanılan başlangıç malzemeleridir.

Metal veya metaloid atoma bağlı bir organik liganda sahiptir. Organo metalik bileşikler direk metal karbon bağlara sahip olarak tanımlanır ve metal-oksijen-karbon bağlarına sahip metal alkoksitlerden ayrılırlar. Tetramethoxysilane(TMOS), Tetraethoxysilane(TEOS), gibi alkoksitler en yaygın olarak kullanılan metal alkoksitlerdir. Bununla birlikte aluminate, titanate, borate TEOS ile kullanılan diğer alkoksitlerdendir (Kaşlılar, 2000).

### 1.8.1. Sol-Jel yönteminde kullanılan bileşenler

Metal Oksitler; Sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Genel gösterimi  $M(OR)_n$  formülüyle ifade edilir.  $M$ ; kaplanacak metal malzemeyi,  $R$ ;  $CH_3$  (metil),  $C_2H_5$ (etil) gibi alkil grubunu,  $n$ ; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir. İçerdikleri yüksek elektro negatif  $OR$  grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir.  $OR$ 'deki alkil grupları değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır.(metal)  $OCH_3$  (metoksil),  $OC_2H_5$  (etoksil) filmlerdeki  $C$  (karbon) fazlalığı buradan kaynaklanmaktadır.

Katalizörler; Hiçbir reaksiyona katılmayan ancak reaksiyon hızını arttıran malzemedir. Asitik ve bazik olmak üzere iki çeşit katalizör vardır. Asit Katalizörler; Organik ve İnorganik olarak ikiye ayrılır. Asetik asit inorganiktir, nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit organik asittir. Baz katalizör grubunda ise amonyum hidroksil bulunmaktadır.

Alkoller; Metal alkoksit'i çözmek için kullanılır. Çözücü alkoksit'in özelliğine göre seçilir. Bir alkil (R) ya da başka bir moleküle  $OH$  grubu ekleyerek oluşturulan moleküllerdir.  $CH_3OH$  metil alkol (metanol),  $C_2H_5OH$  etil alkol (etanol),  $C_3H_7OH$  propil alkol (propanol),  $C_4H_9OH$  butil alkol (butanol) gibi. Sol-gel yönteminde genelde başlangıç malzemesi olarak kullanılır ve metal oksitler ile tepkimeye girer.



### 1.8.2. Sol jel oluşumu

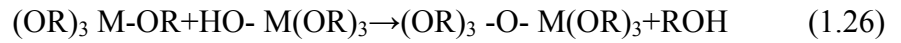
Metal alkoksitler; su ile kolayca tepkime verirler. Metal atomuna bir hidroksil (OH) iyonunun bağlanmasından dolayı bu tepkimeye hidroliz tepkimesi denir. Genellikle hidroliz tepkimesi suyun eklenmesi süresince (OR) alkoksit grup ile (OH) hidroksil grubunun yer değiştirdiği reaksiyondur. Burada R alkil grubunu göstermektedir. Hidroliz reaksiyonunun genel ifadesi aşağıdaki ifade ile verilmektedir,



Burada ROH alkol grubu bileşigidir. H<sub>2</sub>O ve katalizör durumuna göre OR grupları OH olana kadar reaksiyon devam eder. İkinci reaksiyon türü ise yoğunlaştırma reaksiyonudur. İlk reaksiyonda hidrolize uğramış olan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar ve



Eğer bileşenlerden biri hidrolize uğramışsa



şeklinde reaksiyonlar gerçekleşir. Bu durumda reaksiyon ürünleri hidrolize uğrar Hidroksil tepkimesi kısmen yoğunlaşma tepkimesi ile birlikte bağlanabilir. Yoğunlaşma tepkimesinde su veya alkol gibi küçük moleküllerde serbest kalabilir. Bu tip tepkimeyle silikon içeren daha büyük moleküller de oluşturulabilir. Yoğunlaşma reaksiyonları zincir yapılı ve 3 boyutlu polimer elde edilen bu prosese polimerizasyon denmektedir. En az iki bağdan oluşan binlerce monomerler en büyük molekülleri 'polimerleri' oluştururlar (Pehlivan,2000 - Jeffrey C. Brinker and George W.Scherer, 1990).

### **1.8.3.Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları**

Sol-jel yönteminin teknolojik açıdan en önemli uygulama alanı ince film oluşturmaktır. Sol-jel yöntemi ile düşük kırma indisine sahip kaplamalar yapılır. Hem sol hem de jel filmin hazırlanması için ideal birer malzemedir. Sol-Jel yönteminden başka kaplama yöntemleri de vardır. Fakat diğer film kaplama metotları ile kıyaslandığında sol-jel metodunun birçok avantajlara sahip olduğu söylenebilir.

Sol-Jel yönteminin avantajları; Kaplama yöntemi her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir, kaplama sonucu numunelerde gözenekli yapı oluşur, saf kaplama elde edilebilir ve kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir. Kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu boyutu, yüzey alanı) kolaylıkla kontrol edilmesine olanak tanır. Kaplama yapabilmek için gerekli aletler ve makineler kolay bulunabilecek basitliktedir. Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz. Düşük işleme ısı gerektirir. Hava kirliliğine sebep olmaz. En önemli avantajı enerji tasarrufu sağlar.

### **1.8.4. Sol-jel yönteminin başlıca uygulama alanları**

Sol-Jel yöntemiyle; aşınmaya dayanıklı kaplamalar, fiber optikler (renk verici, yansıtmayan, seçici yansıtan, elektrokromik veya fotokromik, seçici absorplayıcılar), optik amaçlı kaplamalar (lensler vb.), elektronik ve manyetik malzemeler ( $V_2O_5$ ,  $WO_3$  gibi) elde edilmektedir.

Laser koruyucu filtreler için silika-fosfat camlar, mangan, demir, nikel, kobalt ve krom gibi geçiş elementleri kullanılarak yapılan renkli kaplama malzemeleri elde edilmektedir.

### 1.8.5. Sol-jel ile film kaplama yöntemleri

İnce film kaplamalarında sol-gel yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Filmler daldırma(dip) kaplama, döndürme(spin) kaplama ve sprey piroliz yöntemleri ile kaplanabilmektedir.

Daldırmalı kaplama metodu, kaplanacak tabakanın (yüzeyin) sıvının içine daldırıldığı ve sıcaklık ve atmosfer koşullarının kontrol edildiği ortamda aynı hızla geri çekildiği bir prosestir. Serbest titreşim ile çok az sarsıntılı hareketlerle yüzey kaplamaları daldırma prosesleri için yaygındır (Evcin, 2008).

Kaplama prosesinin temeli alkollü çözelti içindeki metal bileşiklerinin hidrolizine dayanır. Kaplanacak yüzeyin kaplama çözeltisiyle temasıyla metal bileşikleri hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucu oksitlerine dönüşürler. İyi bir jel oluşumu için hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları hızı çözeltinin kristallenme hızından yüksek olmalıdır. Bu şekilde tekdüze ve şeffaf bir kaplama elde edilebilir. Bu amaçla reaksiyonlarda alkoksit karışımları tercih edilmektedir. Kaplanacak yüzeyin çözeltiyle iyi bir şekilde ıslatılması kaplama kalitesi açısından çok önemlidir. Bu nedenle çözücü olarak etanol tercih edilir. Hidroliz reaksiyonu için gerekli olan su miktarı istenen hidroliz hızına bağlı olarak daha önceden kaplama çözeltisine ilave edilir. Bu çözeltilerde reaksiyonlar sürekli olduğundan su ilavesi çözelti ömrünü azaltır. Kaplama çözeltisi su ilave edilmeden bir kaç ay aktif olarak muhafaza edilebilir. Su ilave edilmediği durumda film oluşumu sırasında çözücü buharlaşırken su buharı reaksiyon ortamına diffüzenir ve hidrolizi devam ettirir.

Daldırma işlemi ile film kaplama, 5 ana safhaya ayrılabilir. Daldırma, Yukarı Çekme, Kaplama, Süzülme ve Buharlaşma.

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda, süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halindeki taşıyıcı, sole daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği 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 2 ye ayrılır.

İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek sole geri döner. Film kalınlığı aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır.

Film oluşumu; yukarı hareket eden taşıyıcının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti, yer çekim kuvveti, taşıyıcıya tutunmaya çalışan solün yüzey gerilimi, kaplama alanına ulaşan solün eylemsizlik momenti ve birleştirici basınç ile bağlantılıdır.

Daldırma Kaplama Metodu; altlığın bir tank içindeki çözeltiliye batırılıp yukarı çekilerek ya da tanktaki çözeltili sızdırılarak, sıvı ya da katı film oluşturmak için kullanılan basit ve oturmuş bir yöntemdir (Şekil 3.4). Esnek ve uzun bir altlık kullanılırsa, sürekli kaplama yapılmasına da olanak sağlar. Daldırma kaplama yöntemi, manyetik bantların kaplanması, otomobil kasalarının koruyucu kaplamaları, çelik saçların galvaniz kaplanması ve camların yansıma önleyici ya da kızıl ötesi kontrol film ile kaplanması gibi pek çok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır.

Eğer sıvının vizkositesi ( $\eta$ ) ve taşıyıcı hızı (U) yeteri kadar büyük ise kaplanan filmin kalınlığı (h), vizkos sürüklenme ( $\propto \eta \frac{U}{h}$ ) ile yerçekimi kuvvetini ( $\rho g h$ )

dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır. Kalınlık ifadesi aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir;

$$H = c_1 \left( \frac{U\eta}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (1.27)$$

Bu denklemde  $c_1$  orantı sabitidir ve Newton sıvıları için 0,8 değerini alır. Taşıyıcı hızı ve sıvı vizkositesi yeteri kadar büyük değil ise, sol-gel yönteminde en çok rastlanan durum, denge vizkos sürüklenmenin sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim ( $\gamma LV$ ) oranı ile belirlenir. Kalınlık ifadesi ise Landau - Levich bağıntısı ile belirlenir.

$$H = 0,94 \left( \frac{\eta U}{\gamma L} \right)^{2/3} V(\rho g)^{1/2} \quad (1.28)$$

Filmin kalınlığının hesaplanması için kullanılan bu denklemlerin uygulanabilirliği konusunda yapılan çeşitli deneyler ile uygulanabilirliğin zayıf olduğu belirtilmiştir (Kaya, 2002).

Film kalınlığına etki eden faktörler: pH etkisi, vizkozite değişimi, her sıvının Newton sıvısı olmaması ve en önemlisi buharlaşma etkisinin bu formüllerde gösterilmemesidir. Daldırma işlemleri ile kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gaz fazının yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Daldırma işlemleri boyunca taşıyıcı hareketi buharlaşma oranı üzerinde etkili olsa da, pratikte ihmal edilebilir.

Bu yöntemle yüksek homojenlikte değişik kaplama kalınlıkları elde edilebilir ve kalınlık kontrolü kolayca yapılabilir. Ayrıca, aynı işlemleri tekrarlayarak cam üzerine birden fazla kaplama yapılabilir. Bu şekilde birçok metal oksit tabakaları birbiri üzerine kaplanabilir. Bu durum geçirgenlik ve yansıtma gibi optik özelliklerin geliştirilmesine olanak sağlar. Bu yöntemin diğer bir avantajı 12 m<sup>2</sup> gibi büyük cam plakaların kaplanabilmesidir. Boyutlar büyüdükçe kaplama maliyeti azalmaktadır. Daldırma yöntemi tüp, boru ve çubukların kaplanmasına olanak sağlar. Bu yöntemle elyaf kaplama da yapılabilmektedir (Çizmecioğlu, 2004).

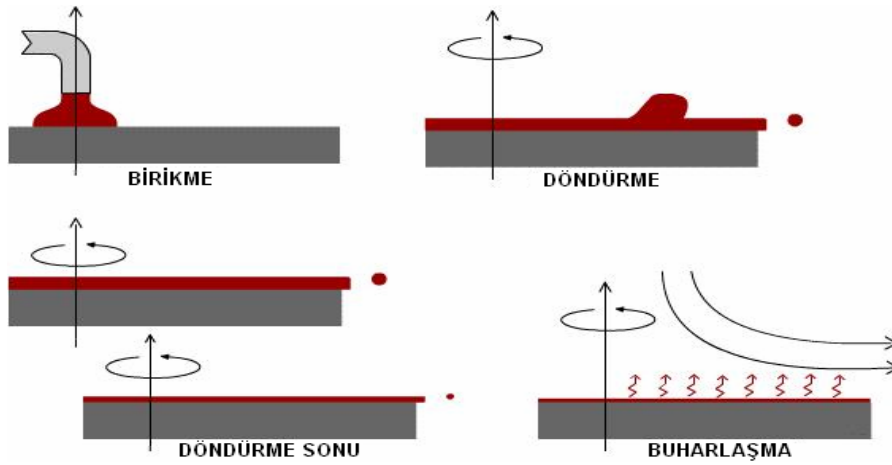
Yöntemin belli başlı dezavantajı; sıvının kaplanmış yüzeyden akış hızını değiştiren kübik veya prizma gibi şekilli yüzeyler için elverişli olmamasıdır. Ayrıca yatırım maliyeti de yüksektir.

Döndürme Kaplama Metodunda; Döndürme işlemleri ile film kaplama; kaplama, döndürme, döndürme sonu ve buharlaşma olarak 4 aşamaya ayrılabilir. Kaplama aşamasında, yüzey üzerine bir miktar sıvı dökülür.

İkinci aşama olan döndürme de ise, sıvı merkezci kuvvet nedeniyle radyal bir şekilde taşıyıcı yüzeyin dışına doğru akar. Döndürme sonunda, fazla olan sıvı taşıyıcı yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan

sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni, filmin incilmesi ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir.

Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur. Buharlaştırma aşaması filmlerin incelmesindeki son ve en önemli aşamadır (Türhan, 2000).



Şekil 1.7. Döndürme yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları (Türhan,2000).

Döndürme yönteminin avantajları; film oluşurken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Solün vizkozitesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır.

Sprey piroliz kaplama metodu yani kimyasal püskürtme yöntemi (Sprey Piroliz Yöntemi) birçok iyon kaynağını içeren çözeltilerin sıcak altlıklar üzerine püskürtülmesiyle elde edilen ince film büyütme tekniğidir. Sprey piroliz yönteminin avantajları; filmler alt tabanlar üzerinde istenilen birçok sıcaklıklarda elde edilir, film kalınlığı kontrol edilebilir, depolama sürecindeki oksijen fazlalığından dolayı oksit ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ) yarıiletken film üretimi için uygundur ve kimyasal püskürtme yöntemi diğer birçok yöntem ile kıyaslandığında maliyeti düşük ve kolay bir yöntemdir.

## 1.9. Reaktif Boyar Maddeler

Boyarmadde genel anlamda bir cisme kalıcı olarak renk veren organik yapıdaki maddedir. Boyarmaddeler doğal olarak bitkilerden, hayvanlardan, birçok madenin karışımlarından veya sentetik yollardan elde edilebilmektedir ve bu boyarmaddeler başta tekstil, kâğıt, plastik, gıda, kozmetik, deri ve fotoğrafçılık gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Boyarmadde yapısındaki renk veren gruplara kromofor denilmekte ve kromofor gruplarının hepsi azot, nitro, nitroso ve karbonil grubu gibi çift bağ içermektedirler.

Boyarmaddeler çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine, kullanım alanlarına göre birçok şekilde sınıflandırılabilir.

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre;

- Suda Çözünen Boyarmaddeler; Anyonik suda çözünen boyar maddeler, Katyonik suda çözünen boyar maddeler, Zwitter iyon karakterli boyar maddeler olarak ayrılır.
- Suda Çözünmeyen Boyar maddeler; Substratta çözünen boyar maddeler, Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler, Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler, Polikondensasyon boyar maddeleri, Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılır.

Boyama özelliklerine göre; bazik (katyonik) Boyar maddeler, Asit Boyar maddeleri, Direkt Boyar maddeler (Substantif Boyar maddeler), Mordan Boyar maddeler, Reaktif Boyar maddeler, Küpe Boyar maddeler, İnkişaf Boyar maddeler, Dispersiyon Boyar maddeler olarak sınıflandırılır.

Kimyasal yapılarına göre; Azo Boyar maddeleri, Nitro ve Nitrozo Boyar maddeleri, Polimetin Boyar maddeleri, Arilmetin Boyar maddeleri, Azo [18] Annulen Boyar

maddeleri, Karbonil Boyar maddeleri ve Kükürt Boyar maddeleri olarak sınıflandırılır (Küni, 2009).

### 1.9.1.Azo boyar maddenin yapısal özellikleri

Yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halka ile birlikte, bu halkaları birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor azo grubu (-N=N) bulunduran bileşiklere azo boyar maddeleri adı verilmiştir. Ayrıca yapılarında buldukları azo grubunun sayısına göre; bis-, tris-, azo boyar maddeleri olarak adlandırılırlar. Azo boyar maddeleri, boyar maddelerin en önemli sınıflarından birini oluşturmaktadırlar. Küpe ve kükürt tipi boyar maddeler dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanılabilir. Azo grubunun iki tarafına çeşitli süstitüe aromatik grupların bağlanmasıyla veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renkler elde edilmiştir. Azo grubundaki, azot atomları arasındaki çift bağ nedeniyle, azo bileşiklerinin geometrik izomeri vardır.

Bu izomerlerin *orto*- konumlarında hidroksil veya amin gruplarının bulunması durumunda, azo grubu, *orto* konumlu -OH veya -NH<sub>2</sub> arasında hidrojen bağı yaparak, bileşikler oldukça kararlı *trans*konumunu alırlar. Bu gruplar aynı zamanda, metal katyonları ile kompleks oluştururlar. Azo grubundaki azot atomları, sp<sup>2</sup> hibritleşmesi ile karbon atomuna bağlanır. Azo boyar maddelerinin yapılarında -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -Cl, -Br, -NO<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub> gibi çok değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, haslık, çözünürlük ve erime noktası gibi birçok özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Boyar maddelerde bulunan -SO<sub>3</sub>H, -OH, -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H gibi oksokrom gruplar boyar maddeye birçok çözücüde kolaylıkla çözünebilme özelliği sağlamaktadır (Zollinger, 1991).

Boyanmış sistemlerin, ışıktan etkilenmeleri kompleks bir olaydır. Bu olayda rol oynayan bulunan kromofor grupların yapısı ve pozisyonu, ışığa karşı dayanıklılığı önemli ölçüde etkilenmektedir. Boyar madde molekülündeki kromofor gruplar üzerindeki ortaklanmamış elektronlar, güneş ışığının absorplanmasıyla daha yüksek



enerji seviyesine çıkar. Böylece boyar madde molekülü aktif hale geçer, yani reaksiyon vermeye daha yatkın hale gelir. Hava oksijeni ve nem etkisiyle de boyar madde yapısında bozulmalar meydana gelir. Sonuçta, kromofor grup sayısı azalarak rengin solmasına neden olur. Fenoller ve fenollerin sülfonat veya karboksi türevleri, boyanmış materyallerin ışık kararlılığını iyileştirmektedir. Fakat anilin, naftol, naftilamin ve belli amino-naftoller ışık kararlılığını bozucu etki göstermektedir. Azo boyar madde moleküllerinde  $-OH$ ,  $-NH_2$ , ve  $-NHR$  gibi grupların varlığı ışık kararlılığını azaltırken, bu grupların asetillenmesi veya benzillenmesi olumlu etki yapmaktadır. Fakat  $-OH$  grubunu metilleme, ışık kararlılığını azaltmaktadır (Kabalcılar, 2007).

Bu çalışmada renklendirilmiş  $TiO_2$  ince filmleri sol-jel daldırma metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Cam altlık üzerindeki  $TiO_2$  ince filmlerin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Oluşturulan  $TiO_2$  ince filmlerin optik özellikleri UV Geçirme Spektros-metresiyle, yapısal özellikleri ise XRD ve SEM yöntemleri kullanılarak bulunmuştur. Birinci giriş bölümünde, kısaca renklendirilmiş  $TiO_2$  ile yapılan çalışmaların önemi ve kullanım alanları vurgulanmıştır. İkinci bölümde, geçmişten günümüze  $TiO_2$  yarıiletkeni üzerine yapılan çalışmaların tarihçesi ve elde ettikleri sonuçlar verilmiştir. Üçüncü bölümde konuyla ilgili gerekli olan teorik bilgiler açıklanmış ve  $TiO_2$  ince filmlerin ve azo boyaların nasıl ve hangi koşullar altında oluşturulduğu, elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerinin nasıl tespit edildiği ve incelendiği anlatılmıştır. Dördüncü bölümde, elde edilen sonuçlar verilmiş ve beşinci bölümde deneyin sonuçlarının yorumları yapılmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

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

Fotokatalitik verimin artırılması için en önemli gelişme fotoelektrokatalitik (FEK) prosesidir. FEK prosesi temel olarak yüzeyleri  $TiO_2$  filmi ile kaplı elektrotların elektrokimyasal arıtma sistemi içerisinde fotokatalitik olarak kullanılmaktadır. Fotokatalitik teknoloji de düşük ışık yoğunluğuna ihtiyaç duymaktadır (Fujishima and Honda, 1972).

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

Heller (1995); baskın fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarının tek bir delik ve bir elektron, yani bir  $TiO_2$  tepki etki uyarılma fotonu ile katılımında olduğunu bulmuştur.

En yüksek fotokatalitik aktivite özelliği yarıiletkenler arasında  $TiO_2$ 'in anataz formu göstermektedir. Fotokataliz ışık ile bazı reaksiyonların oluşmasını sağlayan maddedir. Tıpkı fotosentezdeki klorofil gibidir. Işığa maruz kaldığında fotosentez prosesinde olduğu gibi gün boyu aktiftir. Yarıiletkenler ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$  vb.), elektronik yapılarına bağlı olarak, fotokatalitik aktivite uygulamalarında sensitizer olarak davranabilirler.

Titanyum dioksitin yarı iletken bir metal olması bu fonksiyonu sağlar. Çevremizde gördüğümüz hemen hemen tüm beyaz renkli objelerde titanyum dioksit farklı bir yapıda bulunur.  $TiO_2$ 'in bilinen fotokatalitik oksitleme özelliğinin yanı sıra bir diğer özelliğide ışık etkisi ile yüzeyinin süper hidrofilik özellik (su ile etkileşime giren)

kazanmasıdır.  $TiO_2$ 'in bu özelliği, buğulanmayan ve kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır (Şam, 2007).

$TiO_2$ 'in farklı metal katkılı örneklerinin fotokatalitik aktivitesi, EPR(elektro paramanyetik rezonans), FTIR,UV teknikleri kullanılarak ölçülmüştür.  $TiO_2$ , gün ışığında fotokatalitik aktivite özelliği göstermiştir ( Dvoranova et al., 2002).

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

Zhang vd., (2007) yaptıkları çalışmada,  $TiO_2$  farklı kristal yapılarla ince filmleri, CVD(kimyasal buhar metodu) metodu ile hazırlamışlardır. Araştırmacılar bu çalışmada  $TiO_2$  ince filminin foto aktivitesi ve kristal yapısı arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Hazırladıkları filmleri XRD ve AFM tarafından karakterize etmiş, foto katalitik özellikleri  $NO_2^-$  nin bozulması ile test etmişlerdir. Sıcaklıkları yaklaşık  $623\text{ }^{\circ}K$  olduğu zaman, yüksek oranda katalitik özellik gösteren  $TiO_2$  ince filmlerin yapısının kristal yapıda olduğunu kanıtlamışlardır.

Lei Ge vd., (2000) nano kristal anataz  $TiO_2$  taneciklerini içeren RS(geri akışlı sollar) ( $100^{\circ}C$  ve çevreleyen basınç) ılıman şartlarda, hidroliz ve titan sülfatının peptizasyonu ( $TiOSO_4$ ) ile bol suyla peroksitte ( $H_2O_2$ ) sentezlemişlerdir. Deney sonuçlarında, RS solları iğne-gibi anataz taneciklerde, 30-80nm uzunlukta ve 10-20nm çaplarında özellik göstermiş, uzunluk ve çapın geri çekilme zamanını arttırdığını görmüşlerdir.  $TiO_2$  in bant aralığını 3.56, 3.47 ve 3.39 eV olduğunu tahmin etmişlerdir. Filmlerin bant aralığı enerjilerinin, azaldığını not etmişlerdir.  $100^{\circ}C$  'de ısıtılan  $TiO_2$  filminin, az miktarda anataz  $TiO_2$  kristalini içerdiğini ve  $TiO_2$ 'in biçimsiz olduğunu, bu yüzden düşük foto aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Ve yapılan deney sonucunda filmin  $300^{\circ}C$  de yüksek foto katalitik özellik gösterdiğini bulmuşlardır.

İnce filmlerin oluşturulmasında sol-jel metodu en çok kullanılan metotlar arasındadır. Lopez ve arkadaşları, sodyum karbonatlı cam alt tabakalar üzerine spreylendirilme yöntemiyle  $TiO_2$  ince filmler oluşturmuşlardır. Elde edilen ince filmlerin elektriksel iletkenliği, fiziksel ve kimyasal özellikleri 230, 280, 330, 380, 430 °C den ve 500 °C e kadar değişen sıcaklık aralığında ölçmüşler ve sonuçları teorik sonuçlarla karşılaştırmışlardır. Bu karşılaştırma sonucunda elde edilen  $TiO_2$  ince filmlerin foto katalitik özellik gösterdiğini bulmuşlardır (Lopez et al., 2004).

Kwon vd., (2003) yaptıkları çalışmada,  $TiO_2$  nano-partiküllerinin fabrikasyonu ve  $TiO_2$ - $SiO_2$  nanobileşimli ince filmlerin düşük sıcaklıkta sol-jel metodu(daldırma yöntemi) ile fabrikasyonunu, kristal yapının karakterizasyonu ve fotokatalitik aktiviteyi incelemişlerdir.  $TiO_2$  ve  $SiO_2$  solü içindeki  $TiO_2$  nanokristal parçacıklarının boyutu 5nm-8nm aralığındadır. Yükseltelen  $SiO_2$  içeriği, anataz aşamasını daha yüksek sıcaklık için dengelemiştir. TEM sonuçları disk şeklindeki camı 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 foto katalitik aktiviteyi etkilediğini bulmuşlardır.

Zoppi vd., (2003) yapmış oldukları çalışmada,  $TiO_2$  'yi, titanyum tetraizopropoksit'in hidrolizi ve polikondenzasyonu yoluyla hazırlanmıştır. Öncü çözelti ile platin substratlar üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle  $TiO_2$  filmleri elde etmişler. Kızıl ötesi yansıma-absorpsiyon 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 yapıda olduklarını gözlemlemişlerdir. Filmlerin elektrokimyasal davranışı yapısal farklılıklarıyla açıklanabilmiştir.

Miki vd., (2003) çalışmalarında; nanoporöz filmler için  $TiO_2$  solü içeren öncü çözeltileri, titanyum(IV) izopropoksit'in hidrolizi ve trehalose dihidrat'ın eklenmesiyle hazırlamıştır. Film kalınlığı kontrol edildi yoğunlaşma ve çekme oranı trehaloz tarafından kontrol edildi. Poröz ve ince  $TiO_2$  filmi cam altlık üzerine 500°C sıcaklık uygulanarak, daldırma kaplama metoduyla hazırlanmıştır. Daldırma kaplama metoduyla hazırlanan filmin maksimum kalınlığı 740 nm dir. Film nano boyutlu

parçacıklardan (10-20nm) ve 7 nm gözeneklerden oluşmaktadır. Filmin gözenekliliği ve kesin yüzey alanı sırasıyla 65% ve 163 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.

Atashbar vd., (1997) yaptıkları çalışmada, TiO<sub>2</sub> ince filmleri sol-jel metodu kullanılarak hazırlanmış daha sonra oksijeni ayırt etme uygulamalarında kullanmak için niyobyum oksit (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ile bağlanmışdır. Film sensör yüzeyinin kimyasal bileşimi X-ray foto elektron spektroskopisi(XPS) kullanılarak incelenmiştir. 1ppm yoğunlaşmalarında oksijenin keşfi için filmin elektriksel direncini incelemiştir.

Hamid vd., (2003) yaptıkları çalışmada; sol-jel daldırma metodu ile ITO kaplı cam üzerine TiO<sub>2</sub> ince filmi oluşturmak için tetraizopropil ortoitanat [TIP,Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] ve çözücü olarak etanol kullanmışlardır. Glacial asetik asitin katılması ile solü kararlı hale getirmek için, asetat modifikasyonu uygulamışlardır. Bu deney, neme karşı alkoksitin yüksek tepkisinden dolayı kontrollü atmosfer içerisinde gerçekleştirildi. Sonuç olarak, ITO kaplı camlara, titanyum dioksit tanecikleri homojen bir şekilde kaplanabildiğini göstermişlerdir.

Barau vd., (1998) çalışmalarında, TiO<sub>2</sub> ince filmi oluşturmak için, tetraetil orthotitanate Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (Merck); demir nitrat Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> .9H<sub>2</sub>O (Merck); çözücü olarak saf alkol ve nitrik asit (Carlo Erba) kullanmışlardır. Demir katkılı TiO<sub>2</sub> filmler sol-jel metoduyla hazırlanmıştır. Bu çalışmada, farklı miktarlarda sollar kullanılarak (0, 0.7, 1.4, 5 % wt TiO<sub>2</sub> bağlı Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), yüzeyin cinsi (cam veya ITO cam) ve tavlama sıcaklıklarına göre (300 ve 500°C) analizler yapılmıştır. Depolanan filmler SE (spektroelipsometri) ile karakterize edilmiştir. Filmlerin katalitik aktivitesi salisilik asidin ölçüm indirgeme oranı tarafından karakterize edilerek organik yüzey gibi kullanılmıştır. Sonuç olarak yapılan araştırmayla, TiO<sub>2</sub> kaplı filmlerin fotokatalitik özelliklerinde araştırılan parametrelerin bileşik etkilerini belirlemişlerdir.

Rincon vd., (2005) yaptıkları çalışmada, TiO<sub>2</sub>/karbon siyah alaşımlarının fotokatalitik aktivitesi ve optiksel özellikleri TiO<sub>2</sub> kristalinin fonksiyonu olarak ele almışlardır. Karbon kaplı TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> Oksit ve amonyak gibi temel katalizör olarak

kullanmışlardır. Bu çalışmayla, metil menekşesi boyasının foto katalitikteki azalması sol jel bileşimlerinin fiziksel karışımlarından üstün olduğu sonucuna varmışlardır.

Farklı bir çalışmada, ITO cam altlıklar üzerine butanolde 0,2 M Titanyumbutoxide solü hazırlamışlardır. ITO altlıklara döndürme kaplama yöntemi veya doktor blade yöntemini kullanarak kaplamışlar, 4 saat ortam şartlarında kurutmuşlardır. Boya ile sentezledikten sonra, kaplanan filmler fotoelektro kimyasal güneş hücrelerinde elektronların taşınması için kullanılmıştır (Liu et al., 1999).

Sakamoto vd., (2002) yaptıkları çalışmada, 500 °C sıcaklığında ultraviyole emici CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> kaplamalar sodyum hidroksil cam yüzeylere sol-jel döndürme kaplama yöntemiyle kaplamışlardır. Filmlerin optiksel iletimi, kalınlığı ve sertliği 28, 35, 40, 50 °C sıcaklığında veya 0, 24, 48, 96 dakikalarda araştırmışlar ve filmlerin yüzey mikro yapısını SEM ile hesaplamışlardır.

Bir çalışmada, sol-jel daldırma ve döndürme yöntemi ile saf ZrO<sub>2</sub>, saf TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince filmlerini hazırlamıştır. Daldırma kaplama metodu ile 107mm/dak daldırma hızında saf ZrO<sub>2</sub> ve saf TiO<sub>2</sub> filmlerini 9-10-11 katman olarak hazırlamıştır. Döndürme kaplama metoduyla 200 dev/dakika döndürme hızında saf TiO<sub>2</sub> 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 UV görünür bölgesindeki geçirgenlik dalga boyu eğrilerinden hesaplanmıştır. Sonuç olarak, yapılan deneylerle filmlerin optik sabitlerinin, kaplama yönteminin, kalınlık ve konsantrasyona bağlı olarak değişebileceğini göstermiştir (Tıgılı, 2000).

Yukarıda anlatılan çalışmaya benzer bir çalışma, titanyum (IV) n-butoksit (C<sub>6</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti), asetik asit(CH<sub>3</sub>COOH) ve dionize su, etanol(CH<sub>3</sub>OH) başlangıç malzemeleri kullanarak cam altlık üzerine 84 mm/dakika düşey hızla daldırma kaplama metodunu kullanarak TiO<sub>2</sub> ince filmler hazırlamıştır. Kalınlığa bağlı olarak değişimin incelenebilmesi için çok katmanlı filmler hazırlanmıştır. Optik geçirgenlik

ölçümleri, hazırlanan filmlerin kırma indisleri ve kalınlıklarının hesaplanmasında spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Sonuç olarak; İndis değerleri, katman ve kalınlığa bağlı olarak değerlendirilmiştir (Bardakçı, 2007).

Sol-jel yöntemiyle ince film oluşturulurken, filmi oluşturma ortamı ve etkenlerinin değiştirilmesi ile elde edilen  $TiO_2$  ince filmlerin optik özellikleri kolayca değişebilmektedir. Bu konuda birçok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri de,  $VO_2$  ile katkılandırılmış  $TiO_2$  ince filmlerin optik özellikleri üzerinde sol-jel daldırma ve döndürme metodu kullanarak çalışılmıştır. Optik geçirgenlik ölçümlerini, hazırlanan filmlerin kırma indislerini Swanepoel yöntemi kullanarak hesaplamıştır. Sonuç olarak filmlerin en önemli sabitlerinden olan kırma indisinin hem kaplama koşullarına hem yonteme hem de katkı konsantrasyonu şiddetine bağlı olduğunu gözlemlemiştir (Türhan, 2000).

İnce film oluşturulmasında alt taban olarak en fazla kullanılan materyallerden biri de cam altlık tabanlarıdır. Bu konuda yapılan bir çalışmada, cm altlık ve Si wafer üzerine  $SnO_2$  ve  $TiO_2$  içeren çözeltiler kullanılarak daldırma kaplama metoduyla,  $SiO_2$  ve  $SiO_2-TiO_2$  ince filmleri oluşturulmuştur. Üretilen ince filmlerde düşük elektriksel direnç, yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek ışık geçirgenliği elde edilmiştir (Güngör, 2005).

Bir çalışmada, Saf Titanyum oksit' in kristal filmleri, kalsiyum oksitli camlarda sol-jel ve daldırma metoduyla, alkolik solüsyon içeren tetraisopropyl orthotitan, isopropanol ve klorit asit ile hazırlanmıştır. Parametrelerin tanımı kimyasal konsantrasyon gibi, hidrofobik karakteristikleri ile, kristal, yapışık kaplama ve iletimin çekilme hızı, vizkozite, katalist türünün hazırlanmasında etkili olmuştur. Kristal yapısı, anataz faz XRD tarafından ve kalınlığı perfilometre tarafından ölçülmüştür. Gözenekliliği lorent-lorenz eşitliği kullanılarak UV-görünür spektroskopisi ile, ortalama tane boyutu atomik kuvvet mikroskopisi tarafından hesaplanmıştır. Sonuç olarak, Titanyum oksit elde edilen filmleri inceltir, saf, kristal, yapışkan, iletken ve mikro çatlaklardan muaftır. Filmler termal olarak, sol jel metoduyla  $TiO_2$  nano parçacıkları gibi hazırlandığında alçak kristalliğin arasında 100

ile 400 °C davranmıştır. Termik davranış sıcaklığında Kristallik artmış ve gözenekliliğin artmasıyla birlikte azalmıştır. Daha kalın ve daha yoğun filmler, gözenekli olanlardan daha çok hidrofobik özellik sunmuştur (Viana et al., 2006).

TiO<sub>2</sub> ince filmler (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) titanyum butoxid in hidrolizi ile sol-jel metoduyla hazırlanmıştır. Kaplama çözeltisinin hazırlanması Orthogonal deneysel dizayn metoduyla; deney faktörleri: Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> nın konsantrasyonu: H<sub>2</sub>O ve HCl nın katkılanması, solüsyonun çözüm ısısı araştırılmıştır. Üst solüsyonun optimum deneysel reçetesi elde edilmiştir. Ve TiO<sub>2</sub> ince filmler DTA, XRD ve SEM analizleri incelenmiştir. Filmlerin içindeki kristallerin miktarı ve boyutları ayrıca yükseltilmiştir ve 550<sup>0</sup>C de 3,5 saatte termal davranıştan sonra, yüzeyin çatlamış olduğu ve TiO<sub>2</sub> filmlerin içinde kristallerin düzensiz olarak dağıldığı gözlemlenmiştir (Wen et al., 2001).

TiO<sub>2</sub> ince filmler sol-jel sprej piroliz yöntemiyle titanyum alkoksit kullanılarak hazırlanmıştır. 1-butanol solüsyon 0,496 M aşırı saf titanyum isopropoxide, 0,28 M asetil aseton, 0,92 M H<sub>2</sub>O ve saf 1- butanol içeren karışımla hazırlanmıştır. Daha sonra 80 ve 1-butanol çözücü arasında 1-butanol solüsyon ilave edilmiştir. Sonuç olarak, 500°C sıcaklıkta, Titanyum tozunun XRD analizinde TiO<sub>2</sub> 'in esas kristal anataz fazda olduğunu görmüşlerdir. TiO<sub>2</sub> ince filmin dolaylı hal değişikliğinin bant boşluk enerjisi yaklaşık 3,45 eV olarak hesaplanmıştır (Suciu et al., 2009).

Vanadyum katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmler sol jel metoduyla 600<sup>0</sup>C de metal tuz kullanarak hazırlanmıştır. TiO<sub>2</sub> filmlerin XRD analizinde; anataz pik değerleri 110 aşağı vanadyum içerdiği, % 5 veya %10 mol yüksek kararlılık gösterdiği belirlenmiştir. % 5 veya %10 mol vanadyum katkılı filmler görünür dalga aralığında yüksek şeffaflık gösterdiğini tespit etmişlerdir. Vanadyum katkılı TiO<sub>2</sub> için band aralığının tahmin edilen değeri, saf TiO<sub>2</sub> filmin değerinden oldukça küçük (3.67 eV) olduğunu hesaplamışlardır (An et al., 2005).

Bu çalışmada, TiO<sub>2</sub> filmin uygulamaları, organik boyaların güneş fotokatalizi için Methil mavi(MB) ( $\lambda_{max} = 660$  nm), RR195 ( $\lambda_{max} = 540$  nm) ve RY145 ( $\lambda_{max} = 420$



nm) araştırıldı. Sonuç olarak,  $TiO_2$  güneş fotokatalitik sistem kullanılarak, boyaların renk bozunmasının boyutu tam olarak sınırlandırıldı (Kuo et al., 2005).

Ghadsı vd., (2001) yaptıkları çalışmada,  $CeO_2-TiO_2$  ince filmlerin sol-jel metodu kullanılarak 2500, 3000 ve 4000 rpm dönme hızlarında döndürme kaplama metodunu kullanarak cam altlıklar üzerine biriktirmişlerdir. Filmlerin optiksel özellikleri üzerine zamanın etkisini incelemiştir. Sonuç olarak, filmlerin absorpsiyon katsayılarından tahmin edilen optiksel bant aralıklarının değişmediğini gözlemlemiştir.

Yu vd.,(2001) yaptıkları çalışmada, nanometre boyutta saydam, anataz  $TiO_2$  ince filmler sol-jel metodu ile cam altlıklara hazırlanmıştır. Bu filmleri HCl çözeltisi ile muamele ederek değişimi incelemiştir.  $TiO_2$  filmlerinin, HCl çözeltisinden önce ve sonrası XRD, SEM ve UV ile karakterize edilmiştir. Çeşitli  $TiO_2$  filmlerinin fotokatalitik aktivite ve hidrofilik özelliği sırasıyla sulu metil oranjin 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 gözlemlemiştir.

Lokhande vd., (2004) yaptıkları çalışmada,  $TiO_2$  ince filmlerini, ITO kaplı cam substratlar üzerine  $TiCl_3$  çözeltisini oda sıcaklığında kimyasal biriktirme metodu kullanarak oluşturmuşlardır. Elde edilen numuneler iyi yapışkanlıkta amorf yapıdadır. Uygulanan metodun avantajı; kolay, düşük sıcaklıkta uygulanır olması ve tabakaların çok kısa sürede oluşmasıdır. Sonuç olarak,  $TiO_2$  filmleri gözenekli yapıdadır ve foto aktivite özelliği göstermektedir.

Bu çalışmada  $TiO_2$  ince filmler sol-jel prosesi kullanılarak cam alt tabanlar üzerinde oluşturulmuştur. Bu işlem için gerekli çözelti uygun miktarlarda titanyum-tetraizopropoksit, 2-propanol ve nitrik asit içermektedir. Kaplanan filmler seyreltik asite daldırılarak yüzeyin hidrofilik hale gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra film yüzeyine (3-aminopropil)-trietoksisilan (APTES) ve oktadesiltrioklorosilan (OTS) bileşiklerini

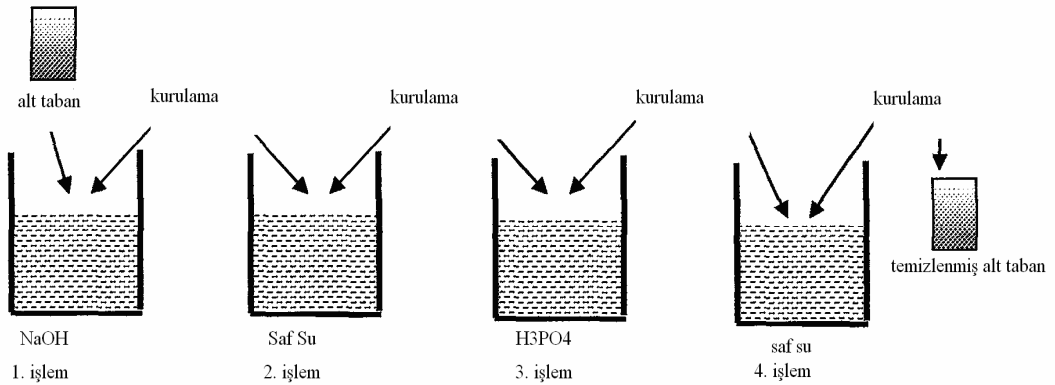
kullanarak silanlama işlemi ni uygulamıştır ve silanlanmış bu yzeye lere floresans boyar maddenin bağlanmasın ı amaçlamıştır. Sonuç olarak, her bir adımdaki reaksiyonların UV-visible soğurma spektrofotometresi, spektrofluorometre, FTIR, floresans mikroskobu ve temas açısı olümü ile karakterize etmiştir (Özmen, 2006).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, ilk önce alt taban olarak kullanılan kuartz camlar üzerine sırasıyla  $TiO_2$  ve azo boya ince filmlerinin oluşturulması ve daha sonra da elde edilen bu ince filmlerin elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan verilerin alındığı ölçüm yöntemleri verilmektedir.

#### 3.1 Alt Tabanların Hazırlanması

Üzerine ince film oluşturulacak olan alt tabanların fiziksel özellikleri, ince filmin kalitesi üzerinde en etkili olan faktörlerdendir. Oluşturulan filmlerde kristalleşme alt tabanın kristal yapısına ve kullanılan malzemelerin oranlarına bağlıdır. Cam Amorf yapıda olduğu için deneyimizde alt taban olarak cam kullanılmıştır. Kristalleşme kullanılan malzemenin temizliğine ve yüzey düzgünlüğüne bağlıdır. Bu nedenle, cam alt tabanlar temizlenmiştir ve bu işlem Şekil 3.1. de görüldüğü gibi; dört aşamada yapılmıştır.



Şekil 3.1. Cam alt tabanların temizleme işlemi

1. İşlem: Camların üzerindeki tozların giderilmesi için cam altlıklar birinci kapta bulunan NaOH içerisinde 10 dakika bekletildi. Daha sonra NaOH'tan çıkarılıp temiz bir ortamda kurutuldu.

2. İşlem: Birinci işlemde geçirilmiş olan camın üzerinde bulunabilecek yağ ve diğer lekeleri temizlemek için cam altlıklar saf suyun içinde (ikinci kaptaki) 10 dakika bekletildi. İşlem bittikten sonra cam altlıklar dışarı alınıp, temiz bir ortamda kurutuldu.

3. İşlem: İkinci kaptaki saf suyla temizlenen ve kuru halde bulunan cam altlıkların yüzeyinde oluşabilecek pürüzlerin giderilmesi ve yüzey düzgünlüğünün sağlanması için, cam altlıklar üçüncü kaptaki bulunan  $H_3PO_4$  çözeltisinde 10 dakika bekletildi. Kaptan çıkarılarak doğal ortamda kurutuldu.

4. İşlem: Üç aşamadan sonra cam altlıklarda kalmış olabilecek son kalıntıların da temizlenmesi için cam altlıklar dördüncü kaptaki bulunan saf su içerisinde 10 dakika bekletildi ve doğal temiz ortamda kurutuldu, ön temizleme işlemi tamamlanmış oldu.

### **3.2 Daldırma Kaplama Yöntemi**

Daldırma Yöntemi; altlığın bir tank içindeki sıvının içine daldırıldığı ve sıcaklık ve atmosfer koşullarının kontrol edildiği ortamda aynı hızla geri çekildiği bir işlem olup sıvı ya da katı film oluşturmak için kullanılmaktadır. Esnek ve uzun bir altlık kullanılırsa, sürekli kaplama yapılmasına da olanak sağlamaktadır. Bu amaçla reaksiyonlarda alkoksit karışımları tercih edilmektedir. Kaplanacak yüzeyin çözeltiyle iyi bir şekilde ıslatılması kaplama kalitesi açısından çok önemlidir. Bu çalışmada, çözücü olarak etanol kullanılmıştır.

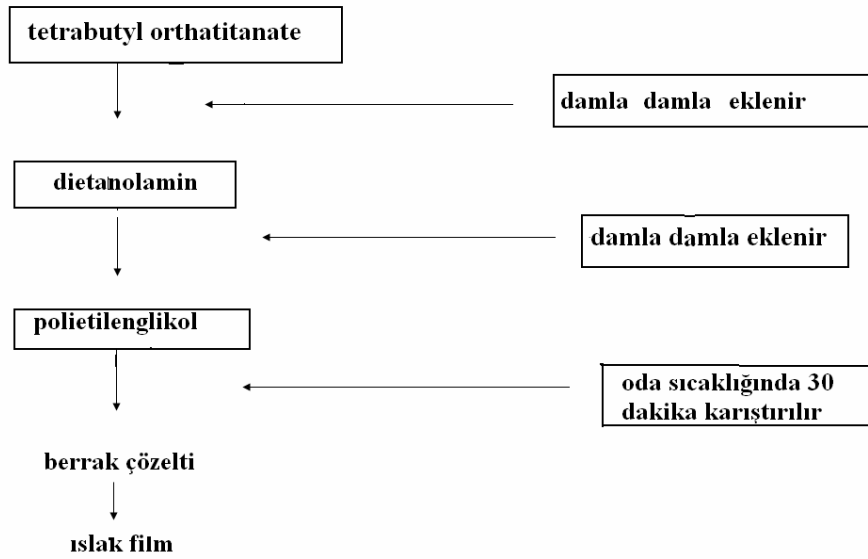
### **3.3. Etüv**

Etüv üzerinde film oluşturacak alt taban olarak kullanılan cam altlıkların ısıtılmasında kullanılır ve alüminyum folya ile izole edilmiş ısıtıcının gücü 2500 W olup 220V ve 50 Hz de alternatif akımla çalışır.

### 3.4. Çözeltilerin Hazırlanması

#### 3.4.1. TiO<sub>2</sub> çözeltisinin hazırlanması

Birinci aşamada; etil alkol içerisinde belirli oranlarda; tetrabutyl orthatitanate (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti) ve dietanolamin (C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>) ilave edilerek ve oda sıcaklığında berrak sol olana kadar manyetik karıştırıcı içinde karıştırılır. Karıştırma işlemi devam ederken TiO<sub>2</sub> çözeltisinin içerisinde belirli oranda polietilenglikol HO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H çok yavaş bir şekilde damla damla ilave edilir. Bu esnada sol her aşamada şeffaf olmalıdır ve içerisinde herhangi bir çökeltme veya taneciklenme görünmemelidir. Hazırlanan solün ortamdaki nemden etkilenmemesi için beherin üstü kapatılır. Karıştırma işleminden sonra sol, film oluşturmak için hazır hale gelmiştir. Bu şekilde TiO<sub>2</sub> ince film oluşturmak için sol hazırlama işleminin şematik olarak gösterimi de Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Titanyum solünün hazırlanması

TiO<sub>2</sub> ince filmleri oluşturmak için kullanılan çözeltilerin miktarları Çizelge 3.1 de verilmektedir.

Çizelge 3.1. TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin oluşturulmasında kullanılan çözeltilerin miktarı

Örnek	TiO <sub>2</sub> miktarı	Oran (TiO <sub>2</sub> :Tan)	Sıcaklık (°C)
1	2 ml	-----	500
2	-----	0:2	100
3	2 ml	1:1	100
4	2ml	1:3	100
5	2ml	3:1	100
6	2ml	0:2	100

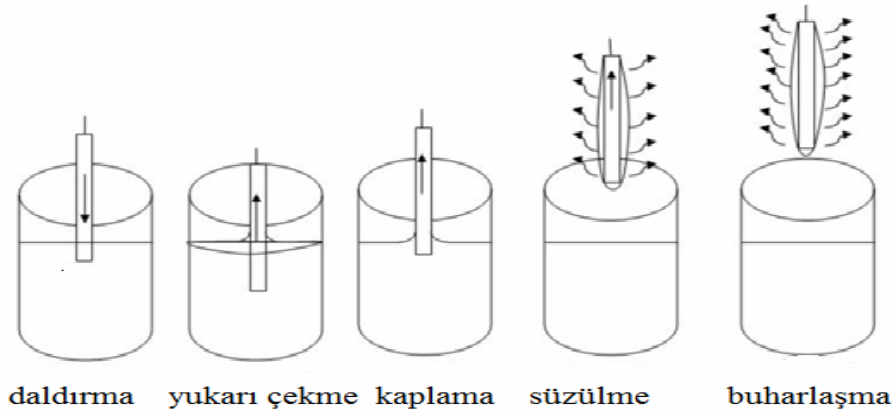
### 3.4.2. Boyar madde çözeltisinin hazırlanması

II. aşamada; 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (tan) belirli 0,05 gr oranda alınarak 20 ml metanol de çözülmüştür.

### 3.5. İnce Filmlerin Oluşturulması

Üzerine ince film oluşturulacak olan cam altlıklar uygun boyutlarda kesilir ve daha önce anlatıldığı gibi temizlik işlemlerinden geçirilir. Böylece üzerine ince film oluşturmaya hazır duruma getirilmiş olan altlıklar üzerine sol-jel daldırma kaplama metodu kullanılarak birçok TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin oluşturulması aşamasına geçilir. Bu işlemler için yukarıda nasıl hazırlandığı detaylı bir şekilde anlatılan değişik oranlarda TiO<sub>2</sub> ve azo içeren çözeltiler kullanılmıştır.

İlk önce TiO<sub>2</sub> ince filmleri oluşturuldu. Şekil 3.3 de görüldüğü gibi, alt taban daha önce hazırlanmış olan beherdeki TiO<sub>2</sub> çözeltisine daldırıldı ve 10 dakika çözelti içinde bekletildi. Daha sonra yavaş yavaş 1 dakika içinde yukarıya doğru çekildi. Üzeri kaplanmış olan bu alt taban yaklaşık olarak üzerinde ki sıvıların akması için çözeltiden çıkarıldıktan sonra 5 dakika kadar o durumda tutuldu. Son işlem olarak, alttaban 500°C' deki fırında 1 saat ısısal işleme tabi tutuldu. Azo boya içeren diğer örneklerde aynı şekilde oluşturuldu. Tek fark son ısısal işlemde fırının sıcaklığı 100°C olarak ayarlandı.



Şekil 3.3. Daldırma yöntemi ile film oluşturma işleminin aşamaları.

### 3.6. Karakterizasyon İşlemlerinde Kullanılan Teknikler

#### 3.6.1. X- ışınları kırınımı (XRD)

1912 yılında Von Lue tarafından keşfedildikten sonra, X-ışınları kırınımı bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bir bilgi akışı sağlamıştır. Kristal malzemelerin atomların geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir (Holler et.al, 1998).

Kristal yapısı fotonların, nötronların ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir. Bir X ışını fotonunun enerjisi de dalga boyuna bağlı olarak

$$E=hc/\lambda \quad (3.1)$$

Burada h Planck sabiti olup değeri  $h=6.63 \cdot 10^{-34}$  Js'dir. Denklem (3.1) de yer alan sabit değerlerin yerine yazılması ile dalga boyu  $\lambda$  için aşağıda verilen denklem elde edilir.

$$\lambda =12400/E(eV) \quad (3.2)$$

Bragg Yasası  $\lambda$  ve  $\theta$  nin uyumunu gerektirir. Üç boyutlu bir kristale herhangi bir açıyla çarpan  $\lambda$  dalga boyuna sahip tek renkli X ışınları genel olarak kristal tarafından yansıtılmayacaktır. Bu kristalde Bragg yansımaları gerçekleştirmek için dalga boyunun veya açının taranması gerekir. Kırınım yöntemleri özellikle bunları gerçekleştirmek için düzenlenir. Şekil 3.4. de deneylerimizde XRD ölçümlerini yaptığımız cihazın resmi görülmektedir.



Şekil 3.4. XRD cihazı

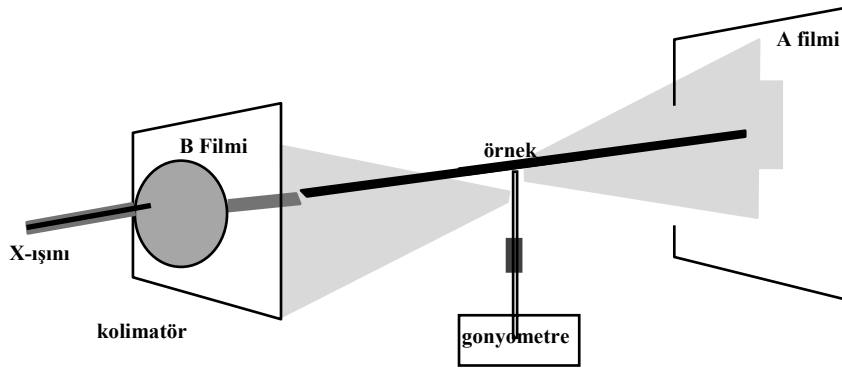
X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X Işını kırınım spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X ışını denilen Ultraviyole ışıktan daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır. izafet.Com – X-Ray Diffractometer denilen aletler ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Ayrıca detektör ve ışın doğası da önemli etkenlerdir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-Işını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilir.

Bu inceleme sırasında XRD ölçümleri için dalga boyu  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$  olan  $\text{CuK}_\alpha$  radyasyonu veren PW3040/60 X'Pert PRO markalı X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Bütün örneklerin XRD şablonları  $10^\circ - 80^\circ (2\theta)$  aralığında olacak



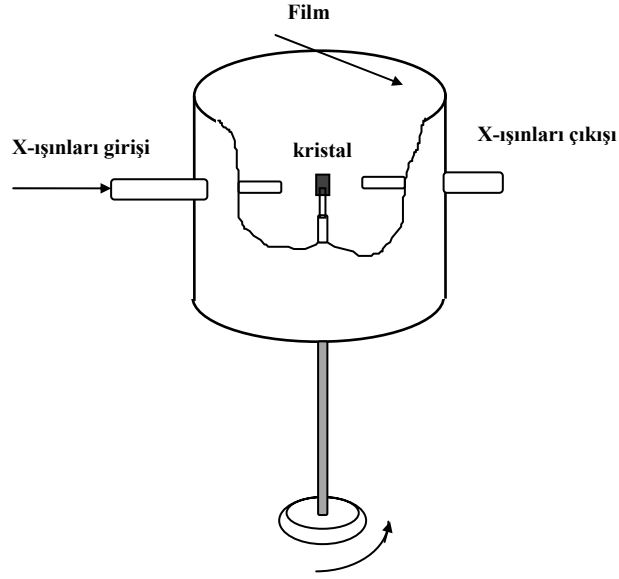
şekilde alınmıştır. Materyal analizi için üç farklı X-ışını yöntemi vardır. Kristal yapısının mükemmelliği ile ilgili bilgilere ise lekelerin koyuluğundan ulaşılır.

Laue tekniğinde; Şekil 3.5. de görüldüğü gibi, kristal sabit pozisyonda tutulurken, kristal üzerine oldukça geniş aralıkta dalga boyuna sahip X-ışını demeti gönderilir. Bu teknikte X-ışınlarının geniş açısı ve düzlemler arasındaki uzaklık hangi dalga boyu ile girişim sağlıyorsa o dalga boyu ile ilgili maksimumlar oluşur. Bu nedenle kırınım deseni film üzerinde oluşan parlak girişim spotları şeklinde oluşur. Bu teknik elektronik düzenek endüstrisinde kristal yönelmelerinin tayininde çok faydalı olmaktadır. Bu, Laue deseninin simetri özellikleri çalışılarak sağlanmaktadır. Kristal yapısının mükemmelliği ile ilgili bilgilere ise lekelerin koyuluğundan ulaşılır.



Şekil 3.5. Laue yöntemi için deneysel düzenek.

Döner kristal yönteminde; monokromatik (tek dalga boylu) X-ışını kullanılırken kristal Şekil 3.6. da görüldüğü gibi, sabit eksen etrafında döner.  $\theta$  , belirli bir düzlemden maksimum yansıma elde edilinceye kadar değiştirilir. Maksimum yansımanın elde edildiği noktada  $\theta$  açısı ve  $\lambda$  dalga boyu bilindiğinden, Bragg denklemi kullanılarak düzlemler arasındaki  $d$  uzaklığı hesaplanabilir.



Şekil 3.6. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek (Atalay, 1995)

Kristal, eksenini etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalga boyu sabit olduğundan, ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı  $\theta$  ve düzlemler arası  $d$  uzaklığı Bragg yasasını sağladığı zaman kırınım meydana gelir. Düşey dönme eksenine paralel bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde yansıma verirler. Diğer tabakalar ise yansıma verirler. Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden çıkarılarak birim hücredeki atomların yerleri ile birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir.

Toz metodunda; monokromatik X-ışını demeti ince toz haline getirilmiş örnek üzerine gönderilir. Bu küçük kristalcikler demet doğrultusuna göre geliş güzel doğrultularda bulunurlar.  $\lambda$  sabit olduğundan kristal düzlemi ile uygun  $\theta$  açısına denk geldiğinde maksimum yansıma meydana gelecektir. Bu montaj, film üzerinde dairesel difraksiyon desenleri meydana getirir. Bu teknik, özellikle geliş güzel yönelmiş polikristal örnekler söz konusu olduğunda çok kullanışlıdır.

### 3.6.2 UV-VIS spektrometresi

Bir UV-VIS (mor ötesi ve görünür bölge) spektrometresi ışık kaynağı, bir monokromatör (dalga boyu seçicisi) ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline dönüşen optik sinyal bir kaydedici ya da galvanometre ile ölçülür.

Maddeden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlamak için geçen demet şiddetini ölçmek üzere düzeneğe dedektör yerleştirilmiştir. Mor ötesi ve görünür bölgede kullanılan üç türlü dedektör vardır. Bunlar, fotovoltaik dedektörler, fototüpler ve foto çoğaltıcı tüplerdir.

Örneklerin bant aralığı enerji değerini belirlemek için farklı dalga boylu fotonlara karşılık örneğin soğurma katsayılarını bilmek gerekir. Bunun için, Şekil 3.7. de görülen Perkin Elmer UV-VIS lambda 20 spektrofotometre cihazı geçiş ve soğurma ölçümleri için kullanılmıştır. Soğurma ölçümleri yapılırken spektrometredeki çift ışığın birinin önüne ince film örneği diğerinin önüne de kaplanmamış alt taban cam koyularak alt taban camından kaynaklanan soğurma etkisi ortadan kaldırılmıştır. İlk olarak spektrometre kullanılarak farklı dalga boylarına karşılık geçiş değerleri ( $I/I_0$ ) bulunmuştur. Daha sonra farklı dalga boylarına karşılık gelen soğurma katsayısı  $\alpha$ , örneğin kalınlık değerini ve geçirgenlik değerlerini aşağıdaki denkleme koymak suretiyle hesaplanmıştır.

$$\alpha = 1/d \ln(I/I_0) \quad (3.3)$$



Şekil 3.7. UV sistemi

Optik geçirgenlik-soğurma ve optik bant aralığı değerleri görünür dalga boyları (300-800 nm) arasında hesaplandı.

### **3.6.3 Taramalı elektron mikroskobu analizleri (SEM)**

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp yansıma prensibine dayanır. Bu yansıyan elektronlar ve buna bağlı olarak X-ışınları kullanılarak değişik analizler yapılarak yüzeyin topografisi elde edilir. Numunelerin mikro yapısal özelliklerinin analizi için yüksek çözünürlüğe sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılır. Şekil 3.8. de SEM ölçümlerinde kullanılan SEM cihazının resmi görülmektedir.

LEO 440



Şekil 3.8. Sem sistemi

Kaplama yaptığımız numunelerin yüzey morfolojilerinin karakterizasyonu SEM-LEO 440 ile incelendi.  $TiO_2$  içine farklı oranlarda azo boya katkılanmış hazırlanan numunelerin mikro yapısı ve film kalınlığına bakıldı. SEM resimlerinden film kalınlığı ölçümleri SEM ile yandan alınan görüntülerden elde edildi. Yan kesitten alınan görüntülerde filmlerin yüzey pürüzlülüğü hakkında kabaca tahmin yapılabilir.

#### 3.6.4 Elektriksel ölçümler

Bu bölümde daldırma kaplama yöntemiyle hazırlanmış olan ince film numunelerinin öz direnç, öz iletkenlik ve hall mobilite değerlerini bulmak için kullanılan yöntemler ve bunlara ait teorik bilgiler verilecektir. Bir iletkenin direnci

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.4)$$

Burada,  $L$  iletkenin uzunluğu ve  $A$  ise kesit alanıdır. Bu ifadeye göre, iletken boyunca akım yoğunluğu iletkenin her noktasında  $J$  'nin sabit olduğu kabul edilir. Ve

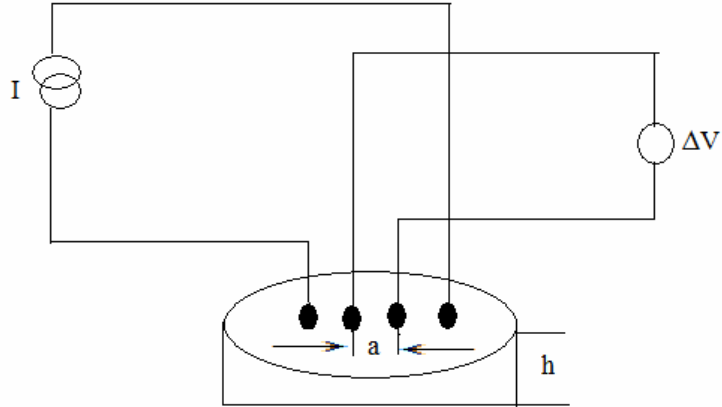
genel olarak, ölçülen öz direnç iletkenin hacmi üzerinden öz dirençlerin ağırlıklı ortalamasıdır. 'Ağırlık' akım yoğunluğunun karesi (J.J) alınarak hesaplanır.

Akım, iletken içinde bir a bağlantı noktası içerirse; numune içindeki akım yoğunluğu, bağlantı noktası altında aniden artar. Akış yönündeki akım, hızlı bir şekilde yayılır ve her noktada oldukça sabit olur. Akım, çıkış bağlantısında tekrar toplanmalıdır. Etkin numune direnci, sabit olmayan akım yoğunluğundan dolayı

$$\rho \frac{L}{A} \text{ . Hesaplanamaz.}$$

Bu problem dört nokta ölçümü ile çözümlenebilir. Dört nokta ölçümünde, akım yoğunluğunun değişmez olduğu akımın ilerleme yönünde voltaj düşmesi olur. Direnç, voltaj proplarının ayrılma aralığı kullanılarak numune öz direncinin hesaplanmasıyla bulunur.

Dört nokta ölçümü, bir numune üzerine dört ayrı noktadan elektriksel bağlantı yapılarak alınır ve bu bağlantılardan ikisi boyunca bir elektrik akımı verilir diğer iki bağlantıdaki elektriksel potansiyel ölçülür. Böyle bir ölçüm Şekil 3.9. da verilmiştir.



Şekil 3.9. Dört nokta ölçüm tekniği şeması

Şekil 3.9. da görüldüğü gibi; dört elektrot sıralı olarak dizilir ve dış elektrotlar boyunca bir I akımı verilir. Bir elektrometre yardımıyla iç elektrotlardaki dört-nokta voltajı ölçülür. Elektrometrenin giriş empedansı çok yüksek iken (100 GΩ civarında), elektrometre elektrotlarındaki akım örnek boyunca dış kaynak akım elektrotlarından üretilen akım ile karşılaştırıldığında ihmal edilir. Böylece, ölçülen dört-nokta direnci  $V/I$ , dört elektrot ve örnek arasındaki bağlantı direncinden herhangi bir katkı içermez.

Dört-nokta metodu, sonlu h kalınlığındaki bir dilim üzerine yerleştirildiğinde yüzeye dik gerilim gradiyenti oluşturacaktır. Bu gradiyentin ihmal edildiği incelikte bir dilim elde edildikten sonra bu uygun dilimin öz direnci bulunabilir. Sonlu kalınlıktaki sonsuz bir tabaka üzerindeki bir dört nokta probu için aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$\rho = (\Delta V/I) h(\pi/\ln 2) F(h/a) \quad (3.5)$$

Burada;

$\rho$ = tabakanın öz direnci

h=film kalınlığı

a=prob aralığı

$F(h/a)=h \rightarrow 0$  için düzeltme faktörü

$$h \ll a \text{ olduğunda} \quad \rho = (\pi/\ln 2) h (\Delta V/I) \quad (3.6)$$

$$h \gg a \text{ olduğunda} \quad \rho = 2 \pi a (\Delta V/I) \quad (3.7)$$

şeklindedir. Dört nokta metodu, çoğu zaman bağlantı direnci çok büyük iken yarı iletkenlerde öz direnç ölçümleri için kullanılır. Özellikle, yarı iletken kristallerdeki ince yüzeylerin veya yakın yüzey tabakalarının öz direnç ölçümlerinde kullanılır.

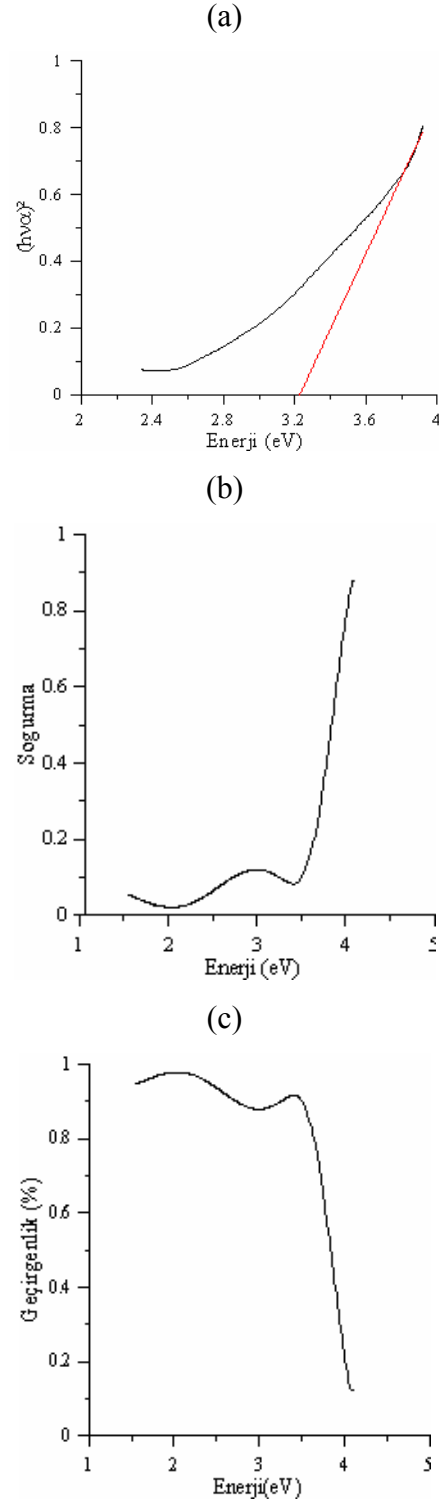
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

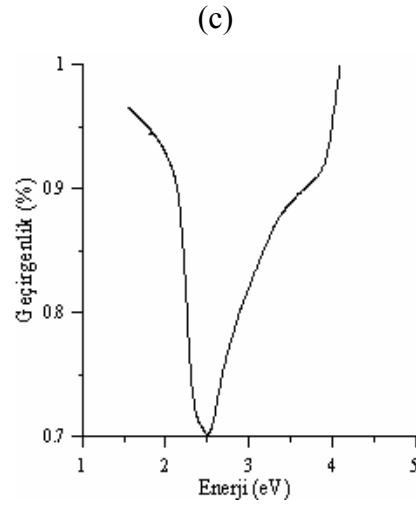
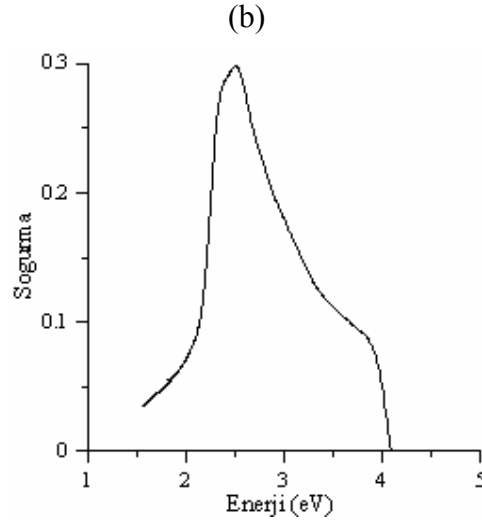
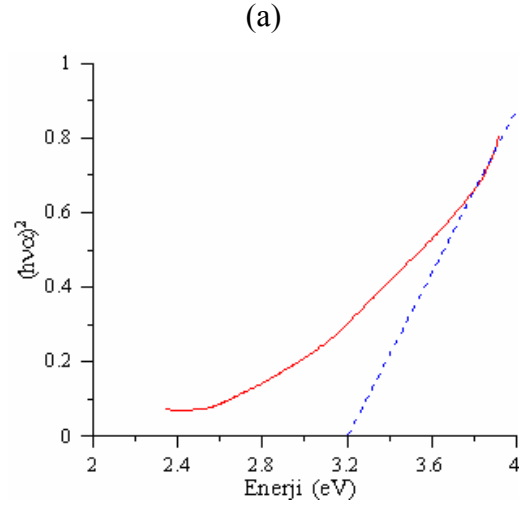
Bu çalışmanın önemli kısımlarından biri TiO<sub>2</sub> ince film örneklerinin optiksel bant aralığını hesaplamaktır. Farklı çözeltilerle hazırlanan TiO<sub>2</sub> ince filmlerin geçirgenliği ve soğurması 0.3-0.8 µm dalgaboyları arasında incelenmiştir. Optik bant aralığı hesapları yapılmıştır.  $(\alpha hv)^2-hv$  grafiği çizildiğinde bir lineer çizgi elde ediliyorsa soğurma direk izinli geçişi vardır (Maruyama, 1998). Buna göre bu lineer çizginin extrapolasyonu ile elde edilen doğrunun hv eksenini kestiği nokta optik bant aralığı E<sub>g</sub> yi verir. A değerleri her bir örnek için UV ile dalga boyuna göre alınan Şekil 4.1(b), Şekil 4.2(b), Şekil 4.3(b), Şekil 4.4(b), Şekil 4.5(b) ve Şekil 4.6(b)'de verilen soğurma eğrileri kullanılarak bulunmuştur.

Örneklerin enerji bant aralığı değerleri, örneklerin  $(\alpha hv)^2$ 'nin hv'ye karşı çizilen grafiğini extrapolasyonu ile bulunmuştur. Şekil 4.1 (a)'da TiO<sub>2</sub> ince filminin UV görünür bölgesinde  $(\alpha hv)^2-hv$  eğrisi ve bu eğrinin eğiminin sabitleştiği bölgede çizilen extrapolasyon doğrusunun hv eksenini 3.22 eV'ta kestiği, Şekil 4.2 (a)'da Tan ince filminin UV görünür bölgesinde  $(\alpha hv)^2-hv$  eğrisi ve bu eğriye ait extrapolasyon doğrusunun 3.20 eV'ta kestiği, Şekil 4.3 (a)'da Titan-Tan ince filminin UV görünür bölgesinde  $(\alpha hv)^2-hv$  eğrisi ve bu eğriye ait extrapolasyon doğrusunun 2.79 eV'ta kestiği, Şekil 4.4 (a)'da Titan-Tan (1:3) ince filminin UV görünür bölgesinde  $(\alpha hv)^2-hv$  ve bu eğriye ait extrapolasyon doğrusunun 0.77 eV'ta kestiği, Şekil 4.5 (a)'da Tan (1:1) ince filminin UV görünür bölgesinde a)  $(\alpha hv)^2-hv$  ve bu eğriye ait extrapolasyon doğrusunun 1.77 eV'ta kestiği ve Şekil 4.6 (a)'da Titan-Tan (3:1) ince filminin UV görünür bölgesinde a)  $(\alpha hv)^2-hv$  ve bu eğriye ait extrapolasyon doğrusunun 1.92 eV'ta kestiği görülmektedir. Çizilen teğet çizgilerin hv eksenini kestiği noktalar, örneklerin E<sub>g</sub> bant aralığı enerjisine tekabül eder.

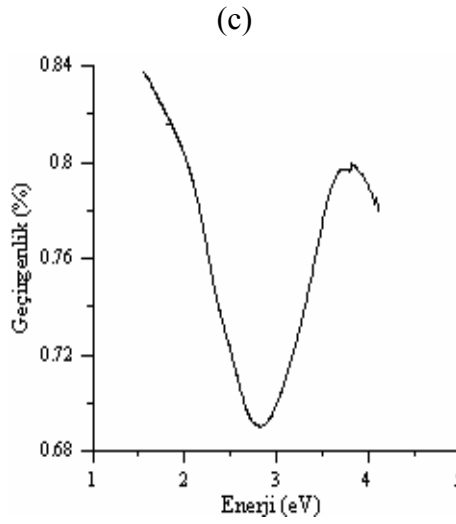
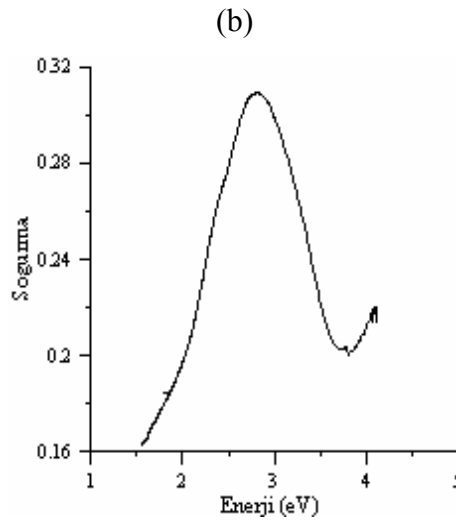
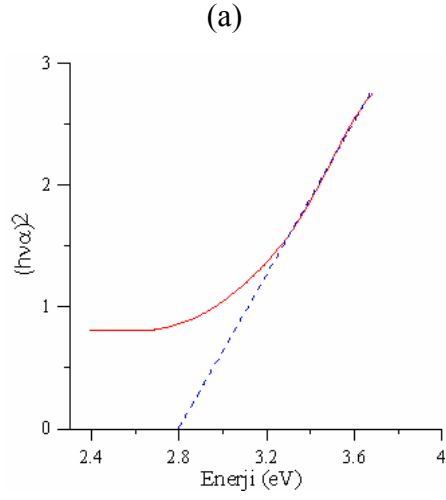




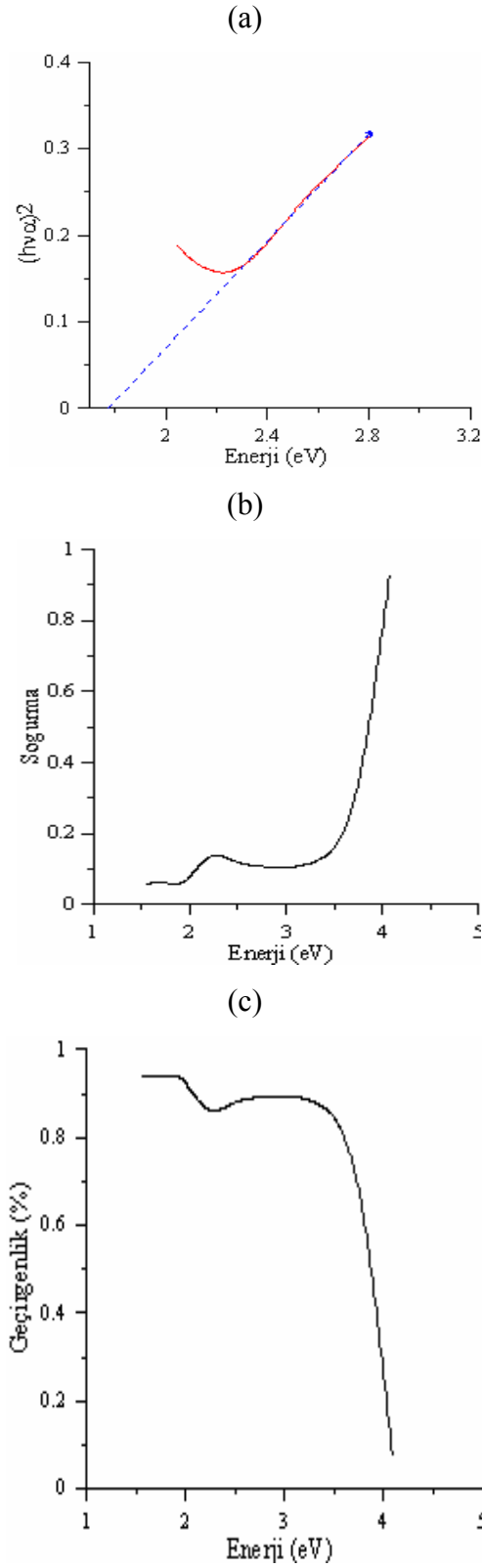
Şekil 4.1. TiO<sub>2</sub> ince filminin UV görünür bölgesinde a)  $(\alpha\nu)^2$ -hv, b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri



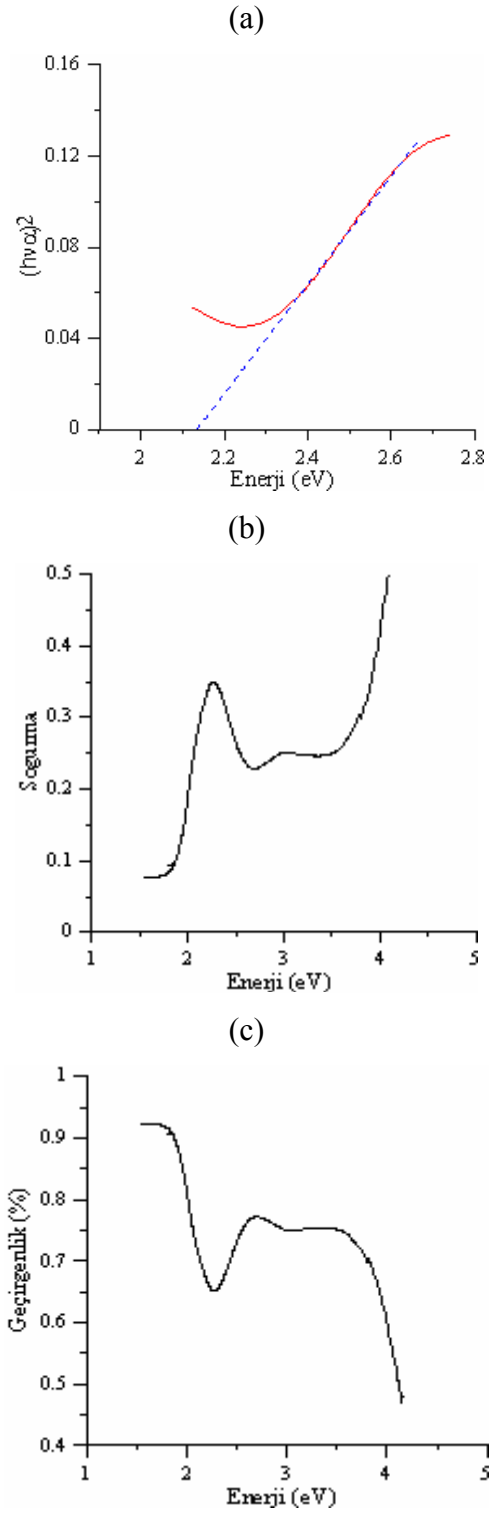
Şekil 4.2. Tan ince filminin UV görünür bölgesinde a)  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ , b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri



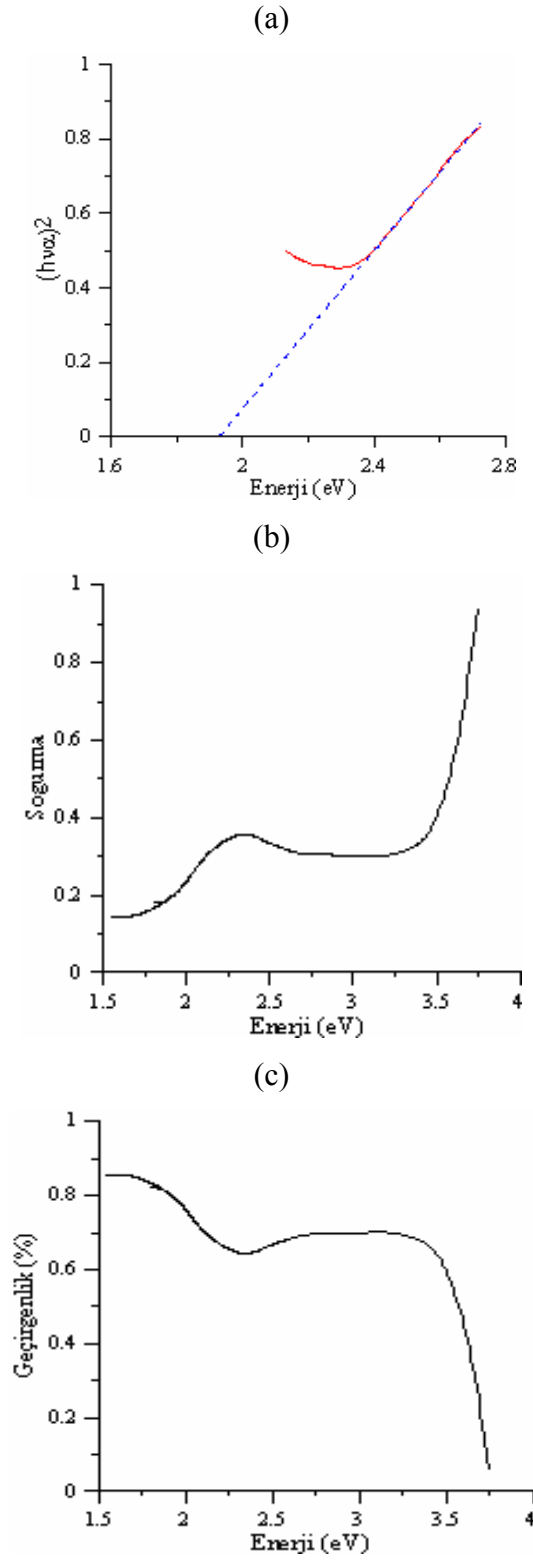
Şekil 4.3. Titan-Tan ince filminin UV görünür bölgesinde a)  $(\alpha hv)^2-hv$ , b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri



Şekil 4.4. Titan-Tan (1:3) ince filminin UV görünür bölgesinde a)  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ ,  
b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri

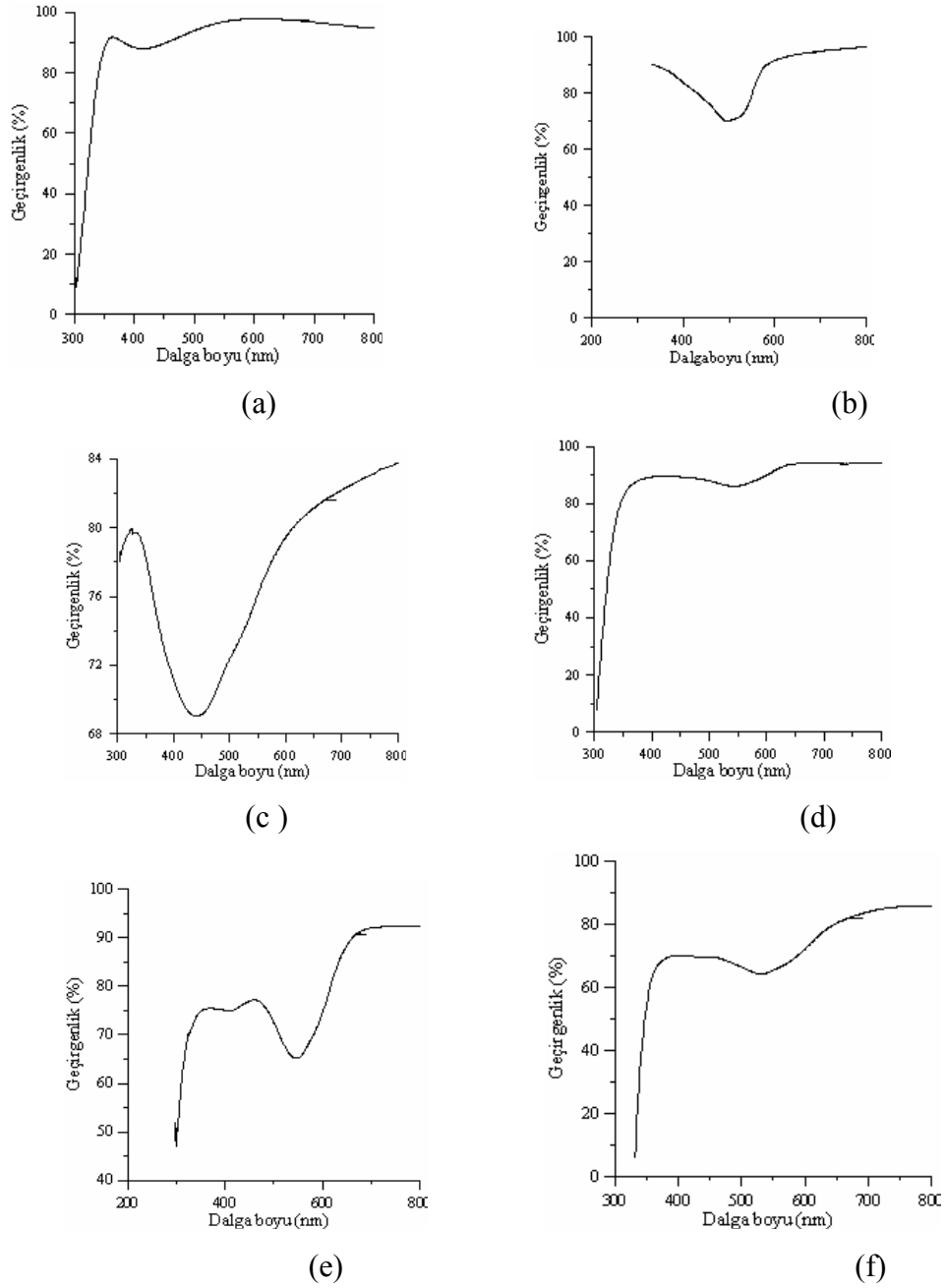


Şekil 4.5. Titan-Tan (1:1) ince filminin UV görünür bölgesinde a)  $(\alpha hv)^2-hv$ , b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri



Şekil 4.6. Titan-Tan (3:1) ince filminin UV görünür bölgesinde a)  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ , b)soğurma, c)geçirme (%) grafikleri

Filmler UV aralığında opaktırlar. Filmlerin geçirgenliğine baktığımızda Şekil 4.7. den anlaşılacağı gibi dalga boyu arttıkça (UV den IR bölgesine doğru) geçirgenliğin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.7. (a)Titan, (b)Tan, (c)Titan+Tan, (d) Titan+Tan(1:3), e) Titan+Tan(4:4), f) Titan+Tan(3:1), ince filminin geçirme (%) – dalga boyu grafiği

Çizilen teğet çizgilerin hv eksenini kestiği noktalar, örneklerin E<sub>g</sub> bant aralığı enerjisine tekabül eder ve değişik örneklere ait elde edilen bant aralığı enerji değerleri Çizelge 4.1. de verilmektedir. Bant aralıklarının sistematik bir değişim göstermediği görülmüştür. TiO<sub>2</sub> in bant aralığı anatase yapı için 3.2 eV dur (Sam et al, 2007). Hesaplanan tüm E<sub>g</sub> değerleri Çizelge 4.1. de verilmektedir.

Çizelge 4.1. TiO<sub>2</sub> için hesaplanan optik bant aralıkları

Numune Adı	Hesaplanan Optik Bant aralığı (eV)
TiO <sub>2</sub>	3,22
Tan	3,20
Titan+Tan	2,79
Titan+Tan(1:3)	1,77
Titan+Tan(1:1)	2,13
Titan+Tan(3:1)	1,92

## 4.2 İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

Filmlerin kristal yapısı X ışını difraktometresi ile (PW3040/60 X'Pert PRO) incelenmiştir. Karakterizasyon sırasında dalga boyu 1.5405 Å olan CuKα X ışınları kullanılmıştır. XRD grafiğinden tetragonal kristal yapıya sahip filmlerin düzlemler arası uzaklığı hesaplanmıştır. Bu parametreler hesaplanırken Bragg yasası kullanılmıştır. Tetragonal yapı için düzlemler arası uzaklık;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

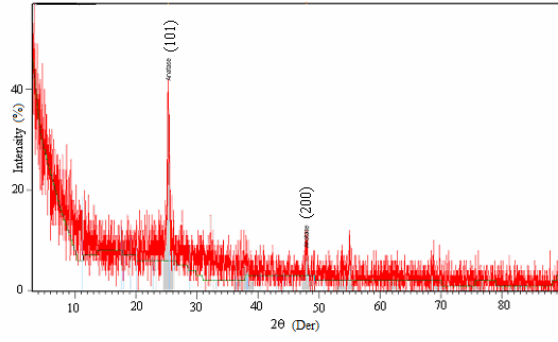
eşitliği ile verilmektedir. Değişik oranlarda ve sıcaklıklarda hazırlanan daldırma yöntemi ile hazırlanan TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin XRD grafikleri Şekil 4.8. de görülmektedir. Elde edilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerin anatase formda kristalleşmeleri ayrıntılı



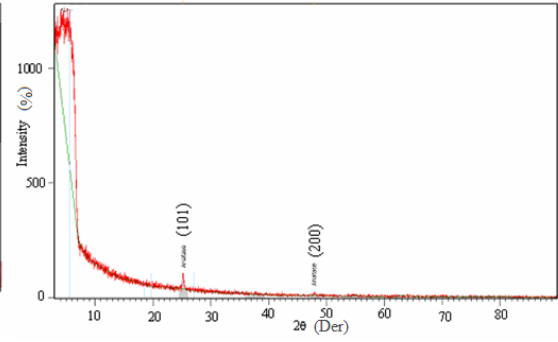
olarak gösterilmiştir.  $\text{TiO}_2$  filmlerin gözlenen piklerine karşılık gelen açı değerleri düzlemler arası mesafe (d) ve hkl düzlemleri Çizelge 4.2. de verilmiştir. Elde edilen XRD desenleri literatürle uyum içerisindedir.

Çizelge 4. 2.  $\text{TiO}_2$  filmlerinin XRD kırınım desenlerinden elde edilen veriler

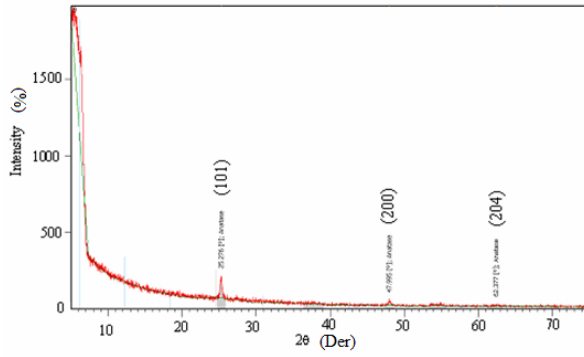
2 $\theta$ (derece)	d ( $\text{Å}^0$ )	(hkl)
25,85	3,44	(101)
47,98	1,90	(200)
25,20	3,53	(101)
47,87	1,89	(200)
68,29	1,37	(116)
25,27	3,44	(101)
47,98	1,90	(200)



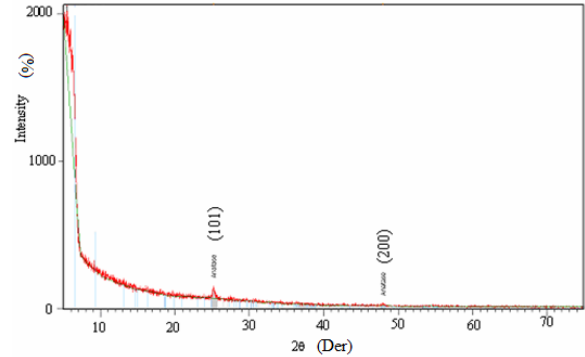
(a)



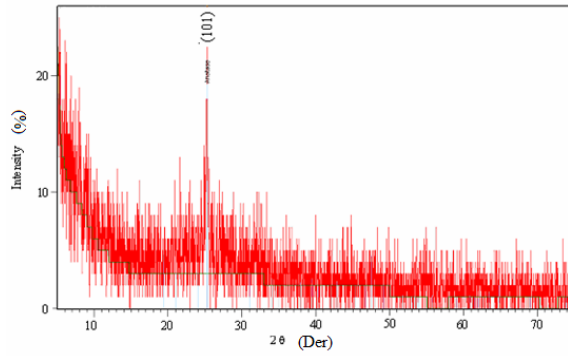
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.8. Cam üzerine hazırlanmış 500C ısıtılmış katmanlı a)TiO<sub>2</sub> b)Ti-Tan(1:1) c) Ti-Tan(3:1) d) Ti-Tan(1:3) e)Ti-Tan(0:3) ince filmlerin XRD grafiği

Altı farklı TiO<sub>2</sub> ince film örneği için elde edilen XRD grafiklerinde görüldüğü gibi TiO<sub>2</sub>'in tüm görünen piklerini gösteren kırınım desenleri tetragonal yapıdaki TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin (101) düzlemlerinden gelen yansımalarından kaynaklanmaktadır. Tüm TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin XRD şablonlarının (101) düzlemi boyunca beklenen bir şekilde yönelme gösterdiği gözlenmektedir. TiO<sub>2</sub> filmler hem anataz hem de rutil formda kristalleir ve bu formların yapısı tetragonaldir. Elde edilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerin anataz yapıları Şekil 4.9. da ayrıntılı olarak verilmiştir. TiO<sub>2</sub> filmlerin gözlenen piklerine karşılık gelen açı değerleri düzlemler arası mesafe (d) ve hkl düzlemleri Tablo 4.2. de verilmiştir. Elde edilen XRD desenleri literatürde uyum içerisindedir.

XRD kırınım deseninden yararlanarak Debye Scherrer formülüne göre TiO<sub>2</sub> tane boyutu ve yarı şiddet genişliği arasındaki bağıntı

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.2)$$

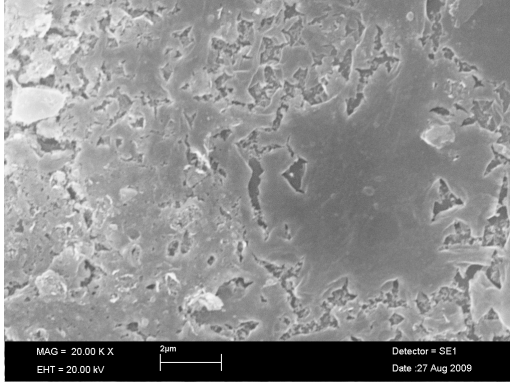
ifadesiyle verilir. Burada D tane boyutudur.  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  kullanılan X ışınının dalga boyudur.  $\beta$ , X ışını kırınım deseninde gösterilen pikin yarı şiddet genişliğidir ve  $\theta$  Bragg açısıdır. X ışını kırınım sonuçlarından yarı şiddet genişlikleri ve bragg açısı bulunmuş ve (4.2) eşitliği kullanılarak filmlerin tane boyutu 1,70 nm olarak hesaplanmıştır.

### 4.3 SEM Analizleri

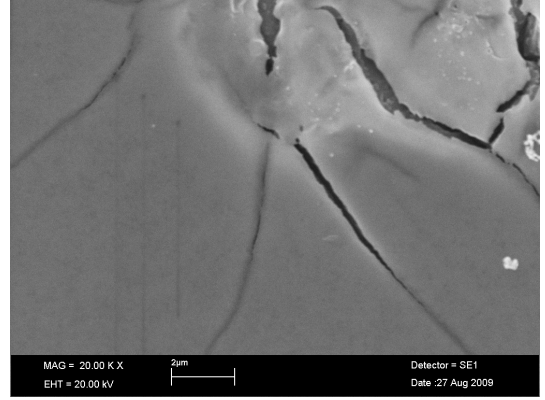
TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin SEM fotoğrafları çekilmiş ve sonuçlar şekilde farklı büyütme oranlarında gösterilmiştir. SEM fotoğraflarında üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerin kalınlıklarının yaklaşık olarak 35,40µm civarında olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.9. da filmlerin yüzeyleri üzerinde farklı büyüklüklerde çatlaklar gözlenmiş olup bunların filmin çözeltiden çıkarılması esnasında çözeltinin gaz çıkışına maruz kalabilmesi sebebiyle numunenin yüzeyinde tutunmaya çalışan çözeltinin yüzeyinde

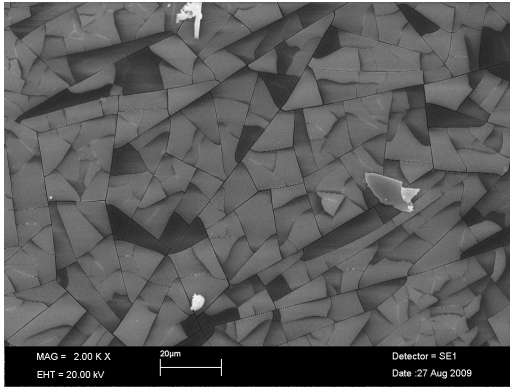
oluşan yüksek basınç ve bu basınça karşı koyan yüzey enerjisinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



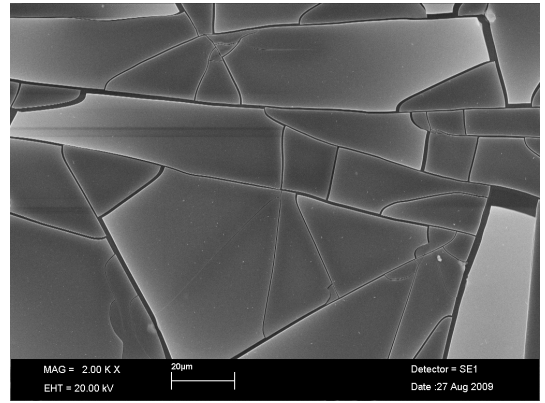
(a)



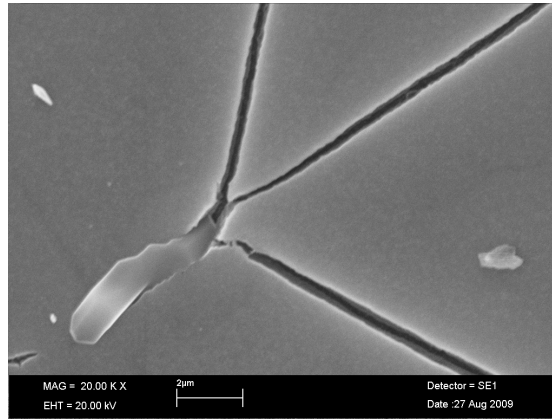
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.9. (a)Titan, (b)Tan, (c) Titan+Tan(1:3), (d)Titan+Tan(1:1), (e) Titan+Tan(3:1) ince filminin sem görüntüleri

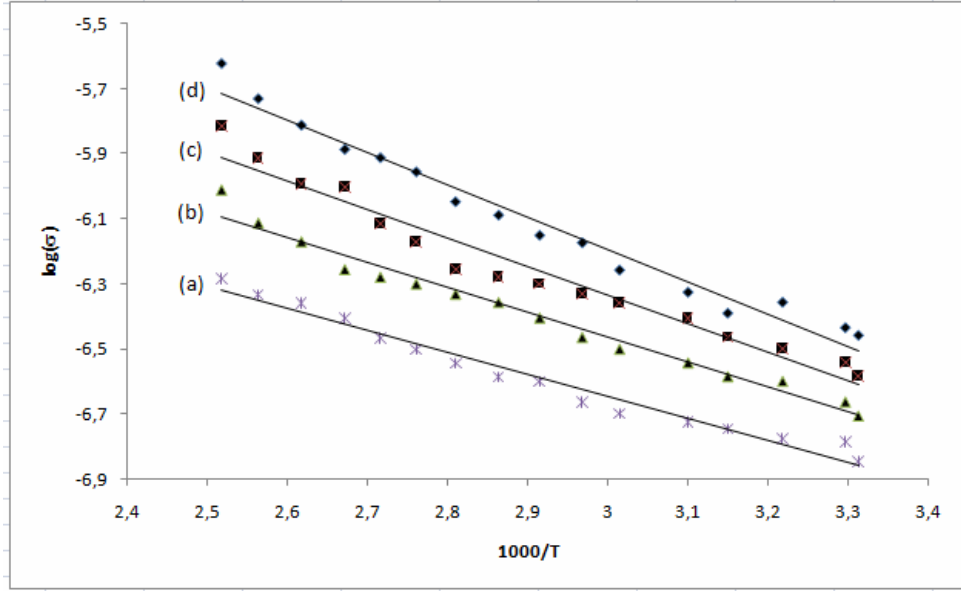
#### 4.4 İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Bilinir ki polikristal yarıiletken filmlerin elektronik geçişi ve yapısal karakteristikleri arasında güçlü bir bağ vardır (Kazmerski, 1980; Harbeke, 1985). Özellikle bu tür filmlerin elektriksel iletkenliğinin değişimi yük dağılımı ve yapılarıyla bağlantılıdır. Prensipde filmlerin elektriksel özelliklerinin sıcaklık ile bağlantılı çalışması, filmlerin yapısal karakteristiklerinin olası değişimleri hakkında kullanışlı bilgi sunabilir. İletkenlik  $\sigma$  300-400 °K ölçümleri 300-400 °K sıcaklık aralığında dc dört nokta prob metodu kullanılarak elde edilmiştir. Deneysel data uygun aralığı;

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (4.3)$$

$\sigma$  elektriksel iletkenlik, T mutlak sıcaklık,  $\sigma_0$  iletkenlik katsayısı,  $E_a$  aktivasyon enerjisi ve k Boltzman sabiti. Şekil 4.10. 1000/T karşın  $\ln\sigma$  grafiğinin farklı tetrabutylorthotitanate konsantrasyonları (1:1, 1:3, 3:1, 1:0) sıcaklığa bağlı olarak değişmekte olduğunu ayrıca iletken oksitlerin geçişinde iletkenlik davranışının benzer türlerini göstermiş ve gözlemlemiştir. Görünür ki, iletkenlik filmlerin sıcaklığa bağlı yarıiletken yapısıyla artmaktadır. Sıcaklıkla örneklerin iletkenlik artışı, iyonlaşmış kusurların artışı ve tane boyutu konsantrasyonun azalışından dolayıdır.

Başka gözlemler  $E_a$  voltajlarının değerlerinin farklı seviyelere karşın iletkenlik ve valans bandı arasında farklı olduğunu gösterir. Aktivasyon enerjisi azalması, azalan etanol içeriği ile ve dolayısıyla filmlerin yarıiletken yapısını sağlar. Bazı yapısal değişimler (bozulma ve kirlilikler) filmlerde iletkenliğin artmasına sebep olur. Filmlerin iletkenliği etanol oranlarının azalması ile artar.



Şekil 4.10. TiO<sub>2</sub> filmlerin tetrabutylorthotitanate farklı molar oranlarının log  $\sigma$  (1000/T) plot grafiği (a) 1:1, (b)1:3, (c)3:1, (d)1:0

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada titanyumortatitanat asetik asit başlangıç malzemesi kullanılarak  $TiO_2$  ince filmler hazırlanmıştır.Film hazırlamada sol jel yöntemi kullanılmış ve filmlerin cam taşıyıcı üzerinde kaplanmasında daldırma yöntemi kullanılmıştır.Çalışmalar sırasında gözlemler ve çalışmalar sonrasında elde edilen veriler yorumlanarak çıkarılan sonuçlar şöyle özetlenebilir.

Taşıyıcı olarak kullanılacak camın kalitesi ve temizliği homojen ve düzgün bir film oluşturmak için önemlidir.

Çözeltinin hazırlanması sırasında akış şemasına ve maddelerin oranlarına uyulmalı özellikle çözeltiliye eklenmesi sırasında çok dikkatli davranılmalıdır.

Taşıyıcının çözeltiliye daldırılması sırasında çözeltili yüzeyi ile taşıyıcı yüzeyi birbirine dik olmalıdır. Yüzeylerin birbirine dikliği bozulmadan taşıyıcının yan yüzeyinin normale 5-6 derece yapması sağlanırsa taşıyıcı üzerindeki çözeltilinin fazlası kolayca süzülmemekte ve daha düzgün film elde edilebilmektedir.

Filmlerin gerek XRD gerekse UV-Visible ölçümlerinin alınmasında belli boyutlarda filmler gerekmektedir. Taşıyıcılar bu ebatlarda hazırlanmalıdır.

XRD analiz sonuçlarına göre  $TiO_2$  in anatase yapıda olduğu görülmüştür. Rutil ve brookit yapı gözlenmemiştir.

Bu çalışmada değişik oranlarda ve farklı sıcaklıklarda  $TiO_2$  ince filmlerinin oluşturulmasında sol jel daldırma metodu kullanılarak elde edilen ince filmlerin elektrik, optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir.  $TiO_2$  ince film örneklerinin enerji bant aralığı değerleri 1.77-3.2 eV arasında bulunmuştur. Bu enerji bant aralıklarındaki farklılık tamamen örneklerin hazırlanmasından dolayıdır.  $TiO_2$  ince film örneklerinin XRD grafiklerinde  $TiO_2$  in tüm görünen piklerini gösteren kırınım desenlerinin bu ince film örneklerinin tetragonal yapıda olduğu görülmüştür. Dört

nokta ölçümlerinden de tan miktarı arttıkça örneklerin iletkenlik katsayılarının arttığı gözlenmiştir.



## KAYNAKLAR

- Aksoy, F., 2005. Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen InP İnce Filmlerinin Elektrik Optik Ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Niğde Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde.
- An, J.,H., Kim, B., H., Jeong, j.,h., Kim, D., M., Jeon, Y., S., Jeon, K., O., Hwang, K., S., 2005. Preparation of Vanadium-doped TiO<sub>2</sub> Thin Films on Glass Substrates. Journal of Ceramic Processing Research, vol 6, no 2, pp163-166.
- Anonim. 2009. <http://www.superbilgiler.com> Erişim Tarihi: 09.08.2009
- Atalay, T., 1995. Yapı ve Materyal Özellikleri. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Derek Fen-Edebiyat Fakültesi, Ders notları, Zonguldak.
- Atashbar, M. Z., Sun, H. T. , Gong, B., Wlodarski W., Lamb, R.' 1997. XPS Study of Nb-doped Oxygen Sensing TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol-gel Method. Material Chemistry. and Physics., 63:161-164.
- Bardakçı, S., 2007. Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanan TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi. Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi. Sakarya.
- Brinker C., F.,Scherer, G., W., 1990. Sol-Gel Science,Boston,Academic Press.34; 231-245
- Çanakçı,D., 2006. Oligofenol Diazo Bileşikleri Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Çizmecioğlu, H., 2004. Yarıiletken İnce Filmlerin Sol-jel Yöntemi ile Üretilmesi Özellikleri. Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans tezi. Sakarya.

- Ding , Z., Hu, X., Yu, Po L., Lu, Gao Q., Greenfield, Paul F., 2001. Synthesis of Anatase TiO<sub>2</sub> Supported on Porous Solids by Chemical Vapor Deposition. *Catalysis Today* 68, 173–182.
- Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúra, M., Malati, M., A., 2000. Investigations of Metal-doped Titaniumdioxide Photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 91–105.
- Evcin, A., 2008. Sol-Jel Proseslerine Giriş Ders Notları. Afyon Kocatepe Üniversitesi. Afyon.
- Fujishima, A., Honda, K. 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- Ge L., Xu, M., Qi, L., Sun M., 2002. Structure Characteristics and Photocatalytic Activity of Tio<sub>2</sub> Thin Films Synthesized from Refluxed Sols (*Rs*). School of Materials Science and Engineering. China.
- Ghods, F.E., Tepehan, F.Z., Tepehan, G.G., 2001, Study of Time Effect on the Optical Properties of Spin-Coated CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 68, 355-364.
- Girgin, İ., 1983. İ l m e n i t i n R u t i l e Dönüştürülmesi Yöntemleri. Cilt XXII, Sayı No 11. Ankara.
- Greed, N., N., Earnshaw, A., 1997. Chemistry of the Elements. 954p.
- Gültekin, A., H., 1993. Titanyum Mineral Yatakları, Kayaçlarda Titanyum İçeriği Ve Bölümlenmesi. *Geological Engineering*, S42, 21-37, İstanbul.

- Güngör, M.,2005. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Sol-jel Yöntemiyle Üretilmesi ve Mikro Yapısal Karakterizasyonu.Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.Gebze.
- Hamid , M., A., Rahman, İ., Ab., 2003. Preparation of TiO<sub>2</sub> Thin Films By Sol-Gel Dip Coating Method. Malaysia Journal of Chemistry, Vol. 5, No. 1, 086-091.
- Heller, A.,1995. Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films. Acc. Chem. Res. 1995,28, 503-508. Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin.
- Hook, J.,R., Hall, E.,1993. Katılal fiziği. Literatür yayınları, syf 188.
- Kabalçılar E., 2007. Bazı Azo Bileşiklerinin Metal Selatlarının Potansiyometrik, Spektroskopik Ve Termal Çalışmaları.Süleyman Demirel Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Kaiitvichvanukul, P., Ananpattarachai, J., Pangpom, S., 2005. Sol-jel Preparation and Properties Study of TiO<sub>2</sub> Thin Film for Photo Catalytic Reduction of Chromium (VI) in Photo Catalysis Process. Science Technical. of Advanced Mater. 352-358.
- Kara, K., 2008. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi ile p-tipi zno ( çinko oksit ) Üretimi ve Yapısal Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Karunagaran, B., Chung, S.J., Suh, E.K., Mangalara, J., 2005. Dielectric and Transport Properties of Magnetron Sputtered Titanium Dioxide Thin Films. Physica B, 369:129-134.

- Karuppuchamy, S., Jeong, J.M., 2005. Super-hydrophilic Amorphous Titanium Dioxide Thin Film Deposited by Cathodic Electro Ddeposition. Material. Chemistry. and Physics., 93:251-254.
- Kaşlılar, D., 2002. Camların Sol-Jel Yöntemi İle Yansıtıcı TiO<sub>2</sub> Kaplanması.Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Kaya Ö., 2002. Characterization of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol-gel Processing. Orta Dogu Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Klein, Lisa C.,1988. Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and specialty shapes, Noyes Publications .
- Kundakçı, M., 2007. InS, CdS ve InCdS Yarıiletken İnce Filmlerinin Sıkar Metodu ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- Küni G., 2009. Reaktif Kırmızı 195 Azo Boyarmaddesinin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanması. Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Kwon, C.H. Kim, J.H., Jung, I.S., Shin, H., Yoon, h.,Y., 2003. Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Nano-Composite Thin Fiims. Science Publishing Company, Inc. 851-856
- Liu, X., Yin, J., Liu, Z.G., Yin, X.B., Chen, G.X., Wang ,M.,2001. Structural Characterization of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition on GaAs(1 0 0) Substrates. Elsevier, Applied Surface Science 174. 35-39.
- Lokhande, C.D., Lee, E.H., Jung, K.D., Joo, O.S., 2004, Room Temperature Chemical Deposition of Amorphous TiO<sub>2</sub> Thin Films From Ti(III chloride solution. Journal of Materials Science, 39, 2915-2918.

- Lopez, A., Acosta, D., Martinez, A., 2004. Preparation and Characterization of Photo Catalytic Thin Films TiO<sub>2</sub> on Glass Deposited by Spray Pyrolysis. The 35th Meeting of the Division of Atomic, Molecular and Optical Physics, May 25-29, 2004, Tuscon, AZ. meeting id: damop04.
- Matthews, R., W., 1986. Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide. Journals. Physics. Chemistry. 91, 3328-3333, Australia.
- Mensur, E. 2002. Sol-Gel Yöntemi ile CuO İnce Filmlerin ve Mikroyapısal ve Optik Karakterizasyonu. Kocaeli Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli.
- Miki, T., Nishizawa, K., Suzuki, K., Kato, K., 2003. Preparation of Nanoporous TiO<sub>2</sub> film With Large Surface Area Using Aqueous Sol With Trehalose. Elsevier, 32,245-252 .
- Okay, A., C., 1967. Mineral Bilim. S200-205, İstanbul.
- Özmen, M., 2006. Titanyum Dioksit(TiO<sub>2</sub>) İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu ve Uygulamaları. Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Pehlivan, E., 2000 . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı ZrO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Optik Özellikleri. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Rincón, M.E., Trujillo-Camacho, M.E., Cuentas-Gallegos, A.K., .2005. Sol-gel Titanium Oxides Sensitized by Nanometric Carbon Blacks: Comparison with the Optoelectronic and Photocatalytic Properties of Physical Mixtures Surface Science 235-238.

- Rothschild, A., Levakov, A., Shapira, Y., Ashkenasy, N., Komem, Y., 2003. Surface Photovoltage Spectroscopy Study of Reduced and Oxidized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films . Elsevier, Surface Science 532–535.
- Sakamoto, H., Qiu, J., Makishima, A., 2002. The Preparation and Properties of CeO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Film by Sol–gel Spin-Coating Process. Elsevier, Surface Science 456–460.
- Sarı, H., 2008. Yarıiletken Fizigi: Elektronik ve Optik Özellikler Ders Notları, S32-46.
- Sienko, M., J., Plane, A., R., 1976. Chemistry: Principles and Properties. 363-364p
- Suciu, R., C., İntrea, E., Silipas, T., D., Drave, S., Rosu, M., C., Popescu, V., Popescu, G., Nascu, H., I., 2009. TiO<sub>2</sub> Thin Film Prepared by Sol-gel Method. Journal Physics:Conference Series 182
- Şam, E., D., Ürgen, M., Tepehan, F., Z., 2007. TiO<sub>2</sub> Fotokatalistleri. İTÜ Dergisi, Cilt:6, Sayı:5-6, 81-92, İstanbul.
- Tıgılı, S., 2000. ZrO<sub>2</sub>- TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Oluşturulması ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul.
- Türhan, İ., 2000. TiO<sub>2</sub> ve Katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul.
- Viana, M., M., Muhalleem, T., D., S., Nascimento, G., L., T., Muhalleem, N., D., S., 2006. Nanocrystalline Titanium Oxide Thin Film Prepared by Sol-gel Process. Brezilian Journal of Physics, volume 36, p1081-1083.

- Visente, G. S., Marales, A., Gutierrez M. T., 2001. Preparation and Characterization of Sol-gel TiO<sub>2</sub> Antireflective Coating for Silicon. Thin Solid Films, 391:133-137.
- Walid, A.D., John, H.X., Yi-He, Z., Kaihong Q., 2005. Surface Characterization of Titania Films Prepared at Low Temperatures. Journal of Non-Crystalline solids, 351:1486-1490.
- Wen, T., Gao, J., Sihen, J., 2001. Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub> Thin Film by the Sol-gel Process. Journal of Materials Science, Volume 36,p5923-5926.
- Wilson J., Hawkes J.,F.,B., 2000. Katıhal Fiziği. İstanbul Yayınları, p 50-57.
- Yiğit, Z., İnan, H., Selçuk,H., 2007. Su Arıtımında Nanopor Titanyum Dioksitin Fotokatalitik/fotoelektrokatalitik Proseslerinde Kullanılması. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji, İzmir.
- Yoğurtçu, Y.,H., 2005. Katıların Fiziği. Aktif Yayınevi.p: 134-139
- Yu, J., Zhao, X., Zhao, Q., 2001, Photocatalytic Activity of Nanometer TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by the Sol-gel Method. Materials Chemistry and Physics, 69, 25-29.
- Zhang, W., Z., 2007. Relationship Between Photocatalytic Activity and Structure of TiO<sub>2</sub> Thin Film . Chinese. Journal. Chemistry. Physics. 20 95-98.
- Zollinger, H., 1991. Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments. Color Chemistry.24,78-82.

Zoppi, R. A., Trasferetti, B. C., Davanzo, C. U., 2002. Sol-gel Titaniumdioxide Thin Films on Platinum Substrates: Preparation and Characterization. Journal of Materials Science, Volume 62,p4682-4691.