

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**Co – KATKILI TiO₂ İNCE FİMLERİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hacer Yasemen ÖZTÜRK

**HAZİRAN 2010
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**Co – KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLEİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Hacer Yasemen ÖZTÜRK

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Fizik)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25/05/2010
Tezin Savunma Tarihi : 16/06/2010**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hamdullah ÇUVALCI**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında ‘Yüksek Lisans Tezi’ olarak gerçekleştirildi.

Bu çalışmada, cam altlıklar üzerinde sol-jel yöntemiyle farklı miktarlarda Co katkılanarak üretilen TiO₂ ince filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri incelendi. Deneysel çalışmalar Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Sol-jel Araştırma Laboratuvarı’nda yapılmış olup, Karadeniz Teknik Üniversitesi 2005.111.0013 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ile desteklenmiştir.

Yüksek Lisans tez çalışmalarımda deneysel ve teorik bilgi yönünden yararlandığım, Yüksek Lisans öğrenciliğimin her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU’na teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca ilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ başta olmak üzere, Doç. Dr. Emin BACAKSIZ’a ve Arş. Gör. İsmail POLAT’a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca Yüksek Lisans öğrenciliğimin her aşamasında maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Okt. Diren Uycan SARAÇ’a ve Melek TAVŞANOĞLU’na teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, maddi ve manevi destekleriyle sürekli olarak yanımda olan aileme en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Hacer Yasemen ÖZTÜRK
Trabzon 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi.....	2
1.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri.....	6
1.4. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri	7
1.4.1. Direkt Bant Geçışı	7
1.4.2. İndirekt Bant Geçışı.....	8
1.5. TiO ₂ ve Genel Özellikleri	10
1.5.1. TiO ₂ 'nin Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	10
1.5.2. TiO ₂ 'nin Kullanım Alanları.....	12
1.6. İnce Film elde Etme Yöntemleri	14
1.6.1. Sol-Jel Yöntemi	14
1.6.1.1. Daldırma yöntemi (Dip Coating).....	16
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	20
2.1. Altlık Seçimi ve Temizlenmesi	20
2.2. Başlangıç Maddeleri	20
2.3. Çözeltinin Hazırlanması	21
2.4. Filmin Kaplanması	22

2.5.	Optik Özelliklerin Ölçülmesi	23
2.6.	Yasak Enerji Aralığının Hesaplanması.....	24
2.7.	X-ışını Kırınım Analizi.....	24
2.8.	Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümü.....	25
2.9.	Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	26
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
3.1.	Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	27
3.2.	Optik Özelliklerinin İncelenmesi.....	32
4.	SONUÇLAR.....	35
5.	ÖNERİLER	37
6.	KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Yapılan bu çalışmada, sol-jel metoduyla hazırlanan katkısız ve katkılı TiO₂ ince filmlerinin yapısal ve optik özellikleri incelendi.

TiO₂ ince filmler cam taşıyıcı üzerine kaplandı. Bu işlem için gerekli çözelti, uygun miktarlarda titanyum (IV) isopropoxide, etanol, hidroklorik asit ve deiyonize su içermektedir. Filmlerin cam taşıyıcı üzerine kaplanmasında 0.52 cm/s düşey hızla daldırma yöntemi kullanıldı ve çok katmanlı filmler hazırlandı. Her kaplama sonunda 30 dakika süresince 120 °C'de kurutma işlemi yapılan filmler son olarak 650 °C'de 2 saatlik ısıtma işlemine tabii tutuldu.

Filmlerin kristal yapı analizleri X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılarak yapıldı. Bu analizler neticesinde TiO₂ filmlerin anataz yapıda olduğu görüldü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımıyla filmlerin morfolojisi incelendi. Kobalt katkısının artmasıyla filmde gözenekli yapıların ve parçacık büyüklüğünün arttığı görüldü.

Filmlerin optik özellikleri UV spektrometresiyle tespit edildi. Soğurma spektrumu yardımıyla filmlerin yasak enerji aralığı hesaplandı. Yasak enerji aralığı, saf TiO₂ örnek için 3.25 eV iken kobalt katkısının artması ile TiO₂'in yasak enerji aralığı değerlerinin azaldığı tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Sol-Jel, Ti_{1-x}Co_xO₂ ince filmler, optik özellikler, yapısal özellikler.

SUMMARY

Investigation of the Structural and Optical Properties of Co-Doped TiO₂ Thin Films

In this work, the structural and optic properties of doped and undoped TiO₂ films were obtained by sol-gel technique.

Thin films of TiO₂ were coated on glass substrates. The solution used was a mixture of titanium (IV) isopropoxide, ethanol, hydrochloric acid and deionized water. The films were prepared by dipping the substrates into the solution. Each time the substrates were withdrawn from the solution with the speed of 0.52 cm/s and multilayer films were prepared. After each coating the film was allowed to dry at 120 °C for 30 minutes and than sintered 2 hours at 650 °C.

The structure analyses of the crystalline films were studied through XRD. According to the experimental results, TiO₂ films showed anatase phase.

Morphology of the films was measured by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). It was observed that increasing cobalt concentration increased the pore structure and particle size of TiO₂ films.

Optical properties of the films were obtained by using UV spectrometer. Using absorption spectrum, the band gap of the films was determined. It was determined that increasing cobalt concentration decreased the band gap of TiO₂ films.

Key Words: Sol-Gel, Ti_{1-x}Co_xO₂ thin films, optic properties, structural properties.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Değerlik bandının tepesine ve iletim bandının dibine yakın elektronlar için dağılım bağıntıları	3
Şekil 2.	Değerlik bandındaki delikler için dağılım bağıntısı	4
Şekil 3.	(a) Saf , (b) n-tipi , (c) p-tipi yarıiletkenler için oluşan safsızlık enerji düzeyleri	5
Şekil 4.	(a) n-tipi, (b) p-tipi yarıiletkenler için kovalent bağ oluşumu	6
Şekil 5.	Bir yarıiletkende direkt (doğrudan) bant geçişi.....	8
Şekil 6.	Bir yarıiletkende indirekt (dolaylı) bant geçişi	9
Şekil 7.	TiO ₂ 'nin iki farklı birim hücresi a) rutile b) anatase c) rutile yapı içinde bir oktahedronun yerleşimi	11
Şekil 8.	Sol-jel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi	15
Şekil 9.	Daldırarak film kaplama işleminin şematik gösterimi	17
Şekil 10.	Kaplama sırasındaki oluşan kuvvet çizgileri.....	18
Şekil 11.	Titanyum çözeltisi hazırlama akış şeması.....	21
Şekil 12.	Üç bölge dikey fırın (Protherm).....	22
Şekil 13.	Isıl işlem basamakları.....	23
Şekil 14.	UV-Visible spektrofotometresi (Shimadzu UV-1601).....	24
Şekil 15.	X-ışını difraktometresi (Rigaku D/Max-IIIC).....	25
Şekil 16.	Taramalı elektron mikroskobu (JEOL JST-6400).....	26
Şekil 17.	Atomik kuvvet mikroskobu (Digital Instruments Dimension 3100).....	26
Şekil 18.	Saf TiO ₂ , %2, %4 ve %6 Co katkılı TiO ₂ ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri.....	27
Şekil 19.	(a) Saf TiO ₂ ve (b) %2 Co katkılı TiO ₂ ince film örneklerinin SEM görüntüleri.....	28
Şekil 20.	(a) %4 ve (b) %6 Co katkılı TiO ₂ ince film örneklerinin SEM görüntüleri.....	29
Şekil 21.	Saf ve %2 Co katkılı TiO ₂ örneklerinin atomik kuvvet mikrografları	30
Şekil 22.	%4 ve %6 Co katkılı TiO ₂ örneklerinin atomik kuvvet mikrografları	31
Şekil 23.	Saf TiO ₂ , % 2, % 4 ve % 6 Co katkılı TiO ₂ çözeltisiyle hazırlanan örneklerin geçirgenlik eğrileri.....	32

Şekil 24. Saf TiO₂, % 2, % 4 ve % 6 Co katkılı TiO₂ çözeltisiyle hazırlanan örneklerin $(\alpha h\nu)^{1/2}$, nin $h\nu$ 'ye göre değişimi..... 33

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. TiO ₂ 'nin yapı parametreleri.....	11
Tablo 2. TiO ₂ 'nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve Eg degerleri	12

SEMBOLLER DİZİNİ

c	: Işık Hızı
c_1	: Newton sabiti
E_A	: Alıcı enerji düzeyi
E_D	: Verici enerji düzeyi
E_e	: Elektronun enerjisi
E_g	: Bant aralığı enerjisi
E_k	: Deliğin enerjisi
g	: Yerçekimi ivmesi
h	: Plank sabiti
$h(x)$: Film kalınlığı
k	: Dalga vektörü
k_c	: Bantlar arasındaki fark
k_e	: Elektron dalga vektörü
k_h	: Delik dalga vektörü
k_s	: Kütle transfer katsayısı
m	: Buharlaşma oranı
m_e	: Elektron etkin kütlesi
m_h	: Deliğin etkin kütlesi
n_c	: Kaplamanın kırılma indisi
n_1	: Havanın kırılma indisi
n_2	: Kaplanan malzemenin kırılma indisi
p_e	: Basınç
p_i	: Kısmi basınç
q	: Fononun dalga vektörü
S°	: Entropi
T	: Geçirgenlik katsayısı
t_c	: Kaplamanın kalınlığı
U	: Taşıyıcı hızı
ΔG_f°	: Gibbs enerjisi
ΔH_f°	: Entalpi

ε	: Enerji dağılımı
α	: Soğurma katsayısı
λ	: Dalga boyu
λ_g	: Fotonun dalga boyu
λ	: Işığın dalga boyu
η	: Sıvının viskozitesi
ν	: Frekans
ν_{fn}	: Fononun frekansı
ρ	: Sıvının yoğunluğu
γ_{LV}	: Sıvı- buhar yüzey gerilimi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Genel olarak kalınlığı 1 μm ' nin altında olan malzemelere *ince film* adı verilir. İnce filmler çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı teknolojik uygulamalarda kullanılırlar. Bunlara birkaç örnek verilecek olursa; elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde ve bunlar gibi daha birçok uygulamalar sayılabilir (Horzum 2005).

Son yıllarda TiO_2 (Titanyum Dioksit) farklı kimyasal, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı, araştırmalarda çok sık kullanılmaya başlanmıştır. TiO_2 ince filmler, amorf ve üç farklı kristal yapıda hazırlanabilmektedir. Yarıiletken olarak geniş bir yasak bant aralığına, yüksek kırma indisine, geniş dalga boyu spektrumuna, yüksek geçirgenliğe sahiptir (Karunagaran vd., 2005). Bu özelliklerinden dolayı güneş pillerinde, optik devrelerde yansıtıcı kaplamalar (antireflective-AR) olarak, koruyucu kaplamalarda, gaz sensörlerinde, farklı optiksel özelliklere sahip filmlerde kullanılmaktadır (Türhan, 2000). Yüksek dielektrik sabitine sahip iyi bir yalıtkan olmasından dolayı MIS (metal-insulator-semiconductor) ve MOSFET (alan etkili transistor) uygulamaları için de iyi bir adaydır (Kaya, 2002).

Bu uygulamalarda kullanılan TiO_2 'in hepsinin ince film halinde elde edilmesi gerekmektedir. TiO_2 ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan metotlar, genel olarak iki grupta toplanabilir. Bunlardan birincisi, çoğu zaman toz halindeki TiO_2 'in, kimyasal buhar yoğunlaştırma ve atom sökme (sputtering) metotlarıyla uygun bir altlık üzerine kaplanmasıdır. Bu metotlar, hem çok pahalı cihazlar hem de özel koşullar gerektirdikleri için çok kullanışlı değildir. İkinci grupta ise sol-jel metodu yer almaktadır. Sol-jel metodu, diğer ince film üretim metotlarıyla karşılaştırıldığında, daha fazla avantaja sahip olduğundan dolayı, TiO_2 ince film yapımında yaygın olarak kullanılır. Ucuza mal olması, özel koşullar gerektirmemesi, farklı başlangıç maddelerinin kullanılabilmesi, homojen ince filmlerin elde edilebilmesi, farklı özellik ve boyutlardaki altlıklara kaplanabilmesi, sol-jel metodunun sağladığı avantajlar arasındadır (Taşkın, 2006). Bu metotta, çözelti konsantrasyonu, depolama parametresi, jel oluşum süresi, tavlama sıcaklığı ve süresi,

değişik metallere katkılama gibi parametrelerin değiştirilerek farklı kalınlık ve fiziksel özelliklerde ince film elde etmek mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada, saf ve Co-katkılı TiO₂ ince filmler sol-jel daldırma metodu kullanarak amorf kuvars cam altlıklar üzerinde büyütülerek yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi amaçlandı.

1.2. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi

Malzemeler elektrik iletimlerine göre üç grupta incelenir; özdirençleri çok yüksek (10¹² Ω.cm) yalıtkanlar, özdirençleri çok düşük (10⁻⁶ Ω.cm) metallere ve özdirençleri (10⁶-10⁻³ Ω.cm) metallere yalıtkanlar arasında olan yarıiletkenler. 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 kılmıştır. Saflık derecesi yüksek bir yarıiletkende, mutlak sıfır sıcaklığında iletkenlik bandı tamamen boş olup, değerlik bandından E_g kadar bir enerji ile ayrılmıştır. Yarıiletkenlerde enerji bant aralığı 1 eV ile 3.5 eV arasında değişmektedir ve değerlik bandındaki elektronlar ısı, ışık, gerilim gibi uyarılmalarla iletkenlik bandına geçerler. Elektronun geçişi ile değerlik bandında elektron boşluğu meydana gelir. Bir dış elektrik ya da manyetik alan uygulandığında bu delikler pozitif yük gibi davranırlar (Menşur, 2002). Yarıiletken davranış, değerlik bandının tepesine ve iletim bandının dibine yakın durumlardaki elektronların hareketliliği ile açıklanır (Şekil 1).

Enerjinin bir maksimuma veya bir minimuma yakın durumlar ile ilgilendiği için dağılım eğrisi ε iyi bir yaklaşıklıkla parabolik olarak alınabilir ve iletim bandı için;

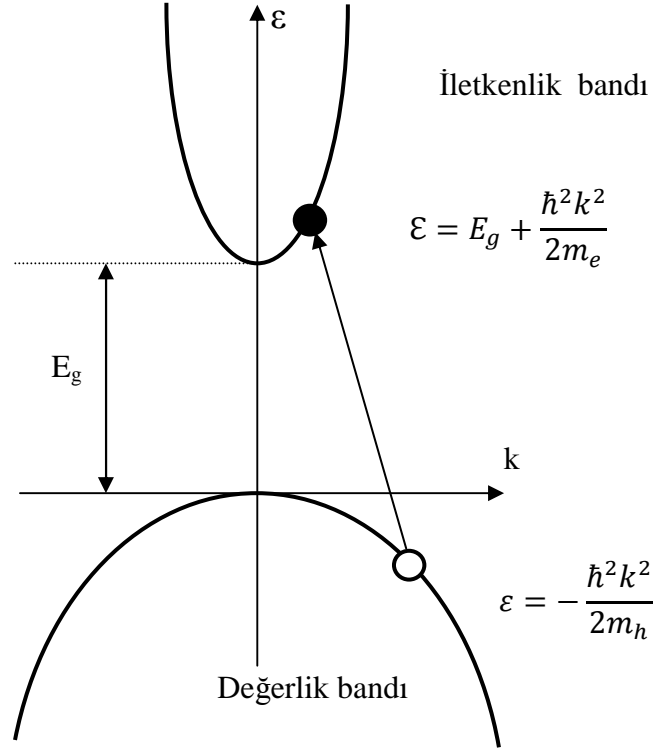
$$\varepsilon = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (1)$$

değerlik bandı için;

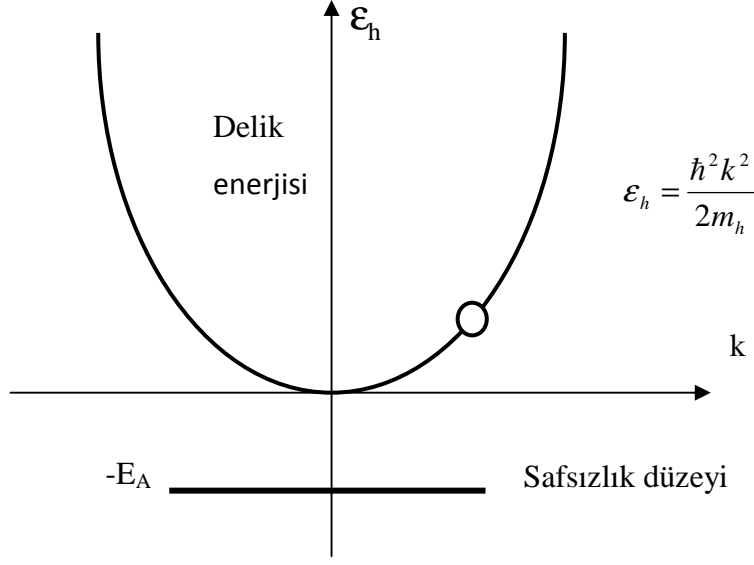
$$\varepsilon = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \quad (2)$$

yazılabilir. Burada, E_g yasak enerji aralığı enerjisi ve değerlik bandının tepesi, potansiyel enerjinin sıfır olduğu yerdir. İletkenlik bandının dibine yakın elektronlar, bu nedenle,

pozitif m_e kütleli serbest parçacıklar gibi davranırlar. Bununla birlikte, değerlik bandında, daha aşağı durumlardaki elektronların pozitif kütlelere sahip olmalarına karşın, değerlik bandının tepesine yakın durumda olanlar, negatif bir etkin $-m_h$ kütlelerine sahiplerdir. Yaklaşık dolu bir değerlik bandının davranışı, doldurulmuş durumları tamamen ihmal ederek ve her bir boş durumun pozitif yüklü $|e|$, pozitif kütleli m_h ve $\hbar^2 k^2 / 2m_h$ enerjili bir parçacıkla işgal edilmiş olduğu göz önüne alınarak hesaplanabilir (Şekil 2). Bu hayali parçacıklara delikler (hole) denir.



Şekil 1. Değerlik bandının tepesine ve iletim bandının dibine yakın elektronlar için dağılım bağıntıları



Şekil 2. Değerlik bandındaki delikler için dağılım bağıntısı

Yarıiletkenler, saf yarıiletkenler ve saf olmayan yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelenir. Saf yarıiletkenlerde mutlak sıfırda yük taşıyıcıları yoktur ve yalıtıcıdır. 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 delik yoğunlukları birbirine eşittir. Saf olmayan yarıiletkenler n-tipi ve p-tipi yarıiletken olmak üzere ikiye ayrılırlar.

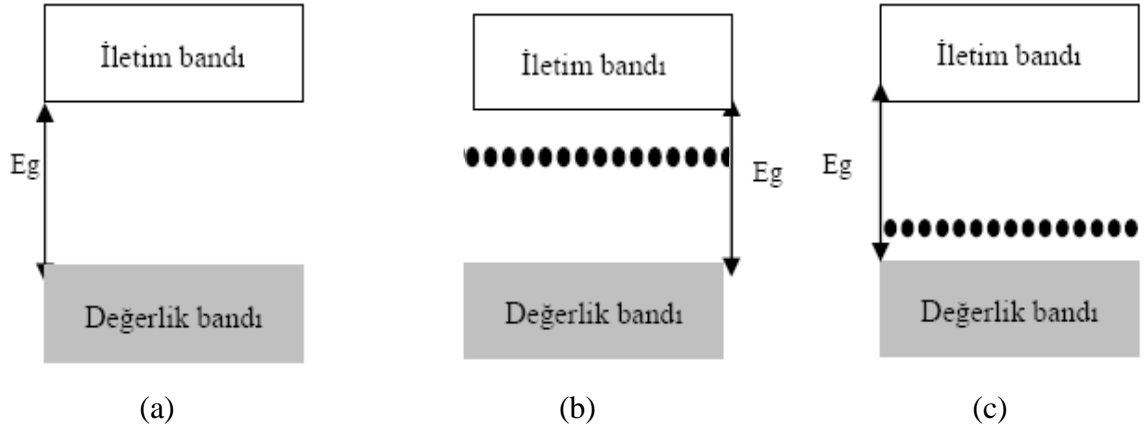
a) n-tipi yarıiletkenler;

Silisyum ve germanyum periyodik cetvelin IVA grubunda yer alan element türü yarıiletkenlerdir ve atom başına dört değerlik elektronları vardır. Periyodik cetvelin VA grubu beş değerlik elektronlu elementlerinden (N, P, As, Sb, Bi) biri bu yarıiletken malzemelere katıldığında komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında bağ yapamayan bir elektron atoma zayıfça bağlı kalır (Şekil 4.a). Bu atomlar, yasak enerji aralığında, iletim bandının altında, bir enerji seviyesi meydana getirirler (Şekil 3.b). Bu oluşan enerji seviyesindeki elektronlar çok küçük bir enerjiyle uyarıldıklarında iletim bandına geçerler. Yani iletim bandında serbest elektronlar meydana gelirken değerlik bandında serbest delikler meydana gelmez. Bu yüzden iletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki delik yoğunluğundan daha fazladır. Bu tip yarıiletkenlere

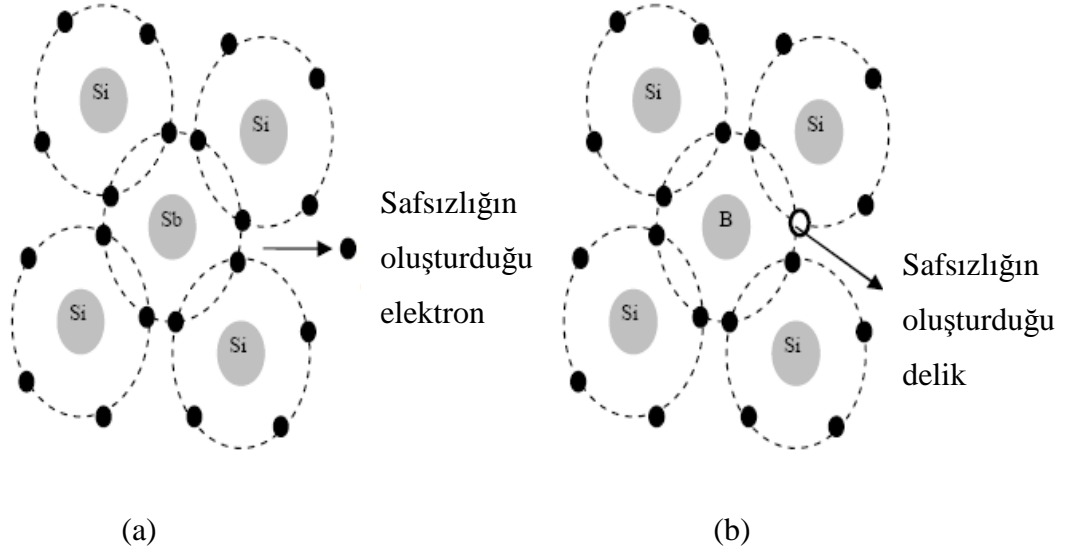
n-tipi yarıiletkenler denir. n-tipi yarı iletkenlerde çoğunluk taşıyıcılar elektronlar, azınlık taşıyıcılar ise deliklerdir.

b) p-tipi yarıiletkenler;

IVA grubu elementi olan silisyum ve germanyum elementine IIIA grubu elementlerinden (B, Al, Ga, In, Tl) biri katkılılandırılırsa, komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında Si ya da Ge elementinin bir elektronu bağ yapamayacaktır. Bağlanma eğilimi olan bu eksik elektron, değerlik bandında bir deliği temsil eder (Şekil 4.b). Bu delikler değerlik bandının hemen üstünde bir enerji seviyesi oluştururlar (Şekil 3.c). Değerlik bandındaki uyarılmış elektronlar bu enerji seviyesindeki deliklere yerleşirler. Böylece değerlik bandında serbest delikler meydana gelirken iletim bandında serbest elektron meydana gelmez. Yani değerlik bandındaki delik yoğunluğu iletim bandındaki elektron yoğunluğundan fazla olur. Bu tip yarıiletkenlere ise p-tipi yarıiletkenler adı verilir. p-tipi yarı iletkenlerde ise çoğunluk taşıyıcıları delikler azınlık taşıyıcıları ise elektronlardır.



Şekil 3. (a) Saf , (b) n-tipi , (c) p-tipi yarıiletkenler için oluşan safsızlık enerji düzeyleri



Şekil 4. (a) n-tipi, (b) p-tipi yarıiletkenler için kovalent bağ oluşumu

1.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde, atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik, yansımaya ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir.

Soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir foton enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük olduğunda, yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve elektron değerlik bandından iletim bandına geçer. Bu geçişin ardından elektron ardında bir delik bırakır, böylece elektron delik çifti oluşturulur. Temel soğurma olayında frekansı ν olan bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g \quad (3)$$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (4)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte, λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık

gelen fotonun dalgaboyunu, c ise ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Bu dalgaboyu değerinden daha küçük dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalgaboylu fotonlar soğurulmadan geçerler (Kılınc, 2006).

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından biri de yasak enerji aralığının belirlenebilmesidir. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı temel soğurma spektrumunun ölçülmesiyle bulunur. Temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ değişim grafiğiyle yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun, $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir (Santiago, 2007).

1.4. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

Yarıiletkenler, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçiş durumuna göre, direkt ve indirekt olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

1.4.1. Direkt Bant Geçışı

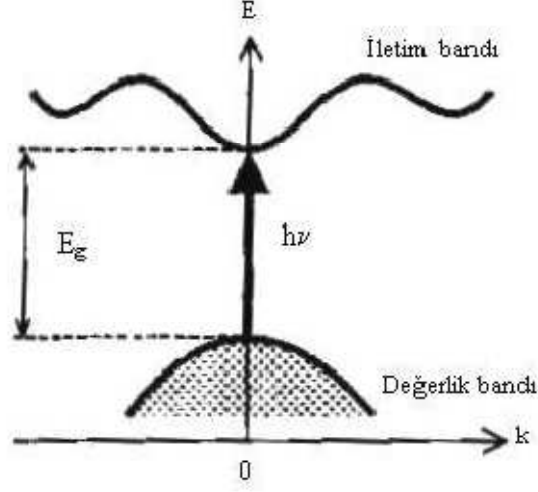
Direkt bant yapılı yarıiletkenlerde iletkenlik bant kenarının en alt noktası ile değerlik bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında $k = 0$ değerinde bulunmaktadır. Direkt bant geçişinde değerlik bandında bulunan bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurarak iletkenlik bandına geçer. Bu geçiş sonrasında değerlik bandında bir delik meydana gelir. Geçiş sırasında elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve $k = 0$ 'da momentum korunur. Bu durumda, bu geçiş için momentum korunumu ve enerji korunumu aşağıdaki denklemlerle verilir:

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \quad (5)$$

$$\frac{hc}{\lambda} = E_e - E_h \geq E_g \quad (6)$$

Burada k_e ve k_h sırasıyla elektrona ve deliğe eşlik eden dalga vektörleridir. E_e ve E_h elektronların ve deliklerin iletkenlik ve valans bantları içinde herhangi bir konumdaki enerjileridir. Direkt bant geçişinde enerji korunmaktadır (Fox, 2001). GaAs, CdS, CdSe, ZnS ve InSb gibi materyaller direkt bant yapısına sahiptirler.

Şekil 5'te iletim bandından değerlik bandına direkt bant geçişi gösterilmektedir.



Şekil 5. Bir yarıiletkende direkt (doğrudan) bant geçişi

1.4.2. İndirekt Bant Geçişi

İndirekt bant geçişlerinde iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine sahip olmadığından ($\Delta k \neq 0$), elektron, değerlik bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan (direkt) geçiş yapamaz. Değerlik bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fotonun soğurulması ve ardından da bir fononun salınması veya saçılması gerekir. Foton, elektronun iletim bandına geçebilmesi için yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar ya da bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon bu geçişte momentum korunumu için gerekli momentumu sağlar.

Bu durumda momentum korunumu,

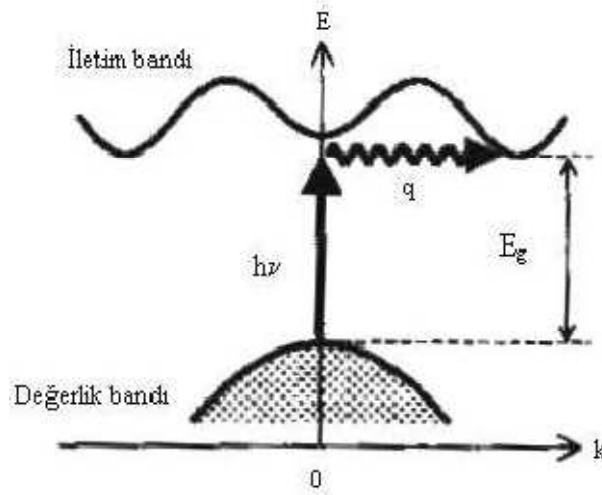
$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar q = 0 \quad (7)$$

bağıntısı ile verilir (Kittel, 1996). Bu eşitlikte, k fotona ve q fonona eşlik eden dalga vektörleri olup, k_c momentum uzayında değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Denklemden bulunan (+) işaret fonon oluşumunu, (-) işaret ise

fonon soğurulmasını ifade etmektedir. Dolaylı geçişte, enerji ν frekansına sahip bir foton için enerji korunumu;

$$h\nu = E_g \mp h\nu_{fn} \quad (8)$$

eşitliği ile verilir. Burada, $h\nu_{fn}$ fononun enerjisi, E_g ise yarıiletken malzemeye ait yasak enerji aralığıdır. Denklem 8'de de denklem 7'de olduğu gibi (+) işaret fonon oluşumunu ve (-) işaret ise fonon soğurulmasını göstermektedir. Şekil 6'da indirekt bant geçişi gösterilmiştir. Şekil 6'dan açıkça görüleceği üzere, elektron dalga vektörü, değerlik bandından iletim bandının alt tarafına atlama esnasında önemli derecede değişime uğrar. Bu atlama, tek bir fotonun soğurulması ile mümkün değildir. Geçiş momentumunu korumak için mutlaka bir fonon içermelidir (Fox, 2001).



Şekil 6. Bir yarıiletkente indirekt (dolaylı) bant geçişi

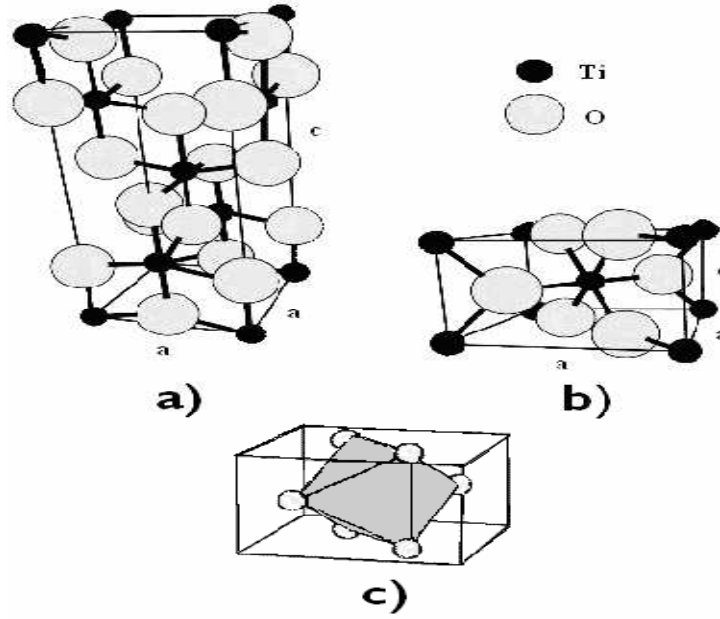
1.5. TiO₂ ve Genel Özellikleri

1.5.1. TiO₂'nin Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

TiO₂ üç farklı kristal yapıda bulunabilir; rutile, anatase, brookite. Literatürde şimdiye kadar rutile ve anatase yapılar ayrıntılı olarak incelenmiştir (Rino ve Studart, 1999).

Anatase düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutile fazına dönüşmektedir. Rutile ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutile'in erime sıcaklığı 1858 °C'dir. Genellikle sadece minerallerde bulunan brookite'nin kristal yapısı ortorombiktir (Şam vd., 2007).

TiO₂'in en kararlı kristal yapıları rutile ve anatase'dir. Rutile yapı anatase yapıdan 1.2-2.8 kcal/mol kadar daha karardır. Anatase ve rutile fazlarının birim hücreleri Şekil 5'te gösterilmektedir. Her iki formda da temel yapı taşı, az veya çok bozunmuş sekiz yüzlü konfigürasyonda, altı tane oksijen iyonu (O⁻²) tarafından çevrelenmiş bir titanyum (Ti⁺⁴) iyonu tarafından oluşur. Bunun sonucunda birbirine farklı şekillerde bağlanan TiO₆ octahedra (sekizyüzlü) ağları oluşmaktadır. Rutile ve anatase da her iki formu oluşturan TiO₆ octahedra (sekizyüzlü) içindeki bağların dağılımı ve birleşmeleri birbirinden farklıdır. Her iki kristal yapı da, her bir sekizyüzlünün ve sekizyüzlüyü oluşturan zincirlerin dizilişinden kaynaklanan farklılıklar gösterir. Bu farklı bağ yapısından dolayı optik, elektriksel ve yapısal özellikleri de birbirinden farklılık gösterir.



Şekil 7. TiO_2 'nin iki farklı birim hücresi a) rutile b) anatase c) rutile yapı içinde bir oktahedronun yerleşimi

Örgüler arasındaki yapısal farklılıklar, farklı kütle yoğunluklarına ve elektronik bant yapılarına neden olur. Dolayısıyla, TiO_2 'in her iki formunun da fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklıdır. Tablo 1'de anatase ve rutile faza ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir.

Tablo 1. TiO_2 'nin yapı parametreleri

	Rutile	Anatase	Brookite
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü sabitleri (Å^0)	a= 4,5936 c=2,9587	a=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,145
Molekül/Birim hücre	2	4	8
Hacim/Molekül (Å^3)	31,2160	34,061	32,172
Yoğunluk (g/cm^3)	4,13	3,79	3,99
Ti-O bağ uzunluğu(Å^0)	1,949(4 tane) 1,980(2 tane)	1,937(4 tane) 1,965(2tane)	1,87~2,04
O-Ti-O bağ açısı	81,2 0 ; 90,0 0	77,7 0 ; 92,6 0	77,0 0 ~105 0

Anatase fazda TiO_6 sekiz yüzlüsü daha düşük simetriye dönüşür. Köşeleri paylaşan sekizyüzlüler (001) düzlemini oluşturur ve köşelerinden alttaki sekiz yüzünün yüzeyi ile

bağlantılıdır. Rutile fazdaki sekiz yüzlü yapı tamamen düzenli değildir ve biraz ortorombik değişim gösterir. Anatase fazdaki sekiz yüzlü simetrisi, ortorombik yapıdaki simetriden daha düşük olacak şekilde büyük bir değişim gösterir. Ti katyon sitelerinin düşük simetrisi yozlaşmaları artırır ve bant yarılmaları oluşturarak daha dar bir iletim bandına neden olur. Anatase fazın komşu octahedralinin koordinasyon sayısı ($u = 8$) rutile fazın koordinasyon sayısından ($u = 10$) daha küçüktür. Anatase fazın yapısında, her bir octahedron sekiz komşusuyla temas halindedir (4'ü köşeden, 4'ü de kenarlardan), rutile faz yapısında ise koordinasyon sayısı u , 10'a eşittir (2'si kenardan, 8'i köşeden temas halindedir). Rutile ve anatase yapıda atomlar arası uzaklıklar farklıdır. Bu fazlardaki atomlar arası uzaklıklar Tablo 2'de verilmiştir. Anatase yapıda Ti-Ti atomları arası uzaklık rutile yapıdakinden daha büyüktür fakat Ti-O atomları arasındaki uzaklık daha küçüktür (Djaoued vd, 2004).

Tablo 2. TiO_2 'nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve E_g degerleri (Fahmi 1993).

298,15 K (25 °C)	Rutile	Anatase
ΔH_f^0 (kcal.mol ⁻¹)	225,8	224,6
ΔG_f^0 (kcal.mol ⁻¹)	212,6	211,4
S^0 (cal/deg.mol)	12,03	11,93
E_g (eV)	3,3	3,1

Tavlama sırasında, yarı kararlı anatase ve brookite fazdan kararlı rutile faza doğru birinci mertebede faz geçişi olur. Anatase → rutile, anatase → brookite → rutile, brookite → rutile ve brookite → anatase → rutile şeklinde birden fazla faz geçişi vardır. Geçiş sırası deney koşulları, başlangıçtaki örneğin parçacık büyüklüğü, başlangıç fazı ve tavlama sıcaklığı gibi özelliklere bağlıdır. Saflık veya parçacık büyüklüğüne bağlı olarak 600 °C ve 1000 °C arasında herhangi bir sıcaklıkta anatase faz, rutile faza geçebilir (Taşkın, 2006).

1.5.2. TiO₂'nin Kullanım Alanları

Titanyum dioksit ince filmler üstün optik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahiptir.

Mathews (1988), TiO₂ tozları ile su içerisindeki siyanürü parçalayarak çevresel arıtma konusundaki ilk çalışmayı gerçekleştirmiştir. Bu çalışmanın ardından, organik ve inorganik su kirlerinin arıtılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. TiO₂ tozlarının su arıtma işleminde kullanılmasından sonra, bu tozun suyun içerisinden temizlenmesi gibi bir problemin ortaya çıkması, TiO₂'i ince film gibi, farklı bir formda üreterek kullanma ihtiyacını ortaya çıkarmıştır.

Titanyum dioksit 1850 °C gibi çok yüksek erime sıcaklığına sahip olduğundan dolayı optik kaplama malzemesi olarak kullanılır. Bu şekildeki kaplamalar birçok optik uygulamalarda ve optik devrelerde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca bu tür kaplamalar sıcaklığa duyarlı optik uygulamalar için de iyi bir alternatif olabilir.

Son zamanlarda yansıtımcı filmler (AR) fotovoltaik devrelerde verimliliği artırdığından güneş pillerinin en çok araştırılan kısımlarındandır. Kırma indisi farklı iki materyalden oluşan bir sistemin ara yüzeyine gelen ışık, ortamlar arasındaki kırma indisi farklılığından dolayı yansıma kayıplarına uğrar. Yansıma kayıplarını önlemek için, kaplama maddesi olarak kullanılacak madde ile kaplanacak maddenin kırılma indisleri arasında doğru bir ilişki kurulmalıdır. Kaplama materyali olarak kullanılan maddelerin kırılma indisi 1,5 ile 4 arasında değişmektedir. Doğru kalınlık ve kırılma indisine sahip tek bir kaplama malzemesi kullanılarak belirli bir dalga boyunda yansıma kaybı sıfıra yakın bir değere düşürülebilir. Normal geliş doğrultusunda, t_c kalınlığındaki bir kaplama ve havadan gelen ışık için λ_0 dalga boyunda minimum yansıtma istendiğinde aşağıdaki eşitlikler kullanılır.

$$n_c = (n_1 \cdot n_2)^{1/2} \quad (9)$$

$$t_c = \lambda_0 / 4n_c \quad (10)$$

Burada n_c kaplamanın, n_1 havanın, n_2 kaplanan malzemenin kırılma indisidir. (9) ve (10) bağıntıları kullanılarak silikon güneş pilleri için 600 nm dalga boyunda 72 nm kalınlığındaki bir film için kaplama malzemesinin kırılma indisi 2,0 olarak hesaplanmıştır.

Bu değer TiO_2 ince filmlerin kırma indisine uygunluk gösterir. Bu yönüyle TiO_2 ince filmler silikon güneş pilleri için iyi bir AR filmidir (Türhan, 2000).

Tüm bu uygulama alanlarının yanı sıra, TiO_2 'in sadece UV ışığı ile aktive edilebildiği bilinmektedir. Ancak, UV ışığı, solar spektrumun çok az bir bölümünü oluşturduğu için TiO_2 'in pratik uygulamalardaki kullanımı sınırlanmaktadır. TiO_2 'i gün ışığında fotoaktif hale getirebilmenin bir yolu yabancı maddelerle katkılandırılmaktır. İçerisine çok az miktarda Co^{2+} iyonlarının eklenmesiyle, TiO_2 'in gün ışığında bile fotokatalitik aktivite özelliği gösterdiğini kaydetmişlerdir. Dvoranová ve arkadaşları (2002), Cr, Mn ve Co'ın TiO_2 'in absorpsiyon köşesini görünür bölgeye kaydırıldığını ileri sürmüşlerdir.

1.6. İnce Film Elde Etme Yöntemleri

TiO_2 ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan metotlar genel olarak iki grupta toplanabilir. Bunlardan birincisi, çoğu zaman toz halindeki TiO_2 'in kimyasal buhar yoğunlaştırma ve sputtering (atom sökme) gibi metotlarda uygun bir altlık üzerine kaplanmasıdır. İkinci grupta ise sol-jel metodu yer almaktadır.

1.6.1. 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_2 ile film hazırlanabileceğini ortaya koyan Geffcken, önemli bir adım atmış oldu. 1953 yılından sonra sol-jel yöntemi yaygınlaşmıştır (Klein, 1988).

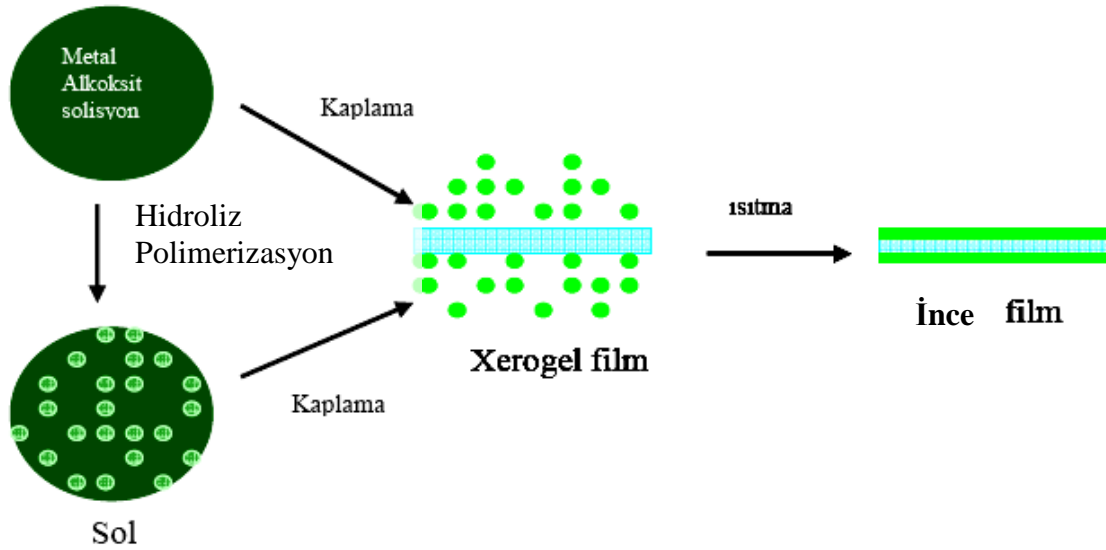
Sol-jel yöntemi, çeşitli kaplama işlemlerinde kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Sol-gel yöntemi başlangıç malzemesi olarak bir çözelti (sol) içerdiği ve bu çözeltiyi kullanarak jel elde ettiği için “Sol-jel Metodu” adı altında toplanmıştır. Sol-gel yöntemi, diğer yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklar (100 – 550 °C) gerektirir.

Sol-jel işleminde, başlangıç maddesi olarak, inorganik tuzlar ya da organik bileşikler (alkoksitler) kullanılır. Alkoksitler, suyla kolayca reaksiyona girebildikleri için en yaygın olarak kullanılan başlangıç maddeleridir (Brinker ve Scherer, 1990). Bütün metaller alkoksit oluşturur ve genel gösterimi $M(OR)_n$ formülüyle ifade edilir. Burada;

- 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 (Pehlivan, 2000).

Tipik bir sol-jel sürecinde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan “sol”e dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez ve çözücünden ayrılmazlar. “Sol” üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilebilir. İnce filmler ise bir alt tabaka üzerine “sol” ün sol-jel kaplama yöntemleri ile kaplanmasıyla üretilir. “Sol” bu alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel (xerojel) haline dönüşecektir. Daha sonra sıcaklık uygulanması ve kurutma ile yoğun jel haline geçerek ince film meydana gelecektir (Şekil 8).



Şekil 8. Sol-jel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi

Etkili ince film oluşturma tekniklerinden sol-jel yöntemi, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi ve de çok katlı filmlerin homojen şekilde oluşturulabilmesi bakımından geniş kullanım alanına sahiptir. Sol-jel yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları ve dezavantajlarından bazıları şöyle sıralanabilir.

Sol-jel yönteminin avantajları:

1. Yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmez.

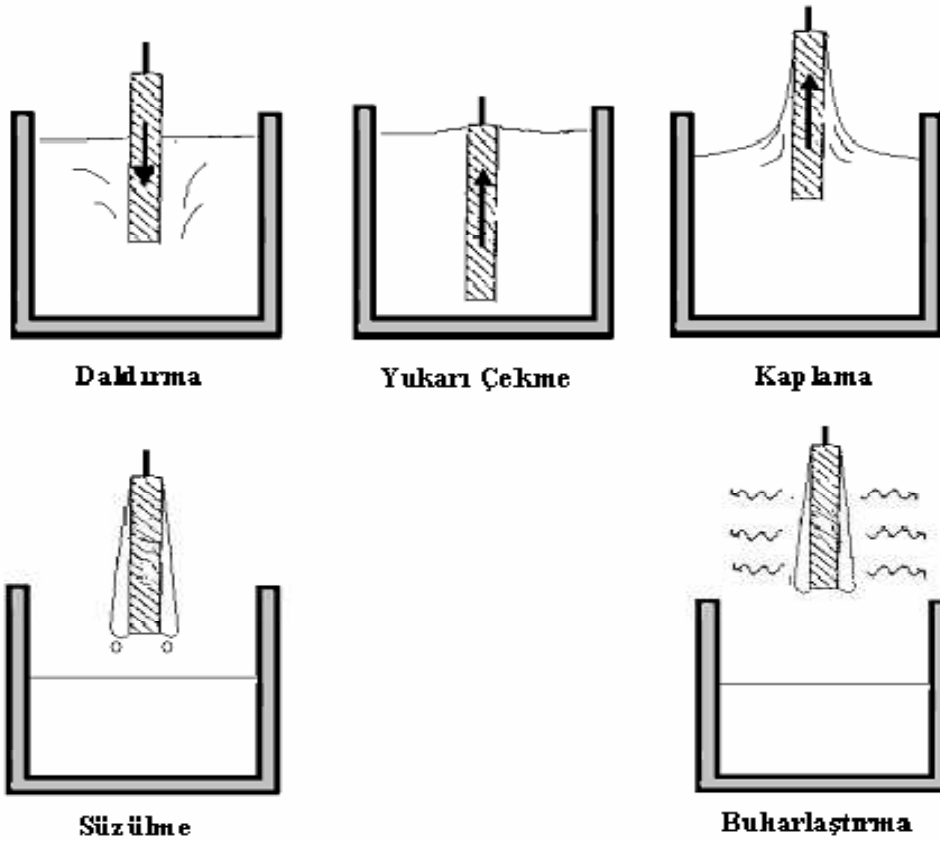
2. Gerekli alet ve makine çok basittir.
3. Hazırlanan film ortamla etkileşimde bulunmaz.
4. Saf kaplama elde edilebilir.
5. Kaplanan malzemenin her yerinde kaplama maddesinin kalınlığı aynıdır. Elde edilen film homojendir.
6. Kaplanan filmin yüzey alanı, boşluklu yapının istenen boyutu istenilen şekilde ayarlanabilir (araştırmalarla yüzey alanının 1 ile 250 m²/g arasında değişebileceği gösterilmiştir).
7. Süreçler kolayca kontrol edilebilir
8. Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir.
9. Gözenekli yapı oluşur. (%0 ile %65)
10. Enerji tasarrufu sağlar.
11. Hava kirliliğine sebep olmaz.

Sol-jel yönteminin dezavantajları:

1. Kullanılan bazı maddeler sağlığa zararlı olabilir.
2. Özellikle katmanlı filmlerin hazırlanması uzun zaman alır.
3. Malzeme maliyetleri fazladır.
4. Oluşturulan filmlerde karbon çökeltisi kalır.
5. Filmlerde hidroksil birikir.
6. İşlemler sırasında solüsyon kaybı fazladır.
7. Çözeltinin ömrü kısadır.

1.6.1.1. Daldırma Yöntemi (Dip Coating)

Bu metot genelde saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırarak kaplama metodu, hazırlanan çözelti içine kullanılan altlık malzemesinin belirli bir hızla daldırılıp ve yine aynı hızla geri çekilmesi esasına dayanır. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir. Bu beş aşama Şekil 9'da gösterilmektedir. Bu işlemler; daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme, buharlaştırmadır. Bu işlemler sonucunda film oluşur. Kaplanan filmin kalınlığı çözeltinin bileşenlerine, altlık malzemenin çekilme hızına ve viskoziteye (sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç) bağlıdır.



Şekil 9. Daldırarak film kaplama işleminin şematik gösterimi

Hareketli taşıyıcı, çözeltiliye daldırıldığı an taşıyıcının çözeltili içinde kalan kısmı üzerinde akışkanlar mekaniği gereği çözeltili ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Hareketli taşıyıcı sol içinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını kendisiyle beraber dışarı sürükler. Süzülme aşamasında, kaplama aşamasında meydana gelen sınır tabaka iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte yukarı hareket ederken dış tabaka çözeltiliye geri döner. Yukarı ve aşağı hareket eden bu iki tabakayı ayıran ana akıntı (streamline) şiddeti film kalınlığını belirler (Şekil 10). İşlemler sırasında ana akıntıyı belirleyen başlıca altı kuvvet vardır (Kaya, 2002). Bu kuvvetler şunlardır:

1. Hareketli taşıyıcının yukarı doğru çekilme kuvveti.
2. Yerçekimi kuvveti.
3. Sıvının konkav menisküs eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti.
4. Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti.
5. Yüzey gerilim gradyanı.
6. Ayırma ve birleştirme basıncı (kalınlığı $1\mu\text{m}$ 'den ince filmler için).

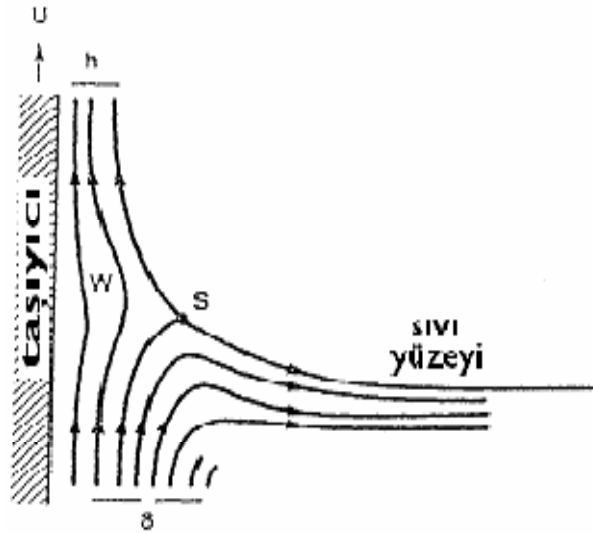
Sıvının viskozitesi (η) ve taşıyıcının hızı (U) yeteri kadar büyükse kaplanan filmin kalınlığı ($h(x)$), viskoz sürüklenme hızı $\left(\alpha \frac{\eta U}{h}\right)$ ile yerçekimi kuvveti ($\rho g h$) dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır.

$$h(x) = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Bu denklemdeki c_1 orantı sabiti olup Newton sıvıları için 0,8 değerini alır. Eğer taşıyıcı hızı ve sıvının viskozitesi küçük ise kalınlık Landau-Levich (12) bağıntısı ile belirlenir. Bu bağıntıda dengeleme viskoz sürüklenme hızı sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim oranı (γ_{LV}) denkleme katılarak elde edilir (Kaya, 2002).

$$h(x) = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (12)$$

Burada η , U , ρ , γ_{LV} sırasıyla; sıvının viskozitesi, taşıyıcının hızı, sıvının yoğunluğu, sıvı-buhar yüzey gerilimidir.



Şekil 10. Kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgileri (İzgi, 1998).

Yapılan çeşitli deneyler bu denklemlerin uygulanabilirliğinin zayıf olduğunu göstermektedir. Deneysel sonuçlarla elde edilen film kalınlıkları (11) ve (12)

denklemlerinden elde edilen değerlerden daha kalın çıkmaktadır. Bu sorunun sebepleri şöyle sıralanabilir:

1. Buharlaşma etkisinin bağıntılarda gösterilmemesi,
2. Viskozitenin sabit olmaması,
3. Her sıvının Newton sıvısı olmaması (Denklem 11'deki c_1 değerinin sabit olmaması).

Bu üç etkiden en önemlisi buharlaşma etkisidir. Sol-jel film kaplamalarında, kaplamanın katılaştırılması buharlaşma sayesinde olur. Buharlaşma aralığındaki en önemli faktör film yüzeyinden uzağa yayılan buharın difüzyon aralığıdır. Difüzyon aralığı çok ince bir tabaka (yaklaşık 1mm) içindeki gazın hareketine bağlıdır. Çünkü oluşan ufak bir konveksiyon, difüzyonu çok fazla değiştirir (Tıǧlı, 2000).

Daldırma yöntemi kullanılarak kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gazın yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Buharlaşma oranı (m)

$$m = k_s (p_e - p_i) \quad (13)$$

ile verilir. Buradaki k_s deneysel kütle geçiş katsayısı (deneysel olarak ölçülmüş kütle transfer katsayısı), p_e yüzeyde denge durumunda oluşan basınç, p_i yüzeyden 1mm uzaktaki kısmi basınçtır.

Bağıntıda da görüldüğü gibi, buharlaşma oranı daldırılan sıvının derinliğine bağlı değildir. Fakat işlem boyunca taşıyıcı hareketli olduğundan buharlaşma oranı üzerinde azda olsa etkilidir. Uygulamada taşıyıcı hareketinin buharlaşma oranı üzerinde etkisi k , p_e ve p_i değerlerine göre çok küçük olduğundan ihmal edilebilir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Altlık Seçimi ve Temizlenmesi

Kullandığımız yöntem gereği elde edeceğimiz filmlerin homojen ve düzgün olması gerekir. Bu yüzden taşıyıcı seçimi büyük önem kazanır. Taşıyıcı olarak kullanacağımız cam düzgün olmalı ve çalışma sıcaklığına dayanabilmelidir (Yaklaşık çalışma sıcaklığı 650 °C). Bu çalışmada taşıyıcı olarak kuvarslar (SiO₂) kullanılmıştır.

Taşıyıcı üzerine film kaplamadan önce temizlenmesi gerekir. Taşıyıcılar hiçbir zaman çıplak elle tutulmamalıdır. Çünkü taşıyıcı üzerine organik yağlar bulaşabilir. Bu tür kirlerin çıkarılması oldukça güçtür. Taşıyıcılara ilk yapılacak test suya daldırıp çıkarmaktır. Taşıyıcı üzerinde su damlalar halinde toplanıyorsa taşıyıcı kirli, su ince bir tabaka halinde yayılıyorsa kısmen temizdir.

Camlar önce su ve cama zarar vermeyecek bir temizleyici ile her iki yüzü de ovularak temizlenir. Ovma aşamasında cama zarar verilmemelidir. Yumuşak bir sünger kullanılmalıdır. Ardından camlar iyi bir şekilde su ile durulanmalıdır. Durulanan camlar saf su içeren beherlere yerleştirilir. Camlar birbirini çizebileceğinden her behere yalnız bir cam konulmalı ve tamamının su içinde olmasına özen gösterilmelidir. Beherden çıkarılan camların bir miktar kuruması için beklenir, iyi bir çözücü olan saf aseton (Extra pure acetone %99,999- Merck) ile yıkanır. Bu işlem temizliğin en son aşamasıdır. Aseton ile yıkanan taşıyıcılar, asetonun uçması için püskürtülen hava ile kurutulur. Temizlenen taşıyıcıları nemden ve dış etkilerden uzak tutmak için kapalı bir kaptaki tutulur. Kullanılacakları zaman son aşama tekrar edilmelidir.

2.2. Başlangıç Maddeleri

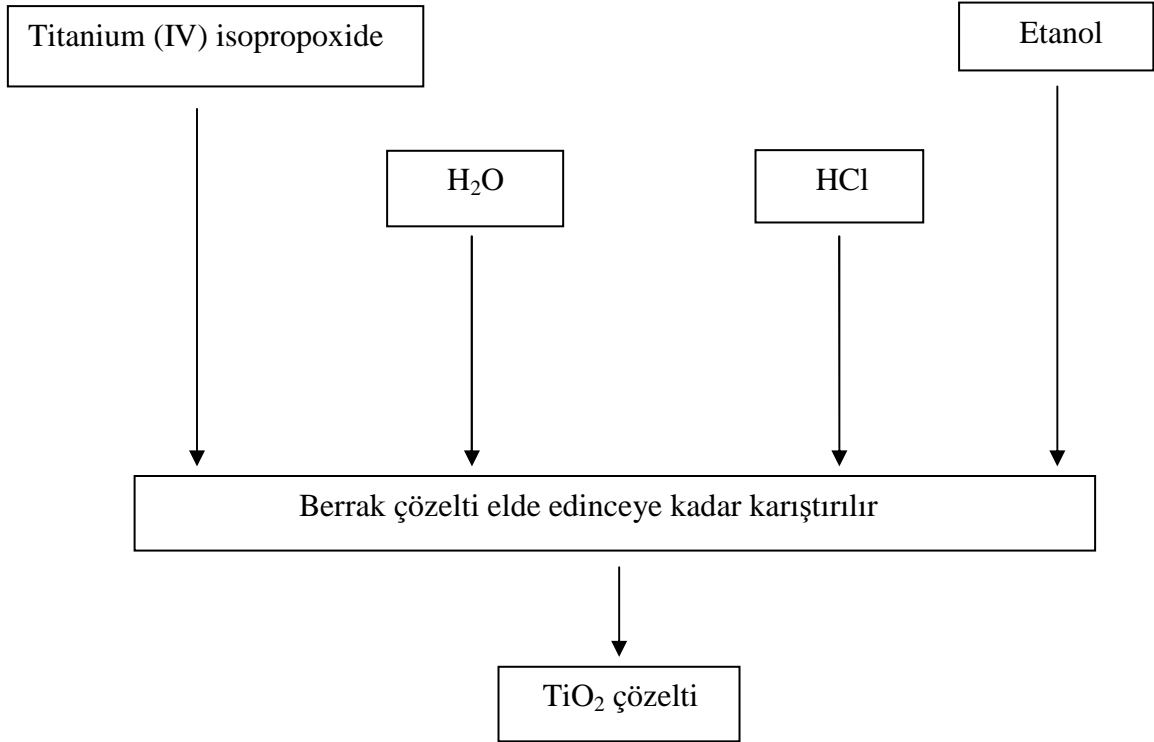
TiO₂ film elde etmede çok farklı başlangıç malzemeleri kullanılabilir fakat sonuçta TiO₂ ince film elde edilmelidir. Elde edilen filmlerin kalınlığı başlangıç malzemelerine, kullanılan çözücüye, ortamın nemine, sıcaklığına, ara ısıtma ve son ısıtma işlemlerine bağlıdır. Yapılan çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak titanyum iso-propoksit asit (Kim vd., 2002), titanyum tetra butoksit (Erkan vd., 2006), titanyum ethylate (Ivona vd., 2002), titanyum (IV) n-butoksit (Klongdee vd.,2005) sıkça kullanılmıştır.

Çözücü olarak kullanılan madde çok uçucu olmamalı, gereken zaman diliminde kararlı olmalıdır.

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak titanium (IV) isopropoxide ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), çözücü olarak etanol (C_2H_5OH), katalizör olarak hidroklorik asit (HCl) ve metal alkoksitlerin hidrolizi için saf su (H_2O) kullanılmıştır.

2.3. Çözeltinin Hazırlanması

Kaplanacak malzemenin temizlik işlemleri yapıldıktan sonra, hacimsel oranlarda (6:120:2.5:1) Titanium (IV) isopropoxide, etanol, HCl ve saf su, manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak saf TiO_2 çözeltisi hazırlandı (Ozcan vd., 2007). Aynı işlemleri yaparak %2 Co katkı ($Ti_{0.98}Co_{0.02}O_2$), %4 Co katkı ($Ti_{0.96}Co_{0.04}O_2$) ve %6 Co katkı ($Ti_{0.94}Co_{0.06}O_2$) TiO_2 çözeltileri hazırlandı (Şekil 11). Dikkat edilmesi gereken bir husus da kullanılmayan çözeltiler karıştırıcıda tutulmalı ve ortamın nemine bağlı olarak 6-10 saat içinde kullanılmalıdır.



Şekil 11. Titanyum çözeltisi hazırlama akış şeması

2.4. Filmin Kaplanması

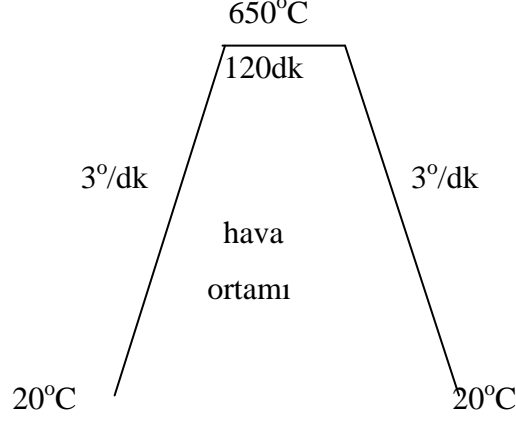
Bu çalışmada filmi kaplamak için daldırma (dipping) yöntemi kullanılmıştır. Kullandığımız mekanik düzenek, taşıyıcıyı belli bir düşey hızla çözeltiliye daldırıp aynı hızla çıkarma işlevi görmektedir (Şekil 12). Düzeneğin daldırma hızı 0,52 cm/s'dir.

İşlem şu şekilde yapılır. Film dikkatlice düzeneğe yerleştirilir. Taşıyıcı düzlemi ile çözeltilinin yüzey düzlemi dik olmalıdır. Temizlenen cam tutturucuya yerleştirildikten sonra daldırma ve yukarıya çekme işlemi yapılır. Islak filmdeki uçucu maddelerin filmden uzaklaştırılması için 120 °C'de 30 dakika ısıtılmasına tabi tutulur. Bu aşama istendiği kadar tekrar edilebilir. Isıtıcıdan çıkarılan filmin sıcaklığı oda sıcaklığına düşene kadar sonraki kat kaplanmamalıdır. Aksi takdirde film üzerinde kabarmalar oluşur.



Şekil 12. Üç bölge dikey fırın (Protherm)

Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra numune oda sıcaklığındaki fırına bırakılır ve hava ortamında 650 °C'de 2 saat ısıl işleme tabi tutulur (Şekil 13).



Şekil 13. Isıl işlem basamakları

2.5. Optik Özelliklerin Ölçülmesi

Optik ölçüm, yarıiletken malzemelerin bant yapılarını tayin etme yollarının en önemlisidir. Yarıiletken malzemeler fotonlar ile uyarıldıkları zaman, değerlik bandı ile iletim bandı arasında elektronik geçişler olur. Bu geçişler vasıtasıyla yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığı bulunur. Yarıiletken malzemelerde optik özellikler hem geçirgenlik eğrilerinden hem de fotoiletkenlik ölçümlerinden belirlenebilir.

Bu çalışmada üretilen saf ve katkılı TiO₂ ince film örneklerinin optik özellikleri geçirgenlik ölçümleriyle ($T-\lambda$) belirlendi. Bu ölçümler için Şekil 14'te gösterilen 300-1100 nm aralığında dalga boyuna sahip Shimadzu UV-1601 UV-VIS spektrofotometresi kullanıldı.



Şekil 14. UV-Visible spektrofotometresi (Shimadzu UV-1601)

2.6. Yasak Enerji Aralığının Hesaplanması

Numunelerin yasak enerji aralığını belirlemek için geçirgenlik ölçümleri ve $\alpha = \log(100/T)/d$ ifadesi kullanılarak soğurma katsayısı hesaplandı. Burada, α soğurma katsayısını, d ince filmin kalınlığını göstermektedir. Daha sonra (TiO_2 dolaylı geçişli bir yarıiletken olduğu için) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin foton enerjisine göre grafiği çizildi. Bu grafiğin doğrusal kısmına teğet doğru çizildi ve bu doğruyu enerji eksenini kestiği nokta yardımıyla örneklerin yasak enerji aralığı belirlendi.

2.7. X-ışını Kırınım Analizi

X-ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak, bir malzemenin kristal yapısı, örgü parametreleri ve parçacık boyutu hakkında bilgi edinilebilir. Sol-jel yöntemi ile saf ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış Co katkılı çözeltiler kullanılarak üretilen ince film örneklerinin X-ışını kırınım analizi yapıldı. Bu işlem için Şekil 15'te gösterilen Rigaku D/Max-IIIc difraktometresi kullanıldı. Ölçümler, oda sıcaklığında, $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı boyunca 0.05° 'lik adımlar ile yapıldı.



Şekil 15. X-ışını difraktometresi (Rigaku D/Max-IIIC)

2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümü

Saf ve farklı miktarlarda Co katkısıyla hazırlanmış TiO_2 çözeltileri ile kaplanarak elde edilmiş ince filmlerin yüzey şekillerini ve parçacık boyutlarını incelemek için JEOL JST-6400 taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Kullanılan taramalı elektron mikroskobu Şekil 16'da gösterildi.



Şekil 16. Taramalı elektron mikroskobu (JEOL JST-6400)

2.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu, sıvı ya da katı örneklerin yüzey topografisini nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen bir sistemdir (Şekil 17).

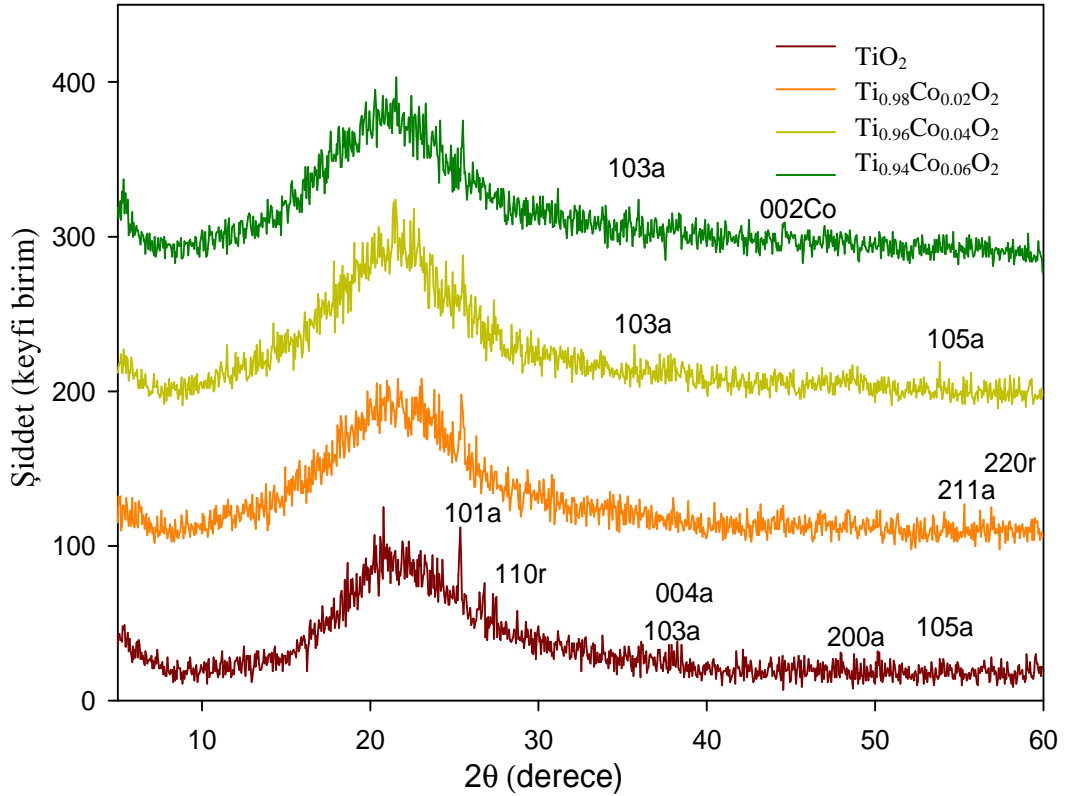


Şekil 17. Atomik kuvvet mikroskobu (Digital Instruments Dimension 3100)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

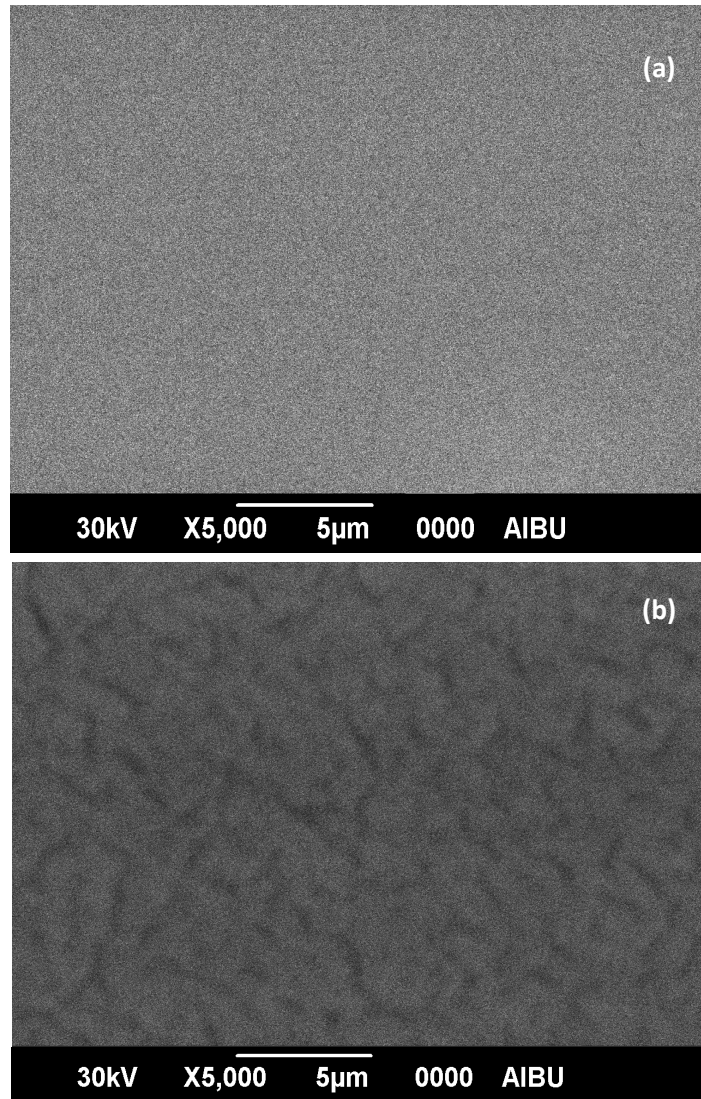
3.1. Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Sol-jel daldırma yöntemi ile kalınlığı ince ve yüksek sıcaklıkta tavlama sonucu kristalleşme oranları yüksek filmler üretilebilmektedir (WU vd., 2009). Şekil 18’de saf ve Co katkılı TiO_2 ince filmlerin X-ışınları kırınım desenleri verildi. Şekilde görüldüğü gibi hem saf hem de Co katkılı TiO_2 örneklerde amorf faz baskın görünmüş olup, sadece anataz fazın (101) düzlemine ait küçük bir pik görüldü. Üretilen saf ve Co katkılı TiO_2 filmlerinin kalınlıkları, daldırma sayısının artması ile altlıklara olan adhezyonunun kötüleşmesine sebep olduğu görüldüğü için daldırma sayısı 3 ile sınırlandı. Yapılan kaplamanın ince olması yapının amorf karakterde olmasına sebep oldu. Co konsantrasyonunun molar olarak % 6’ya kadar artmasıyla amorf karakterde önemli bir değişiklik olmadığı görüldü.

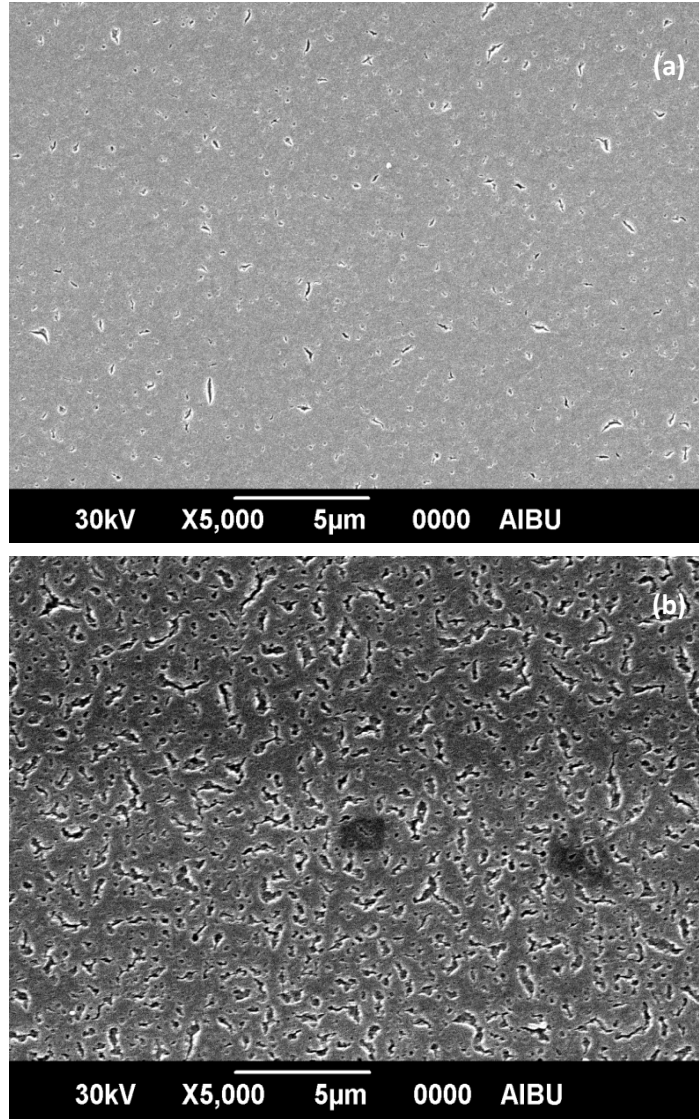


Şekil 18. Saf TiO_2 , %2, %4 ve %6 Co katkılı TiO_2 ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 19, saf ve Co katkılı örneklerin taramalı elektron mikroskobuyla elde edilen yüzey morfolojisini göstermektedir. Şekilde, saf ve %2 Co katkılı örneklerde algılanabilir herhangi bir ayrıntının olmadığı homojen bir görünüm elde edildi. Bu şekillerde, örneklerdeki parçacık boyutları küçük olduğu için sürekli bir film yüzeyi görüldü ve bu nedenle örneklerin parçacık boyutları belirlenemedi. Bununla beraber, Şekil 20’de Co katkı miktarı %4 ve daha fazla artırıldığında yüzey morfolojisinin, gittikçe artan ölçüde, gözenekli bir yapıya dönüştüğü görüldü.

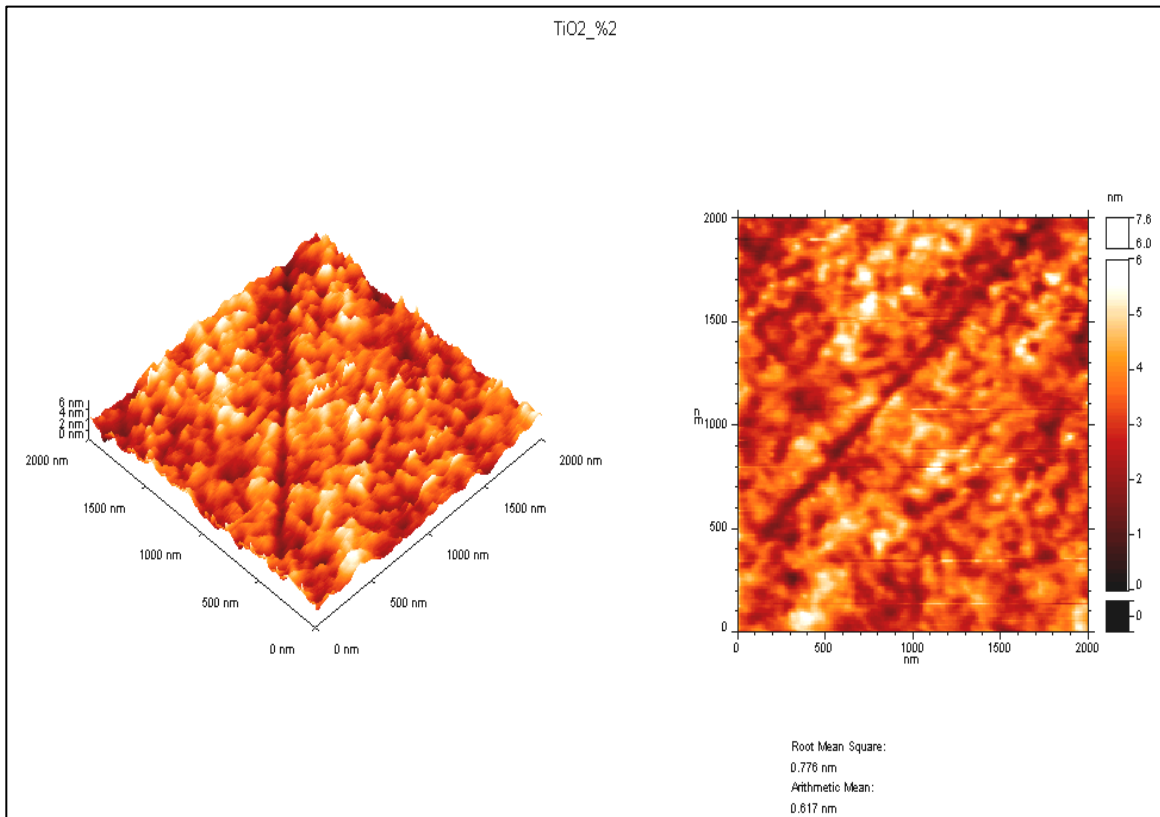
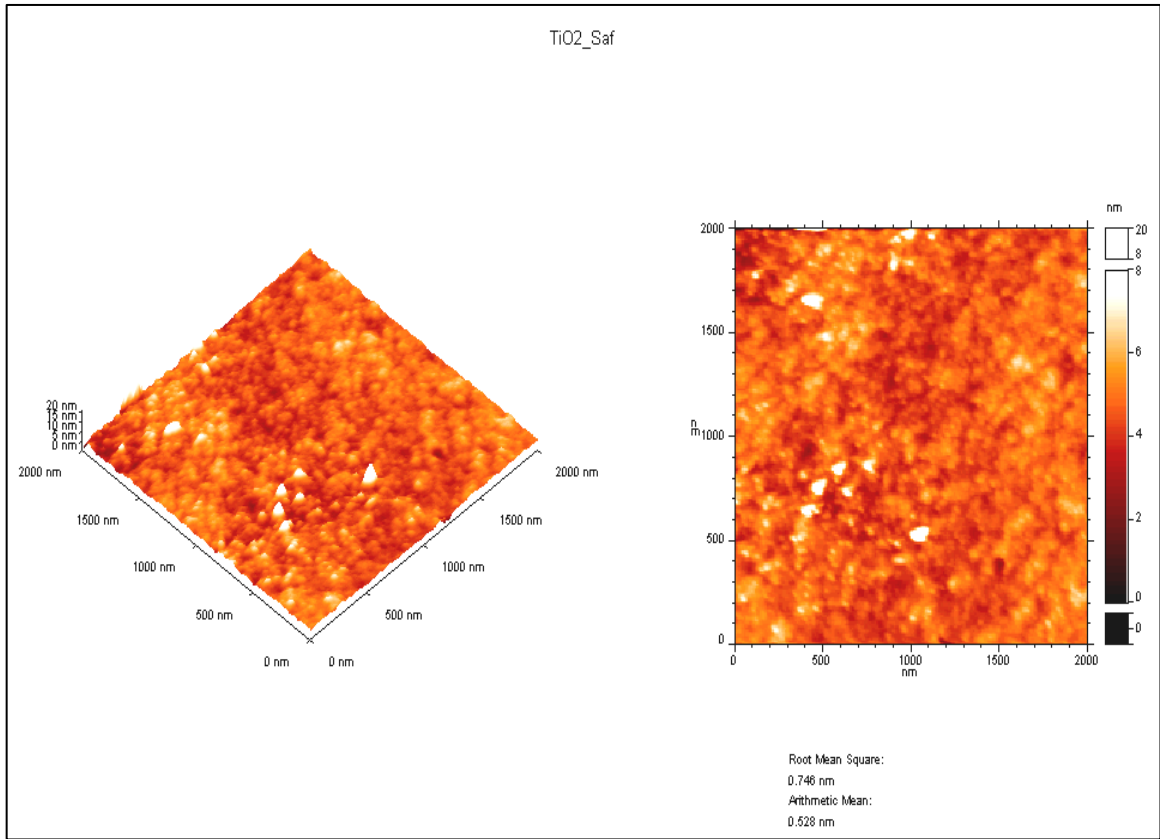


Şekil 19. (a) Saf TiO₂ ve (b) %2 Co katkılı TiO₂ ince film örneklerinin SEM görüntüleri

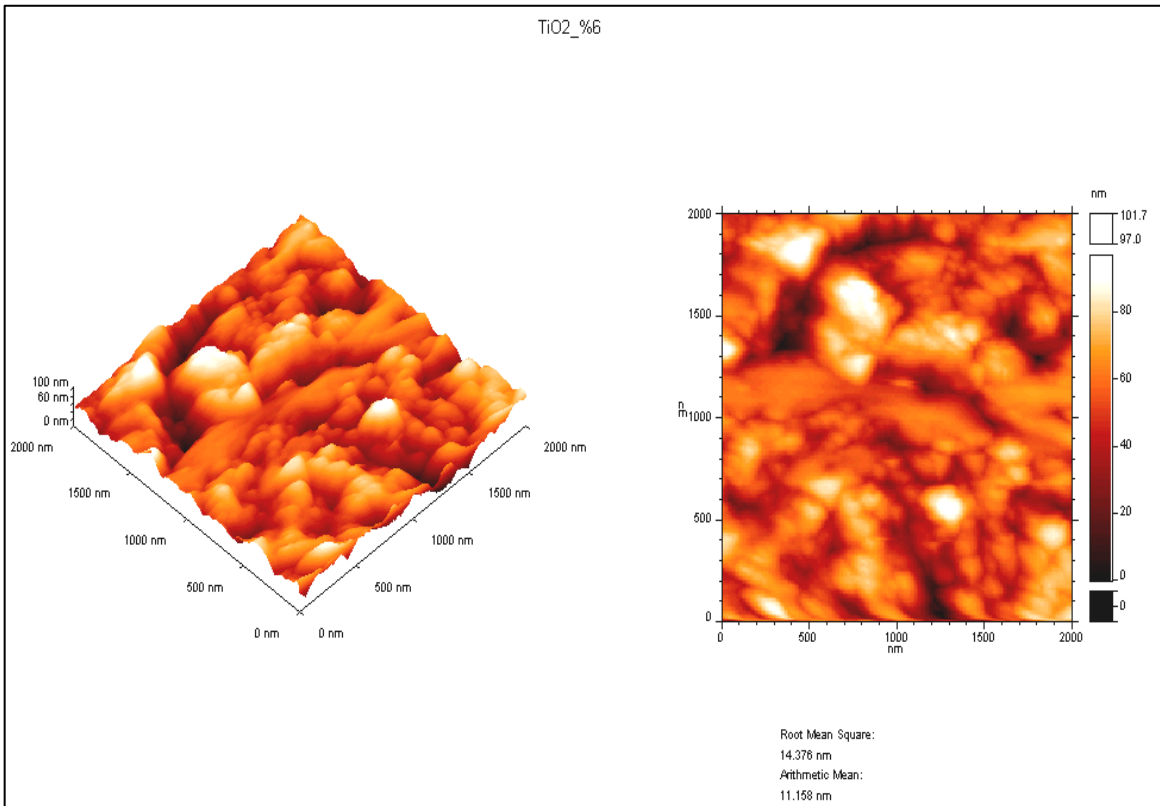
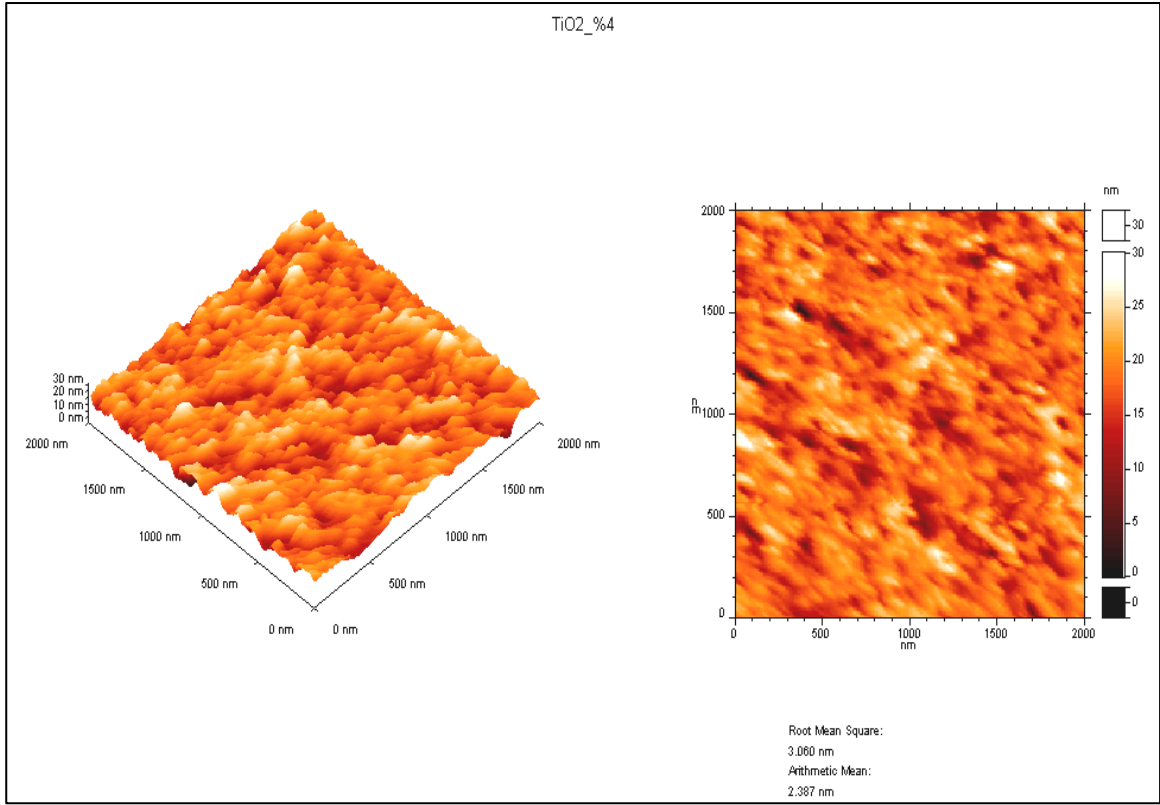


Şekil 20. (a) %4 ve (b) %6 Co katkılı TiO₂ ince film örneklerinin SEM görüntüleri

Şekil 21 ve Şekil 22 örneklerin atomik kuvvet mikrograflarını göstermektedir. Co katkı miktarı arttıkça örneklerin parçacık büyüklüğünün arttığı gözlenmiştir. Saf TiO₂ örneğinde parçacık büyüklüğü hemen hemen aynı iken, %6 Co katkılı örnekte büyük parçacıklar arasında küçük parçacıkların varlığı görüldü. Saf TiO₂'te parçacıkların karekök ortalama değeri 0,746 nm iken bu değer, sırasıyla %2, %4 ve %6 Co katkılı TiO₂ örneklerinde 0,776 nm, 3,060 nm ve 14,38 nm olarak ölçüldü.



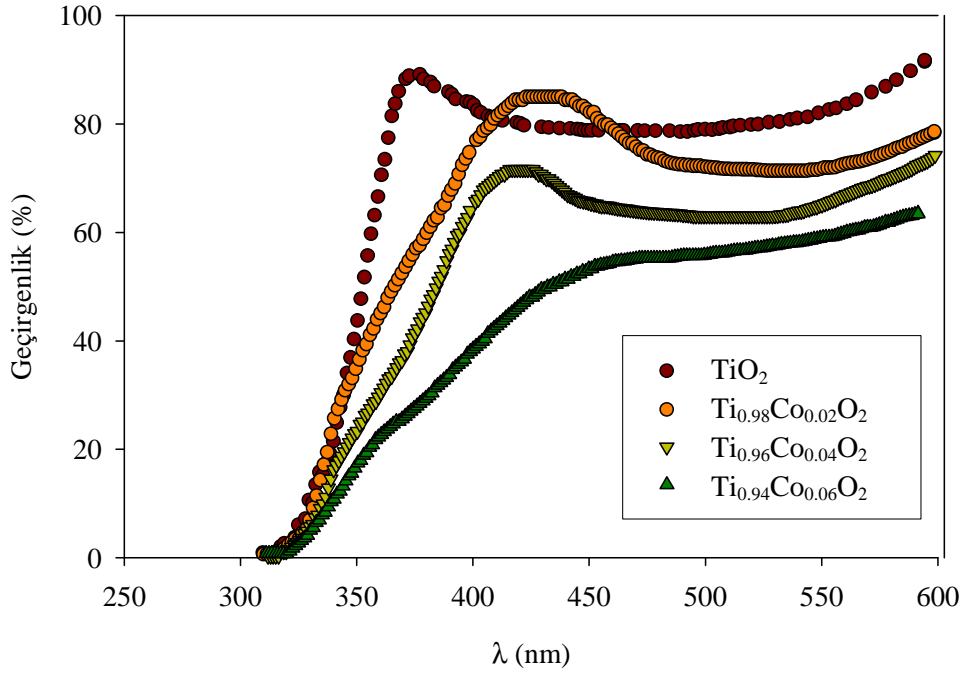
Şekil 21. Saf ve %2 Co katkılı TiO₂ örneklerinin atomik kuvvet mikrografları



Şekil 22. %4 ve %6 Co katkılı TiO₂ örneklerinin atomik kuvvet mikrografları

3.2. Optik Özelliklerinin İncelenmesi

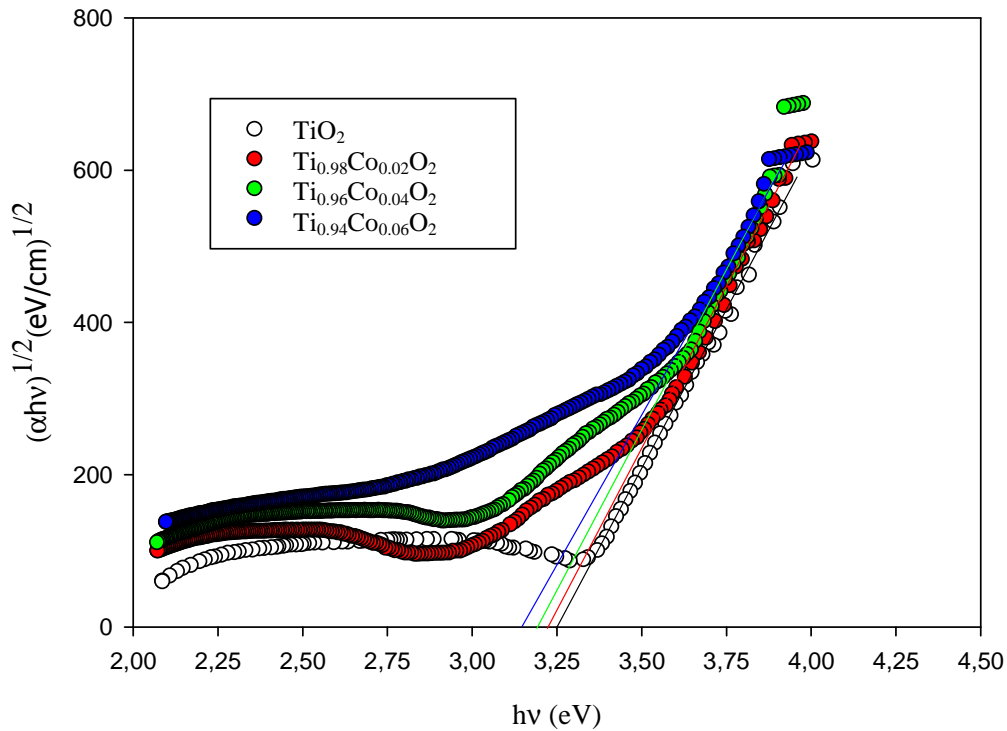
Şekil 23'te saf, % 2, % 4 ve % 6 oranlarında Co katkılanan örneklerin geçirgenlik ölçümleri gösterildi. Geçirgenlik saf TiO_2 'te % 80 civarında iken, katkı miktarının artmasıyla birlikte % 60 civarına düştüğü görüldü. Ayrıca, Co katkısı arttıkça soğurma kenarının yüksek dalga boylarına doğru kaydığı gözlemlendi.



Şekil 23. Saf TiO_2 , % 2, % 4 ve % 6 Co katkılı TiO_2 çözeltilisiyle hazırlanan örneklerin geçirgenlik eğrileri

Şekil 24, değişik miktarda Co katkılı çözeltililerle hazırlanan örnekler için $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin $h\nu$ 'ye (foton enerjisine) göre değişimini göstermektedir. Örneklerin, şekilde görüldüğü gibi yasak enerji aralıklarının katkı oranına bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. TiO_2 yarıiletken malzeme genellikle anataz ve rutil yapıda kristalleşmektedir. Anataz faz'ın yasak enerji aralığı 3,2 eV iken, rutil fazın yasak enerji aralığı 3,0 eV olduğu bilinmektedir (Santiago vd., 2007). Bu çalışmada, sol-gel daldırma yöntemi ile üretilen $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,06$) örneklerde ise yasak enerji aralığı saf örnekte 3,25 eV iken, TiO_2 örnekler içerisine Co katkı yapılması ile yasak enerji aralığının 3,25 eV'tan 3,0 eV'a azaldığı görüldü.

Genellikle yasak enerji aralığındaki değişimlerin sebepleri; 1) stokiometri kaymaları, 2) faz geçişleri ve 3) kuantum boyut etkisi'dir. İlk iki'nin sebep olduğu yasak enerji aralığındaki değişimler çok küçük iken, üçüncünün sebep olduğu yasak enerji aralığındaki değişim diğerlerine kıyasla çok büyük olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada belirlenen yasak enerji aralığı saf TiO_2 örnek için 3,2 eV olması, bu örneğin anataz fazda kristalleştiğini göstermektedir. Anataz faza göre yasak enerji aralığının biraz büyük olması stokiometri kaymalarına atfedilebilir. Bununla beraber Co katkı konsantrasyonunun artması ile yasak enerji aralığının azaldığı görüldü. II-VI grubu yarıiletken örneklerle geçiş elementlerinin katkısı ile yasak enerji aralığının azaldığı bilinmektedir (Hu vd., 2008). Bu azalmanın nedeni, II-VI yarıiletken bileşiklerinin geçiş metalleri ile katılanmasında yasak enerji aralığının azalması, geçiş metal iyonlarının katyonların yerine geçerek yerleşen d elektronları ile bant elektronları arasındaki sp-d spin-değiş-tokuş etkilenmesine atfedilebilir (Çağlar vd., 2010).



Şekil 24. Saf TiO_2 , % 2, % 4 ve % 6 Co katkılı TiO_2 çözeltisiyle hazırlanan örneklerin $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin $h\nu$ 'ye (foton enerjisine) göre değişimi

Benzer bant büzüşmesi, Al ve Cu katkılı ZnO örneklerde de görülmektedir (Elilarassi vd., 2009; aęlar vd., 2010). Kuvvetli s-d ve p-d değiş-tokuş etkileşmesi sonucu iletim ve değerlik bantlarının genişlemesi enerji aralığının azalmasına sebep olabilir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada başlangıç malzemeleri olarak titanyum (IV) isopropoxide, etanol, hidroklorik asit ve deiyonize su kullanıldı, saf ve farklı miktarlarda Co katkılayarak TiO₂ ince filmler hazırlandı. Film hazırlamada sol-jel yöntemi kullanıldı ve filmlerin cam taşıyıcı üzerine kaplanmasında 52 cm/s düşey hızla daldırma yöntemi tercih edilerek çok katmanlı filmler hazırlandı. Ve sonrasında bu ince filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri araştırıldı.

Çalışmalar sonrasında elde edilen veriler yorumlanarak çıkarılan sonuçlar şöyle özetlenebilir:

- XRD analiz sonuçlarına göre, hem saf hem de Co katkılı TiO₂ örneklerde amorf faz baskın görünmüş olup sadece anataz fazın (101) düzlemine ait küçük bir pik görüldü. Co konsantrasyonunun % 6'ya kadar artmasıyla amorf karakterde hemen hemen önemli bir değişiklik olmamıştır. Üretilen saf ve Co katkılı TiO₂ filmlerinin kalınlıklarının küçük olmasında sadece 3 daldırma ile filmlerin üretildiği ve böylece amorf yapının tercih edildiği anlaşılmaktadır. Daldırma sayısının artması, filmlerin altlıktan ayrılması sonucunu doğurarak filmlerin adhezyonunu kötüleştirmiştir.

- Yüzey morfolojileri incelendiğinde, saf ve %2 Co katkılı örneklerde algılanabilir herhangi bir ayrıntının olmadığı homojen bir görünüm elde edildi. Örneklerdeki parçacık boyutları küçük olduğu için sürekli bir film yüzeyi görüldü ve bu nedenle örneklerin parçacık boyutları belirlenemedi. Bununla beraber, Co katkı miktarı %4 ve daha fazla artırıldığında yüzey morfolojisinin, gittikçe artan ölçüde, gözenekli bir yapıya dönüştüğü görüldü.

- Örneklerin atomik kuvvet mikrografları sonuçlarına göre, Co katkı miktarı arttıkça örneklerin parçacık büyüklüğünün arttığı gözlemlendi. Saf TiO₂ örneğinde parçacık büyüklüğü hemen hemen aynı iken, %6 Co katkılı örnekte büyük parçacıklar arasında küçük parçacıkların varlığı görüldü. Saf TiO₂'te parçacıkların karekök ortalama değeri 0,746 nm iken bu değer, sırasıyla %2, %4 ve %6 Co katkılı TiO₂ örneklerinde 0,776 nm, 3,060 nm ve 14,38 nm olarak ölçüldü.

- Dalga boyu geçirgenlik (λ -T) grafikleri incelendiğinde, geçirgenlik saf TiO₂'te % 80 civarında iken, katkı miktarının artmasıyla birlikte % 60 civarına düştüğü görüldü.

Ayrıca, Co katkısı arttıkça soğurma kenarının yüksek dalga boylarına doğru kaydığı gözlemlendi.

- Soğurma ölçümlerinden, saf ve değişik miktarda Co katkılı TiO₂ çözeltileriyle üretilen filmlerin yasak enerji aralığının (E_g) katkı oranına bağlı olarak azaldığı gözlemlendi.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmanın devamında, Co, Fe, Ni gibi geçiş metallerin TiO₂ ince filmlere sol-jel döndürerek kaplama yöntemi (spin coating) ile üretilerek yapısal, elektriksel, optik ve manyetik özelliklerini incelemek amaçlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Bornside, D.E., Macosko, C.W. ve Scriven, L.E., 1997. Photocatalysis of TiO₂ as a Semiconductor, J. Imaging Tech., 13, 122-129.
- Brinker, J.C. ve Scherer, G.W., 1990. Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic Pres. Inc., New York.
- Çağlar, Y., İlcan, S. ve Yakuphanoglu, F., 2010. Influence of Mn Incorporation on The Structural and Optical Properties of Sol-Gel Derived ZnO Film, J. Sol-Gel Sci. Tech., 53, 372-377.
- Djaoued, Y., Brüning, R., Bersani, D., Lottici, P.P. ve Badilescu, S., 2004. Sol-gel Nanocrystalline Brookite-rich Titania Films, Material Letters, 58, 2618-2622.
- Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M. ve Malati, M.A., 2002. Investigations of Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 37, 2, 91-105.
- Erkan, A., Bakır, U. ve Karakas, G., 2006. Photocatalytic Microbial Inactivation Over Pb Doped SnO₂ and TiO₂ Thin Films, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 184, 313-321.
- Elilarassi, R. ve Chandrasekaran, G., 2009. Structural, Optical and Magnetic Characterization of Cu-doped ZnO Nanoparticles Synthesized Using Solid State Reaction Method, Journal of Material Science, Article in Press, Springer New York.
- Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B. ve Cause, M., 1993. Structure of Titanium Dioxide, Physical Review B, 47, 717.
- Fox, M., 2001. Optical Properties of Solids, Oxford University Press, 305.
- Horzum, Ş., 2005. Kimyasal Olarak Kaplanmış Cu₂O İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hu, Y.M., Chen, Y.T., Zhong, Z.X., Yu, C.C., Chen, G.J., Huang, P.Z., Chou, W.Y., Chang, J. ve Wang, C.R., 2008. The Morphology and Optical Properties of Cr-doped ZnO Films Grown Using The Magnetron Co-sputtering Method, Applied Surface Science, 254, 3873-3878.
- Inova, T., Harizanova, A. ve Surtchev, M., 2002. Formation and Investigation of Sol-gel TiO₂ – V₂O₅ System, Material Letters, 55, 327-333.

- İzgi, E., 1998. Characterization of Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O System Prepared by Sol-gel Processing, Yüksek Lisans Tezi, O.D.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Karunagaran, B., Chung, S.J., Suh, E.K. ve Mangalara, J., 2005. Dielectric and Transport Properties of Magnetron Sputtered Titanium Dioxide Thin Films, Physica B, 369, 129-134.
- Kaya, Ö., 2002. Characterization of TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-gel Processing, Yüksek Lisans Tezi, O.D.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kılınç, T., 2006. Zn_{1-x}Fe_xS İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Kim, D.J., Hang, S.H., Oh, S.H. ve Kim, E.J., 2002. Influence of Calcination Temperature on Structural and Optical Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-gel Dip Coating, Material Letters, 57, 355-360.
- Kittel, C., 1996. Katılmal Fiziğine Giriş, Güven Yayınları, İstanbul.
- Klein, L.C., 1988. Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, Noyes Publications, ABD.
- Klongdee, J., Petchkroh, W., Phuempoonsathaporn, K., Praserttham, P., Vangnai, A.S. ve Pavarajarn, V., 2005. Activity of Nanosized Titania Synthesized from Thermal Decomposition of Titanium (IV) n-butoxide for The Photocatalytic Degradation of Diuron, Sci. And Tech. of Adv. Mater., 6, 290-295.
- Mathews, R.W., 1988. Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes Over Titanium Dioxide, Journal of Catalysis, 111, 2, 264-272.
- Menşur, E., 2002. Sol-jel Yöntemi ile CuO İnce Filmlerin Mikroyapısal ve Optik Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Ozcan, O., Yukruk, F., Akkaya, E.U. ve Uner, D., 2007. Dye sensitized Photosynthesis in The Gas Phase Over Thin and Thick TiO₂ Films Under UV and Visible Light Irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, 71, 291-297.
- Pehlivan, E., 2000. Al₂O₃ Katkılı ZrO₂ İnce Filmlerin Optik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Rino, J.P. ve Studart, N., 1999. Structural Correlations in Titanium Dioxide, Physical Review, 59, 6643.
- Santiago, S.G. ve González, A.E., 2007. Structural and Optoelectronic Characterization of TiO₂ Film Prepared Using The Sol-gel Technique, Semiconductor Science and Technology, 22, 709-716.

- Şam, E.D., Ürgen, M. ve Tepehan, F.Z., 2007. TiO₂ Fotokatalistleri, İ.T.Ü. Dergisi, 6, 5-6, 81-92.
- Şam, E.D., 2007. Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Taşkın, D., 2006. Sol-jel Metoduyla Hazırlanan Metaloksit Filmlerin Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tıǧlı, S., 2000. ZrO₂ ve TiO₂ İnce Filmlerin Oluşturulması ve Karakterizasyonu, yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Türhan, İ., 2000. TiO₂ ve Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, O.D.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Wu, X.W., Wu, D.J. ve Liu, X.J., 2009. Silver-Doping Lattice Distortion in TiO₂ Nanoparticles, Chinese Physical Lett., 26, 7.
- Yalçın, H., 2005. Malzeme Analiz Teknikleri Ders Notları, Cumhuriyet Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve orta öğreniminin bir kısmına Giresun ilinin Tirebolu İlçesinde devam ettikten sonra geri kalanını Giresun'da tamamladı. 2002 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2006 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve orta derecede İngilizce bilmektedir.