

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE TiO_2 FİLM ÜRETİMİ

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET GÖKÇEN

MAYIS 2018

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELKTROKİMYASAL YÖNTEMLE TiO_2 FİLM ÜRETİMİ

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet GÖKÇEN

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Necati BAŞMAN

ZONGULDAK
MAYIS 2018

KABUL:

Mehmet GÖKÇEN tarafından hazırlanan “Elektrokimyasal Yöntemle TiO₂ Film Üretimi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 18/05/2018

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Necati BAŞMAN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik
Mühendisliği Bölümü



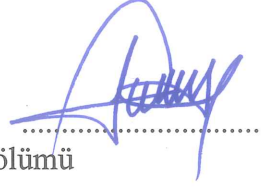
Üye: Doç. Dr. Barış AVAR

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği Bölümü



Üye: Doç. Dr. Fikret YILMAZ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü



ONAY:

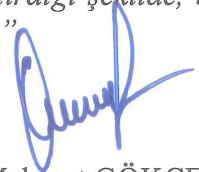
Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

....../....../2018



Doç. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Mehmet GÖKÇEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE TiO_2 FİLM ÜRETİMİ

Mehmet GÖKÇEN

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Necati BAŞMAN

Mayıs 2018, 77 sayfa

Titanyum dioksit (TiO_2) sıra dışı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı en çok çalışılan metal oksit malzemelerden biridir. Gaz algılama, su arıtımı, elektrokromik aygıtlar ve fotovoltaiik piller gibi teknolojik ürünleri içeren geniş yelpazede bir uygulama alanına sahiptir. Bu malzeme sol-jel, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme ve elektro-biriktirme gibi yöntemleri de içine alan farklı metotlarla sentezlenebilir. Bu yöntemler içinde, elektro-biriktirme yöntemi özellikle düşük maliyeti ve basit oluşundan dolayı cazip bir yöntemdir. Bu çalışmada bir dizi karbon katkılı TiO_2 film örneği iki elektrotlu elektro-biriktirme sistemi kullanılarak sentezlenmiştir. Filmler farklı voltaj, biriktirme zamanı ve titanyum kaynağı konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Elde edilen filmler Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve X-ışını Kırınımı (XRD) analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. SEM fotoğraflarından filmlerin farklı morfolojilerde ve sürekli olduğu görülmüştür. XPS analizleri filmlerin çoğunlukla oksijen, titanyum ve karbondan oluştuğunu göstermiştir. Detaylı XPS taramaları, karbonun hem yer alan hem de ara yer olarak TiO_2 örgüsüne ve matrisine başarılı bir şekilde katkıldığını ortaya koymuştur.

ÖZET (devam ediyor)

XRD ölçümlerinden TiO_2 filmlerin amorf yapıda olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar, önerilen yöntemin karbon katkılı amorf TiO_2 filmlerin elde edilmesi için etkin bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrobiriktirme, TiO_2 ince film, Karbon katkılı TiO_2 filmler

Bilim Kodu:

Bu tez çalışması, çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2015-75737790-03 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

DEPOSITION OF TiO₂ FILMS BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Mehmet GÖKÇEN

Bulent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Nanotechnology Engineering

Thesis Advisor: Assist. Prof. Dr. Necati BAŞMAN

May 2018, 77 pages

Titanium dioxide (TiO₂) is one of the most studied metal oxide material due to its extraordinary physical and chemical properties. It finds a wide variety applications such as gas sensing, water purification, electrochromic devices, photovoltaic cell, etc. This material can be synthesized by different methods including sol-gel, physical vapor deposition, chemical vapor deposition and electrodeposition. Among these, electrodeposition is especially attractive due to its low cost and simplicity. In this study, a series of carbon-doped TiO₂ films were synthesized using two electrode cell electrodeposition system. The films were synthesized at different voltage, duration time and titanium resources concentration. The obtained films were characterized by Scanning Electron Microscopy, X-ray photo electron spectroscopy and X-ray diffraction analysis techniques. The SEM images showed continuous films with different morphologies. From the XPS spectra, it was observed that the compositions of the films are oxygen, titanium and carbon. The XPS spectra were also revealed that carbon was successfully doped as both interstitial and substitutional in TiO₂ matrix and lattice, respectively.

ABSTRACT (continued)

XRD analyses showed amorphous nature of TiO₂ films. The obtained results suggested that the proposed method was effective for obtaining carbon doped amorphous TiO₂ films.

Keywords: Electrodeposition, TiO₂ films, Carbon-doped TiO₂ films

Science Code:

This study was supported by the Scientific Research Project Coordinationship of Zonguldak Bulent Ecevit University (Under the Grand Contract No: 2015-75737790-03).



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana her türlü bilimsel desteği sağlayan, bilgi birikimini ve tecrübesini benden esirgemeyen Bülent Ecevit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi öğretim üyesi değerli hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Necati BAŞMAN'a, örneklerin analizlerinin yapılmasındaki yardımlarından dolayı Öğr. Gör. Cengiz TEMİZ'e ve sunduğu laboratuvar imkanlarından dolayı değerli hocam sayın Prof. Dr. Baki HAZER'e içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmam süresince benden manevi desteklerini esirgemeyen Annem Havva GÖKÇEN ve eşim Ayşe GÖKÇEN'e de teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
 BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	 1
 BÖLÜM 2 KURAMSAL TEMELLER	 3
 2.1 TiO ₂ 'NİN TARİHÇESİ.....	 3
2.2 TiO ₂ 'NİN KRİSTAL YAPISI	4
2.3 TiO ₂ 'NİN KULLANIM ALANLARI	5
2.4 TiO ₂ İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ	8
2.4.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri	8
2.4.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi.....	8
2.4.1.2. Sıçratma.....	10
2.4.1.3. Püskürtme.....	11
2.4.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri.....	12
2.4.2.1. Kimyasal Buhar Biriktirme	12
2.4.2.2. Sol-Jel Yöntemi.....	13
2.4.1.3. Elektrokimyasal Yöntem.....	15
2.5 ÇALIŞMAMIZDA KULLANILAN KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ	16
2.5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	16
2.5.2. X-ışınları Kırınımı (XRD)	16

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

2.5.3. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	17
BÖLÜM 3 MATERYAL VE METOT	19
3.1 ALTLIK YÜZEYİNİN HAZIRLANMASI	19
3.2 TiO ₂ FİLMİN ALTTAŞ ÜZERİNE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE BİRİKTİRİLMESİ.....	20
3.3 NUMUNELERİN TAVLANMASI.....	22
3.4 SEM ANALİZİ.....	23
3.5 XRD ANALİZİ	23
3.6 XPS ANALİZİ.....	24
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1 SEM VERİLERİ	27
4.2 XPS VERİLERİ	46
4.3 XRD VERİLERİ	63
BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Rutile ve anatase fazın örgü yapısı.	5
Şekil 2.2. Foton soğurulmasıyla TiO ₂ 'nin bant aralığında oluşan reaksiyonlar.....	7
Şekil 2.3. Bir Elektrokimyasal Yöntem Şeması	16
Şekil 2.4 Uyarılan elektronların emisyonunun şematik gösterimi	17
Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan ultrasonik temizleyici	20
Şekil 3.2. Çalışmamızda kullandığımız deney düzeneği.....	21
Şekil 3.3 Elde ettiğimiz T6 filminin görüntüsü.....	22
Şekil 3.4 Tavlamada kullanılan etüv fırın	22
Şekil 3.5 Çalışmamızda kullanılan SEM cihazının fotoğrafı	23
Şekil 3.6. Çalışmamızda kullandığımız XRD cihazının fotoğrafı	24
Şekil 3.7. XPS cihazının fotoğrafı.....	25
Şekil 4.1 Tavlanmamış T1 filmine ait SEM fotoğrafları	28
Şekil 4.2 Tavlanmış T1 filmine ait SEM fotoğrafları	29
Şekil 4.3 Tavlanmamış T2 filmine ait SEM fotoğrafları	30
Şekil 4.4 Tavlanmış T2 filmine ait SEM fotoğraflar	31
Şekil 4.5 Tavlanmamış T3 filmine ait SEM fotoğrafı.....	32
Şekil 4.6 Tavlanmış T3 filmine ait SEM fotoğrafı.....	33
Şekil 4.7 Tavlanmamış T4 filmine ait SEM fotoğrafları	35
Şekil 4.8 Tavlanmış T4 filmine ait SEM fotoğrafları	36
Şekil 4.9 T4 filminde belli bir kesitten alınan EDX analizi sonuçları	38
Şekil 4.10 T4 filmine ait EDX analizi sonuçları	39
Şekil 4.11 Tavlanmamış T5 filmine ait SEM fotoğrafları	40
Şekil 4.12 Tavlanmış T5 filmine ait SEM fotoğrafları	41
Şekil 4.13 Tavlanmamış T6 filmine ait SEM fotoğrafları	42
Şekil 4.14 Tavlanmış T6 filmine ait SEM fotoğrafları	43
Şekil 4.15 Tavlanmamış T7 filmine ait SEM fotoğrafları	44
Şekil 4.16 Tavlanmış T7 filmine ait SEM fotoğrafları	45
Şekil 4.17 T1 filmine ait genel tarama XPS spektrumu	47

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.18 T2 filmine ait genel tarama XPS spektrumu	48
Şekil 4.19 T3 filmine ait genel tarama XPS spektrumu	48
Şekil 4.20 T4 filmine ait genel tarama XPS spektrumu	49
Şekil 4.21 T5 filmine ait genel tarama XPS spektrumu	49
Şekil 4.22 T6 filmine ait genel tarama XPS spektrumu	50
Şekil 4.23 T7 filmine ait genel tarama XPS spektrumu	50
Şekil 4.24 a,b ve c T1 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları.....	53
Şekil 4.25 a,b ve c T2 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları.....	54
Şekil 4.26 a,b ve c T3 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları.....	56
Şekil 4.27 a, b ve c T4 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları.....	58
Şekil 4.28 a, b ve c T5 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları.....	59
Şekil 4.29 a,b ve c T6 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları.....	61
Şekil 4.30 a,b ve c T7 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları.....	62
Şekil 4.31 a ve b T1 filminin tavlamanmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri.....	64
Şekil 4.32 a ve b T2 filminin tavlamanmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri.....	64
Şekil 4.33 a ve b T3 filminin tavlamanmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri.....	65
Şekil 4.34 a ve b T4 filminin tavlamanmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri.....	66
Şekil 4.35 a ve b T5 filminin tavlamanmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri.....	66
Şekil 4.36 a ve b T6 filminin tavlamanmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri.....	67
Şekil 4.37 a ve b T7 filminin tavlamanmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

No

Sayfa

Çizelge 3.1. Film kodları ve üretim koşulları ve XPS analizinden elde edilen % bileşenler... 21

Çizelge 4.1. XPS Ti2p, O1s ve C1s pik konumları..... 51





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

eV	: Elektron-volt
Ag	: Gümüş
Au	: Altın
Mn	: Mangan
Fe	: Demir
Co	: Kobalt
Ni	: Nikel
Cu	: Bakır
Pd	: Paladyum
Å	: Angström (10^{-10} metre)
°C	: Santigrad
Kcal	: Kilokalori
Ti	: Titanyum
Cr	: Krom
Mg	: Magnezyum
K	: Potasyum
α	: Alfa
mm-Hg	: Milimetre- cıva
ρ	: Özdirenç
Ω -cm	: Ohm-santimetre
μ m	: Mikrometre
cm ²	: Santimetre kare
ml	: Mililitre
Ar	: Argon
V	: Volt
mm	: Milimetre
μ l	: Mikrolitre
kV	: Kilovolt

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

C	: Karbon
O	: Oksijen
θ	: Bragg yansıma açısı

KISALTMALAR

$(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)$	: Asetil aseton
$[\text{((CH}_3)_2\text{CHO)}_2\text{Ti(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$	: Titanyum diizopropoksit
CH_3OH	: Metanol
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	: Titanyum izopropoksit
$[\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}]$	: Titanyum butoksit
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
HCl	: Hidroklorik asit
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
$n\text{-TiO}_2$	: n -tipi Titanyum dioksit
$p\text{-Si}$	: p -tipi Silisyum
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TiCl_4	: Titanyum tetraklorid
TiN	: Titanyum nitrür
TiO_2	: Titanyum dioksit
$\text{Ti(OCCH}_3)_4$	: Titanyum metoksit
$(\text{Ti[OCH(CH}_3)_2]_4)$	: Titanyum(4) izopropoksit
TTIP	: Titanyum tetra izopropoksit
UV	: Ultra Viole
XPS	: X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Titanyum oksit, Titanyum IV oksit veya Titania olarak da bilinen titanyum dioksit; titanyumun doğal oksitidir. Çok yönlü bir geçiş metal oksit olup kataliz, elektronik, fotonik, algılama, tıp, kontrollü ilaç salınımı gibi alanlarda kullanışlı bir materyaldir. Titanyum dioksit yüksek kırılma indisinden dolayı güneş pilleri ve optik kaplamalarda, yüksek dielektrik sabitinden dolayı hafıza aygıtlarında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Toksik bir malzeme olmayışı, yüksek kimyasal kararlılığı, güçlü redoks yeteneği, dikkat çekici optik özellikleri ve çok miktarda kolaylıkla üretilmesinden dolayı anti-bakteriyel uygulamalar, su arıtımı, çeşitli organik atıkların çözünmesi ve güneş pili uygulamaları için yaygın kullanılan fotokatalizörlerden biridir. Ancak yüksek bant aralığı (anataz için 3.2 eV ve rutile için 3,0 eV), bu malzemenin fotokatalitik aktivitesini ultraviyole ışık bölgesinde (toplam güneş enerjisinin % 5 i) sınırlamaktadır (Shao et al. 2015). TiO_2 'nin absorpsiyon bölgesini UV'den görünür bölgeye genişletmek için yapılan çalışmalar çoğunlukla TiO_2 'nin katkılanması üzerine yoğunlaşmıştır (Baker et al. 2014). Ag, Au, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd gibi geçiş metalleriyle katkılamalarda, birkaç durum dışında katyon-katkılı TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin azaldığı gözlenmiştir. Çünkü geçiş-metali-katkılı TiO_2 , bant boşluğundaki katkılama ile ilişkili yerleşik katkılama durumlarından kaynaklanan rekombinasyon merkezlerindeki zayıf fotostabilite artışından zarar görür. Ancak karbonun, TiO_2 'nin absorpsiyon spektrumunu görünür bölge ışığına (toplam güneş enerjisinin % 45 i) genişletmek için en önemli adaylardan biri olduğu gösterilmiştir (Shao et al. 2015). Karbon katkılamanın n- TiO_2 'nin band aralığını azalttığı ve bunun sonucunda TiO_2 'nin görünür ışık altında organiklerin bozunmasını sağlayan yüksek fotokatalitik aktivite göstermesini sağladığı kabul edilmiştir. Karbonla modifiye edilmiş n- TiO_2 'de band aralığının 1,58'e kadar düşürülebileceği teorik olarak hesaplanmıştır (Nie and Sohlberg 2003). Karbon katkılı TiO_2 'nin 4-klorofenol'ün görünür ışıkta bozunmasında azot katkılı TiO_2 'den 5 kat daha aktif olduğunun anlaşılmasından sonra bu malzeme özel bir ilgi çekmiştir (Sakthivel and Kisch 2003, Wu et al. 2013). Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hesaplamalarına göre, karbon TiO_2

örgüsünde oksijenin yerini alarak ya da TiO_2 'de ara yer olarak katılanır ve TiO_2 'nin görünür ışık absorpsiyonunu güçlü bir şekilde artırır. Bu durum TiO_2 örgüsünün band aralığına lokalize işgal edilmiş durumlar oluşturulmasıyla gerçekleşir (Wu et al. 2013).

Titanyum dioksitin kristal yapısı, yüzey metal oksit literatüründe en çok araştırılan kristal sistemi olarak karşımıza çıkar. Saf Titanyum dioksitin çoklu şekil yapısında üç ayrı faz mevcuttur. Bunlar: rutil (tetragonal yapı), anatase (tetragonal yapı), ve brookite (ortorombik yapı) fazlardır. Ancak ince film oluşumunda sadece anatase ve rutil yapılar gözlenir. Bu üç kristal yapıya ek olarak, film oluşturma süresince altlık sıcaklığının düşük tutulduğu durumlarda amorf yapıdaki TiO_2 'nin oluştuğu da sık olarak gözlenmiştir. Daha düşük band aralığı ve daha çok görünür ışık absorpsiyonundan dolayı, kusurlu ya da düzensiz TiO_2 , fotokataliz ve fotoelektrokimyasal su ayırımı için son dönemlerde dikkat çekmiştir (Shao et al 2015). Bazı araştırmacılar TiO_2 'deki kusurların band aralığının azaltılması için kilit faktör olduğunu göstermişlerdir (Hoang et al. 2012, Zuo et al. 2010, Shao et al. 2015).

TiO_2 ince filmler sol-jel yöntemi, atımlı lazer biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, püskürtme piroliz, sıçratma yöntemi ve elektrokimyasal yöntem gibi pek çok yöntem ile üretilebilmektedir. Bu yöntemler içerisinde elektrokimyasal biriktirme; çözeltilerden geçen yüklerle kalınlık kontrolü, farklı şekillerdeki altlıklar üzerinde biriktirme ve düşük maliyet özellikleri ile ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışma, TiO_2 'nin enerji ve çevre uygulamalarındaki önemi, amorf yapı ve katkılamanın bu malzemenin özellikleri üzerine etkisi ve elektrokimyasal biriktirme yönteminin avantajları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada TiO_2 filmleri, farklı biriktirme gerilimi ve farklı titanyum(IV) izopropoksit konsantrasyonlarında elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile elde edilmiş ve morfolojik, elementel ve yapısal olarak karakterize edilmiştir.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1 TiO₂'NİN TARİHÇESİ

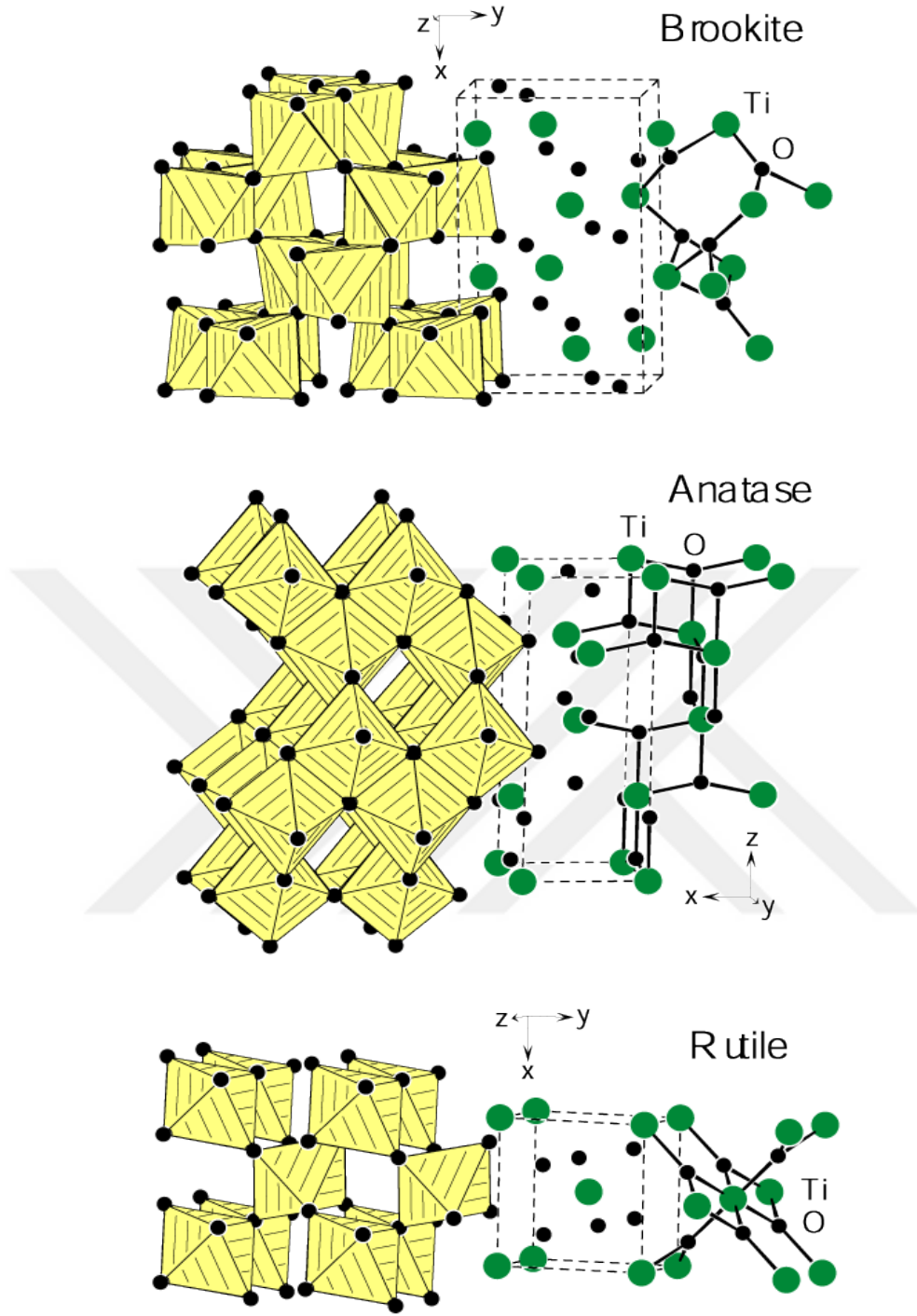
TiO₂ tozları antik çağlardan beri çoğunlukla beyaz pigment olarak kullanılmıştır. Bu dikkate değer bir durumdur. Bu tozların çok eskilerden beri biliniyor ve kullanılıyor olması insan sağlığı ve çevre için zararsız oluşunu da bir bakıma teyit eder bir durumdur. Bu tozlar ucuz, kimyasal olarak kararlı ve zararsızdı. Ayrıca görünür bölgede ışığı soğurmuyordu. Bu sebeple beyaz renkteydi. Ancak kimyasal kararlılığını karanlıkta korumaktaydı. Mor ötesi ışığa maruz kaldığında ise aktif hale gelmekte ve bulunduğu yüzeyde bazı reaksiyonları tetiklemekteydi. Güneş ışığı altında böyle reaksiyonların olduğu, o zamanlarda kullanılan TiO₂ içeren boyaların pul pul dökülmesinden ve TiO₂ içeren kumaşların renklerinin bozulmasından anlaşılmaktadır (Hashimoto et al. 2005).

Resmi kaynaklarda TiO₂'nin keşfinin 1791 yılında İngiliz Mineralog William Gregor tarafından gerçekleştirildiği yazmaktadır. Yaşadığı çevre civarında bulduğu bir siyah kum örneği O'nu bu keşfe itmiştir. Bulduğu bu yeni madde üzerine yaptığı çalışmalardan bu maddenin yeni bir mineral olduğu sonucuna ulaşmıştır. En başta bulduğu bu yeni maddeye “menachanite” adını vermiş aradan 4 yıl geçtikten sonra Martin H. Klaproth adında birisi bu mineralin içerisinde yeni bir element olduğunu tespit etmiştir. Ardından, Yunan mitolojisinde dünyaya hükmedebilen devasa canavarlar olan Titanlardan esinlenerek bu yeni elemente Titanyum adını vermiştir (URL1).

Titanyum pigmentlerinin var olduğu bilinse de tam olarak TiO₂ 1821 yılında keşfedilmiştir. Ancak 1916'ya kadar kitlesel olarak ticari ve endüstriyel uygulamalarda üretimi mümkün olmamıştır (URL2). 20.yüzyıl başlarında ise TiO₂'nin fotoaktivitesi üzerine yapılan bilimsel çalışmalar rapor edilmeye başlamıştır.

2.2 TiO₂'NİN KRİSTAL YAPISI

TiO₂'nin farklı koşullarda elde edilen üç temel kristal yapısı mevcuttur. Bunlar: anatase (tetragonal, $a=b=3.782 \text{ Å}$, $c=9.502 \text{ Å}$), rutile (tetragonal, $a=b=4.584 \text{ Å}$, $c=2.953 \text{ Å}$) ve brookite (ortorombik, $a=9.166 \text{ Å}$, $b=5.436 \text{ Å}$, $c=5.135 \text{ Å}$) formlarıdır. Bu formlar içerisinde rutile faz termodinamik olarak en kararlı fazdır. Anatase ve brookite fazlar yarı-kararlı fazlar olmakla birlikte ısıtılma işlemiyle kolayca rutile faza dönüşebilmektedirler. Kristal yapısı piramiti andıran anatase faz düşük sıcaklıklarda kararlıdır ve 700 °C'nin altındaki sıcaklıklarda elde edilir. 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise daha kararlı olan rutile faza dönüşmektedir. Rutil form ise yüksek sıcaklıklarda oluşur. Kristal yapısı iğneyi andırır. Anatase faza göre 1.2–2.8 kcal/mol civarı kararlılığı daha fazladır. Anatase ve rutile fazın uygulama alanları daha geniştir. Kimyasal olarak anatase faz genellikle rutile fazdan daha aktif olarak öne çıkmaktadır (Sönmezoğlu 2010).



Şekil 2.1. Rutile ve anatase fazın örgü yapısı (URL 3)

2.3 TiO_2 'NİN KULLANIM ALANLARI

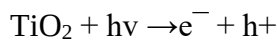
İlk olarak 1938 yılında hem vakum hem de oksijen ortamında TiO_2 ile boyaların ışıktan ağartıldığı rapor edilmiştir. Mor ötesi ışınların soğurulması TiO_2 yüzeyinde boyaları ağartan aktif oksijen türlerinin oluşmasına sebep olmaktadır. Tam olarak o yıllarda fotokatalizör

terimi TiO₂ için kullanılsa da “ ışığa duyarlaştırıcı” şeklinde bir tanımlama getirilmiştir (Hashimoto et al. 2005).

Aktif olarak kimyasal reaksiyonları uyarmak için ilk olarak TiO₂’nin böyle bir fotokimyasal gücünden kimin ne zaman yararlanmak için çalışmalara başladığı tam olarak belli değildir. Fakat en azından Japonya’da Mashio ve arkadaşları tarafından 1956’da “ Fotokatalizör olarak TiO₂’nin otooksidasyonu” başlıklı tutulmuş bir dizi rapor mevcuttur. Mashio ve arkadaşları TiO₂ tozlarını alkoller ve hidrokarbonlar gibi farklı organik çözücülerin içerisine dağıtmışlardı. Ardından bu karışımları civalı bir lambayla morötesi ışımaya tabi tutmuşlardı. Eş zamanlı olarak ortam koşullarında H₂O₂ oluştuğunu da gözlemişlerdi. İlginçtir ki bunun öncesinde farklı TiO₂ tozlarını, farklı 12 ticari tip anatase ve farklı 3 ticari tip rutile fazı karşılaştırmışlar ve anatase fazın otooksidasyon aktivitesinin çok daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardı.

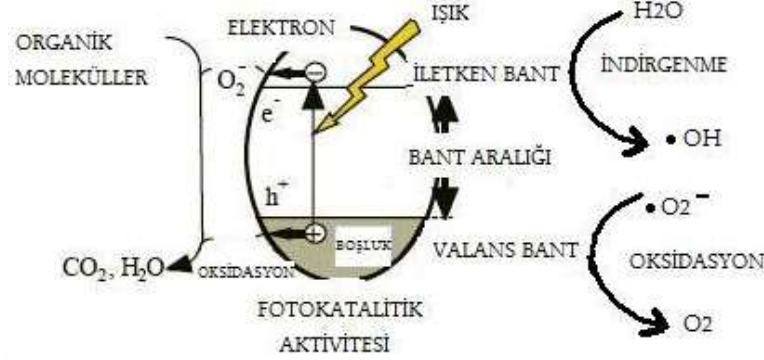
1960’ların sonlarına doğru Akira Fujishima suyun fotoelektrolizi üzerine çalışmaya başladı. n-tipi TiO₂ yarıiletken tek kristal bir elektrot kullanarak, elektrodun yeterince pozitif değerlik bandı kenarından faydalanmak suretiyle suda fotoelektrolizi gerçekleştirmeyi denedi. 1969’da ise ilk defa fotoelektrolizin gerçekleştirildiği bir sistem kuruldu. Daha sonra ise 1972’de suyun bu elektrokimyasal fotolizinin doğada da gerçekleştiği, doğal fotosentezle benzerliğinden yola çıkılarak rapor edildi. Böylece TiO₂’in fotokatalitik aktivite özelliklerinin bulunması sonucu, malzemenin kullanım alanları da genişlemiştir (Hashimoto et al 2005).

TiO₂’nin fotokatalitik aktivitesi şu şekilde özetlenebilir: TiO₂ yüzeyinde, UV ışık altında fotokatalitik reaksiyonlar meydana gelmektedir. Değerlik bandında bulunan elektronlar yeterli enerjiye sahip olduklarında iletim bandına geçer ve böylece (e⁻) ve boşluk (h⁺) çiftleri oluşur.



TiO₂ yüzeyini kaplayan bu elektron ve boşluklar, fotonların soğurulmasıyla yüzeyde tutunan oksijen (O₂), su (H₂O) ve diğer organik moleküllerle reaksiyona girerler. Bu reaksiyonlarda elektronlar (e⁻) alıcı ve boşluklar da verici olarak davranır. Boşluklarla H₂O’nun reaksiyonu sonucu hidroksil (OH-) radikalleri açığa çıkar. Elektronların oksijen (O₂) ile reaksiyona

girmesiyle süperoksit ($O_2^- \cdot$) radikalleri meydana gelir. Boşlukların, (H_2O) ile tepkimesi sonucu oluşan (H^+) iyonlarıyla da elektronlar tepkimeye girip hidrojen peroksit (H_2O_2) oluştururlar. Şekil 2.2. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini göstermektedir (Arslan 2011).



Şekil 2.2. Foton soğurulmasıyla TiO_2 'nin bant aralığında oluşan reaksiyonlar (Arslan 2011)

Fotokatalitik aktivitenin keşfinden sonra Kawai ve Sakata, 1980'de, su fotolizinin tozlu sistemde (TiO_2 tozlarıyla yapılan süspansiyonda) çok yavaş ilerlemesinin nedenlerini incelediler. Devanında yine 1990'larda TiO_2 fotokatalizinin neden pratik bir teknoloji olamadığının sebeplerini ayrıntılı olarak belirleyen çalışmalar yapılmıştır. Yine 1990'larda bilim adamları zayıf mor ötesi ışık altında, film şeklinde TiO_2 katalizörle kaplı ışıkla temizlenen materyaller üzerine oluşturulan yeni bir konsepti araştırırken, 1995 yılında tesadüfen TiO_2 yüzeyinin su ile ıslanabilirliğinde mor ötesi aydınlatma öncesi ve sonrasındaki dikkat çeken değişikliği keşfetmişlerdir. Bu keşif ışık etkisiyle oluşan yüksek hidrofililik durumuydu. Bu fenomenin keşfinden sonra TiO_2 ince film kaplı yüzeylerin uygulama alanı gelecekte çok bahsi geçeceği gibi büyük ölçüde genişlemiştir. Tüm bu gelişmelerden sonra, 1990'ların ortalarından itibaren özellikle de yapı malzemeleri alanında TiO_2 katalizörler artık pratik bir teknoloji haline gelmiştir.

2000'li yılların ortalarına doğru ise ilgi alanı görünür ışığa duyarlı TiO_2 modifikasyonuna doğru kaymıştır. Birinci yaklaşım, belirli bir Ti bölgesi için Cr, Fe veya Ni ile katkılama yapma üzerineydi. Diğer yaklaşım ise TiO_2 'de bir oksijen boşluğu oluşturarak Ti^{+3} sahası oluşturmaya yönelikti. 2001 yılında ise birçok çalışma grubu görünür ışığa duyarlı TiO_2 bazlı tozlar ve ince filmler ürettiklerini rapor ettiler (Hashimoto et al 2005).

2000’li yılların sonlarına doğru ise yüksek korozyon ve dayanım gerektiren alanlarda, kendini temizleyen yüzey teknolojilerinde, otomotiv sanayiinden elektronik eşya sanayiine, askeri sanayiden nanoteknolojiye kadar birçok alanda artık TiO_2 en çok aranan ve uygulama alanı en geniş malzemelerden birisi olarak karşımıza çıkmaya başlamıştır.

Son zamanlarda TiO_2 ’nin farklı formları fotokatalizör, duyarlı boyalar, akıllı yüzey teknolojileri, optoelektronik aygıtlar, sensörler ve biyomedikal uygulama alanlarında geniş olarak kullanılmıştır. Farklı yarıiletken fotokatalizörler arasında, havanın temizlenmesi, su arıtımı, tehlikeli atıkların iyileştirilmesi gibi çevresel uygulamalarda, yüksek fotokatalitik aktivitesi, yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti ve zehirli olmayışından dolayı katalizör olmaya çok elverişli bir yapıyla öne çıkmaktadır (Yurddaskal et al. 2015). TiO_2 , ince film olarak, elektrokromik devre elemanı, termokromik devre elemanı, elektrokromik film, yansıtmayan kaplama veya yüksek yansıtmalı kaplama olarak, saydam iletkenler ve güneş pilleri gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmakta olup farklı optik özelliklerinden dolayı değişik çalışma alanlarında da yer bulmaktadır (Sarigül ve Sorar 2016).

2.4 TiO_2 İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

TiO_2 ince film üretim yöntemleri iki ana başlık altında toplanır. Bunlar: Fiziksel Kaplama Yöntemleri ve Kimyasal Kaplama Yöntemleridir.

2.4.1 Fiziksel Kaplama Yöntemleri

2.4.1.1 Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yönteminde vakumlu bir ortamda bir ısıtıcı vasıtasıyla kaplayıcı malzeme buharlaştırılır; kaplanması hedeflenen altlık üzerine biriktirilir. Ayrıca bu yöntem, yoğun halde bulunan maddenin çok yüksek derecelerdeki sıcaklıkla plazmaya dönüştürülerek, kaplama malzemesi üzerine biriktirilmesi olarak da tanımlanabilir (Öztürk 2011).

FBB yöntemlerinin dezavantajları,

- Numuneler üzerinde sınırlı değişiklikler yapmak mümkündür.
- Basınca dayanıklı numuneler kullanma zorunluluğu vardır.
- Yüksek basınç ortamına ihtiyaç duyar.
- Kaplamalar fazla dayanıklı değildir.
- Numunenin kaynağa bakan yüzünde kaplama daha verimli gerçekleşir. Kaplamanın her yerde aynı olması için numunenin kaynağa göre hareket ettirilmesi gerekir.

a) Elektron Bombardımanı

Bir elektron kaynağından çıkan elektron hüzmesi, buhar fazına geçirilmek istenen hedef malzeme üzerine odaklanarak elektron bombardımanı gerçekleştirilir. Elektronların odaklanması kolay olduğu için bu şekilde yüksek enerji elde edilebilir. Bu sayede erime sıcaklığı yüksek olan malzemeler dahi kolaylıkla buharlaştırılarak numune üzerine biriktirilir. Bu yöntemle TiO_2 filmlerin üretiminde, farklı türde altlıklar kullanarak farklı koşullarda tek kristal TiO_2 filmler elde edilebilir. Her bir altlık tipi için farklı sıcaklık değerlerinde, belirli bir basınçtaki vakum ortamında T_3O_5 gibi titanyum hedefler elektron bombardımanına tabi tutulur. Buharlaşan malzemenin oksidasyonu için hedefe yakın bir konumdan oksijen beslemesi yapılır ve sabit birikme hızlarıyla altlıklara TiO_2 filmler biriktirilir (Amotchkina et al. 2013).

b) Termal Buharlaştırma

Yüksek sıcaklıklara dayanıklı bir potanın içerisine yerleştirilen kaplama malzemesi, potanın etrafına sarılı dirençli tellerin ısıtılmasıyla buharlaşarak numune üzerine birikir. Bu yöntem sadece düşük erime sıcaklığına sahip malzemeler için uygundur. Konvansiyonel olarak ince filmlerin düşük basınç ortamında termal buharlaştırılması yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu şekilde elde edilen filmler çok temiz, homojen ve pürüzsüz olabilmektedir. Yöntemin titanyum filmler için en büyük avantajları ise, buharlaştırma tekniğinin kolay ve sade oluşu, daha yüksek birikme hızı ve nano-yapıda titanyum filmler elde etme imkanı vermesidir. Yöntemle elde edilen titanyum filmlerin yapışkanlığı altlığın ısıtılmasıyla iyileştirilebilir.

Filmlerin yapısı büyük oranda birikme esnasında altlığın sıcaklığına bağlıdır. Oda sıcaklığı ya da $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ nin altındaki altlık sıcaklıklarında elde edilen titanyum filmler genellikle amorf

yapıda olmaktadır. Ancak tavlama ile kristal yapı elde edilebilir. Altlık sıcaklıkları için 50-400 °C arası değişen farklı referans değerler verilmektedir. Titanyum dioksit filmler, elde edilen bu titanyum filmlerin yüksek sıcaklıklarda tavlanmasıyla (oksidasyonu) ile oluşur. Titanyum filmlerin tavlanmasından sonra elde edilen titanyum dioksit filmlerin görüntüsü tamamen saydam bir yapıda olur. (Bedikyan et al. 2013)

2.4.1.2. Sıçratma

Katı bir kaplama maddesi yüzeyinin hızlandırılmış yüksek enerjili iyonlarla bombardıman edilmesi sonucu yüzeyden kopan kaplama maddesi atomları yüksek hızlarla saçılarak kaplanacak numune yüzeyine saplanır. Atomlar bu şekilde numune yüzeyine saplanarak film oluşturur. Hem rutile hem de anatase olmak üzere farklı kristal yapıda TiO_2 filmlerin üretilmesine imkan veren yaygın bir üretim tekniğidir (Öztürk 2011).

a) Manyetik Alanda Sıçratma

Manyetik alanda sıçratma işlemi üç safhada gerçekleşir; iyonlaşma, elektriksel deşarj ve iyon sıçratma. İyonlaşma nötr atomların ve moleküllerin pozitif iyonlara dönüşme safhasıdır. Bu amaçla elektronlar birbirine dik elektrik ve manyetik alanda hızlandırılarak gaz halindeki nötr parçalarla çarpıştırılır. Bu çarpışmalar neticesinde gaz halindeki atom veya moleküller yüklü iyonla dönüşürler. Deşarj sürecinde gaz halindeki atom ve moleküllerin iyonlaşması arttıkça gaz ortamı plazma ortamına dönüşür. Elektron ve iyonların konsantrasyonu zamanla birbirine eşitlenir. Bu şekilde, deşarj neticesinde büyük miktarda iyon oluşmuş olur. Püskürtme sürecinde ise, hızlandırılmış iyonlar püskürtülerek hedef malzeme yüzeyindeki atomlarla çarpıştırılır. Enerjisi ve momentumu yeterliyse atom yüzeyi terk eder. Yüzeyi terk eden bu atomlar saçılıp altlık yüzeyini kaplar ve film oluşturur. Yöntemle TiO_2 oluşturulurken hedef malzeme olarak yüksek saflıkta titanyum diskler kullanılır. Yüksek saflıkta oksijen ve argon gazları karışımı içinde ve reaktif doğru akım etkisiyle titanyum hedeflere püskürtme yapılır. Silikon ya da cam levha altlıklar üzerine film biriktirilir.

Pansila ve arkadaşları 2013’de yaptıkları çalışmalarında, sıçratma yöntemini kullanarak farklı doğru akım güç değerlerinde farklı kristal yapıda TiO_2 filmler elde ettiler. TiO_2 filmlerin kristal yapılarının büyük oranda doğru akım güç değerlerine bağlı olduğunu gösterdiler. Bir vakum odasında, silikon levha altlık ve saf titanyum disk hedefi kullanarak yüksek saflıkta oksijen ve argon gazları karışımı içerisinde hedefe püskürtme yapıldı. Farklı doğru akım güç

değerinde işlem gerçekleştirildi. Isıtılmamış altlık üzerine biriktirme yapılan sistemde, altlık tutamağı ile Titanyum hedef arasındaki mesafe korundu. Argon ve oksijen gazları karışımı sabit akış değerlerini korudu. Bunun için bir kütle akış kontrolörü kullanıldı. Vakum odasının temel basınç değeri ve toplam basınç değerleri kaydedildi. Belirli bir biriktirme zamanını sonrasında elde edilen filmlerin kristal yapılarına bakıldığında bazı güç değerlerinde elde edilen filmlerin saf anatase yapıda olduğu, bazı güç değerlerinde elde edilen filmlerin ise anatase ve rutile'den oluşan polikristal bir yapıda olduğu gözlemlendi. Ayrıca saf anatase yapıdaki film en iyi fotokatalitik aktiviteyi sergiledi (Pansila et al. 2012). Yine benzer bir çalışmada Horprathum ve ark. 2011'de yaptıkları çalışmalarında sıçratma yöntemini kullanarak kısmi oksijen basıncının elde edilen filmlerin kristal yapısına, yüzey morfolojisine ve mor-ötesi ışık altındaki hidrofilik özelliklerine etkisini incelediler. Hedef olarak yüksek saflıkta titanyum bir disk kullanıldı. Püskürtme reaktif olarak yüksek oranda saflaştırılmış oksijen ve argon gaz karışımında gerçekleşti. Belirli bir temel basınç ve doğru akım güç değerinde deney gerçekleşti. oksijen ve argon gazları akış oranı belirli bir değerde sabitlendi. Film kaplanacak cam ve silikon levha altlıklar deney öncesi ultrasonik banyoda asetonla temizlendi. Deney süresince altlıklar ısıtılmadı. Belirli bir sürede belirli aralıklarda değişen, farklı kısmi oksijen basınçlarında deney tekrarlandı. Düşük kısmi oksijen basınçlarında rutile yapıda TiO_2 elde edildiği görülürken yüksek basınçlarda iyi kristalize olmuş anatase yapı TiO_2 elde edildiği görüldü. Ayrıca elde edilen anataz yapının en iyi hidrofilik özellikte olduğu ve artan basınçla optik bant aralığının belirli bir film kalınlığında genişlediği gözlemlendi. Böylece elde edilen filmlerin kristal yapısının kısmi oksijen basıncından etkilendiği açıkça görüldü (Horprathum et al. 2011).

2.4.1.3. Püskürtme

Film elde etmek için hazırlanan sulu çözeltinin ısıtılmış altlık üzerine hava yardımıyla püskürtülmesidir. Elde edilen filmler polikristal yapıdadır. Ekonomik ve basit bir sistem olması sebebiyle oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Püskürtme yöntemiyle TiO_2 film oluştururken titanyum kaynağı olarak genellikle yüksek saflık derecesinde titanyum(IV) izopropoksit ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$), stabilizatör olarak yine yüksek saflıkta asetil-aseton ($CH_3COCH_2COCH_3$) ve çözücü olarak da salt ethanol gibi kimyasallar kullanılır. Püskürtme işlemi genellikle açık hava basıncında 400 °C civarı ısıtılmış cam altlıklar üzerine yapılmaktadır. Basıncılı havanın taşıyıcı gaz olarak kullanıldığı püskürtme sistemiyle belli zaman aralıklarında işlem gerçekleştirilir. Püskürtme işleminden sonra numuneler 450-500 °C

civarı sıcaklıklarda belirli sürelerde tavlınır. Son olarak film biriktirilen altlık, ultrasonik banyoda etanol ve aseton gibi kimyasallara daldırılarak temizlenir. (Andronic et al. 2007)

2.4.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri

2.4.2.1. Kimyasal Buhar Biriktirme

Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemi, kapalı bir kaptaki ısıtılan altlık yüzeyinin, taşıyıcı bir gazın kimyasal tepkimesiyle ortaya çıkan katı bir malzeme ile kaplanması şeklinde tanımlanır.

KBB yöntemlerinin avantajları,

- Yüksek oranda büyüme oranı elde edilebilir.
- Aynı anda çok parça kaplanabildiğinden ekonomiktir.
- Girintili iç yüzeyler üzerinde dahi yekpare kaplama elde edilebilir.
- Film kalitesi yüksektir.
- Filmlerin saflık derecesi yüksektir.
- Elde edilen filmlerin yoğunluğu yüksektir (URL 4).

Dezavantajları ise,

- Sıcaklık aralığının yüksek olması
- Süreçlerin karmaşık olması
- Zehirli ve aşındırıcı gazlarla çalışılması
- Basınca ve sıcaklığa dayanıklı pahalı numunelere gerek duyulması

olarak sıralanır (URL 4).

Erken bir aşamada TiO_2 ince filmlerin KBB yöntemi ile atmosfer basıncı ya da atmosfer basıncı değerlerinde üretilmesi gerçekleştirilmiştir. KBB ile üretilen TiO_2 ince filmler genellikle TTIP'nin buhar reaksiyonu ya da $TiCl_4$ ve su buharının reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. 1964'de Feuersanger atmosfer basıncı altında ve $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık altında TiO_2 filmleri iletken bir altlık üzerine buhar reaksiyonuyla hem titanyum tetraizopropoksit hem de titanyum tetraklorit ve su buharından sentezlemeyi başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir. Kaplamada su buharı ve kaynak bileşik, ortak merkezli hortum ağzı vasıtasıyla altlık üzerine oksijen ya

da azotla taşınmıştır. Çalışmada film birikme oranının daha çok karışıma ve daha az ölçüde de altlık sıcaklığına ve yüzey yapısına bağlı olduğu bulunmuştur (Zhang 1993).

2.4.2.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-Jel Yöntemi bir katı maddenin bir sıvı içerisinde çözünmesiyle elde edilen solüsyonla yapılan film kaplama metodudur. Madde molekülleri çözelti içerisinde dağılıp genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu karışıma “jel” denir. Solüsyon jel kıvamına geldiğinde kaplama yapılır. “sol” ise katı maddelerin sıvı içerisindeki süspansiyonuna verilen addır. Süspansiyon içerisindeki malzemelerin dibe çökmemesinin nedeni moleküller arası çekim kuvvetlerinin yerçekiminden fazla olmasıdır. Sol-Jel yöntemi TiO_2 ince film üretmede en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Döndürme, daldırma, elektroferez, termoferez, yerleştirme, püskürtme, karışık yöntem gibi farklı sol-jel çeşitleri mevcut olmasına karşın TiO_2 üretmede en çok kullanılanlar döndürme ve daldırma yöntemleridir. (Özler 2007) Her iki yöntemde de kaplama çözeltisi ya da solün hazırlanma şekli yaklaşık olarak aynıdır. (Kment et al. 2012) Hazırlanan çözeltilerde titanyum kaynağı olarak titanyum izopropoksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), titanyum(IV) izopropoksit ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$), titanyum Nitrür (TiN), titanyum Metoksit ($Ti(OCH_3)_4$), titanyum diizopropoksit ($((CH_3)_2CHO)_2Ti(C_5H_7O_2)_2$) ve titanyum Butoksit ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) gibi bileşikler kullanılmaktadır. (Arslan 2011) Çözücü olarak metanol, etanol, propan-2-ol, asetil aseton gibi çözücüler kullanılmakla birlikte katalizör olarak genellikle hidroklorik asit ve nitrik asit kullanılmaktadır. (Biçer 2015) Bütün bileşenlerin belirli miktarlarda ilavesiyle oluşturulan karışım belirli bir süre kaynak bileşiğin çözünmesi için manyetik karıştırıcı vb ile atmosfer ortamında ($22\text{ }^{\circ}C$ % 35-40 bağıl nem) karıştırılır. Sol-Jel kaplama yönteminde çözeltinin pH değeri 4,5-5,5 arasında olmalıdır. Çözeltinin şartlarına bağlı olarak bulanıklığı gidermek ve homojenliği korumak amacıyla çözeltiliye katalizör maddeler eklenebilir. Altlık olarak genellikle cam, quartz cam, soda kireç camı, saf titanyum ve titanyum alaşımı altlıklar kullanılmaktadır.

a) Döndürme Yöntemi

Yatay olarak döndürülen bir altlık üzerine jel kıvamındaki süspansiyonun damlatılması ve devamında altlığın dönmeye başlamasıyla süspansiyonun altlık üzerine dağılması esasına dayanır. Merkezkaç kuvvetinin etkisiyle, dönme sonunda dönme kalınlığı filmin üzerinde her yerde aynı olur. Son aşamada altlık buharlaştırma için kurutulur. Bu yöntemle TiO_2 elde edilirken, titanyum izopropoksit ya da başka bir titanyum kaynağı, propan-2-ol, asetilon gibi

solventlerin karışımı ve hidroklorik asit gibi katalizör maddelerle oda sıcaklığı ve atmosferik basınçlarla önceden hazırlanan sol, damlalar halinde yüzey altlıklarına damlatılır. Belirli zaman aralıkları ve dönme hızları ile film kaplanır. Daha sonra kaplamalar TiO_2 aerojin oluşumunu başlatmak için 30 dakika oda sıcaklığında kurutulur. Aerojin yapıyı anatase fazdaki kristal TiO_2 filmlere dönüştürmek için $500\text{ }^\circ\text{C}$ civarındaki sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğu yapılan daha önceki çalışmalarla belirlenmiştir. Bu yüzden işlem sonunda filmler $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hava ortamında, atmosferik basınçta tavlmalıdır (Kment et al. 2012)

Döndürme yönteminin avantajları,

- Çok az süspansiyon ile geniş altlıklar kaplanabilir.
- Kaplama işlemi çok hızlı gerçekleşir.
- Bu yöntemle üst üste filmler kaplanabilir.
- Ticari ekipmanı yaygın olarak mevcuttur.

Dezavantajları ise,

- Tam olarak yuvarlak altlıklar için birebir uyumludur.
- Düzenegin temiz tutulması çok zordur.
- 8 inch'den geniş altlıklar için kaplamada homojenliği sağlamak zordur.
- Hızlı buharlaşma homojenliğe engel olur.
- Yüksek kaynama noktalı jeller ise film kalınlığını olumsuz etkiler. (Öztürk 2011)

b) Daldırma Yöntemi

Daldırma yöntemi, belirli bir sıcaklık ve basınç değeri altında üzeri kaplanacak numunenin kaplama maddesi içerisine daldırılıp çıkarılması şeklinde uygulanan bir yöntemdir. Kaplama maddesinin türü, viskozitesi ve daldırıp çekme hızı filmin yapısını etkileyen parametrelerdir. Yöntemle TiO_2 ince filmler üretilirken öncelikle cam numuneler temizlik amacıyla sırasıyla deterjanlı su, saf su ve metanolla yıkanır. Temizlenen altlıklar döndürme yöntemindekine benzer şekilde hazırlanan çözeltiye daldırıldıktan sonra hızla önceden hazırlanmış bir fırının içerisine çekilir. Yaklaşık $500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta çok kısa sürelerle kurutulur. Cam yüzeyinde homojen bir kaplamanın olması için cam numune fırın içinde kurutulmadan önce daldırıldığı çözeltide 2-4 saniye arasında bekletilmeli daha sonra fırına çekilip kurutulmalıdır. Ardından elde edilen TiO_2 filmler kristalizasyon için $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda 30-60 dakikalık zaman dilimlerinde tavllanır (Arslan 2011).

Daldırma yönteminin avantajları,

- Homojen bir kaplama için belirli bir şekil bağımlılığı yoktur.
- Ucuz maliyetli ve basit ekipmanlarla yapılabilir.
- Kirliliği en aza indirmek mümkündür.
- Kontrollü atmosferde de uygulanabilirliği mümkündür.

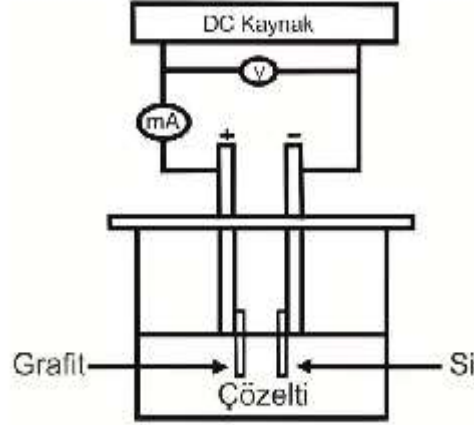
Dezavantajları ise,

- Büyük numunelerin kaplanabilmesi için çok fazla miktarda jele ihtiyaç vardır.
 - Altlık köşeleri fazlaca kirlendiği için üs üste kaplamaya uygun değildir.
 - Numunelerin tek bir yüzeyinin kaplanması gereken durumlar için uygun değildir.
- (Öztürk 2011).

2.4.1.3. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal yöntem ya da elektrobiriktirme, genellikle bir metal altlık üzerine oluşturulacak filmin elektroliz yoluyla biriktirilmesi yöntemine verilen addır. Yapılan işlemde amaç, yüzeyin kimyasal ve morfolojik yapısını değiştirerek, optik geçirgenlik, katalitik, iletkenlik, korozyon dayanımı gibi özelliklerini iyileştirmek ya da geliştirmektir. Çözeltideki iyonların iletkenliğinden faydalanılarak kaplama yapılır. Kaplanacak malzeme anod olarak görev yapar. Çözeltiye akım uygulandığı zaman iyon şeklindeki madde anod üzerinde toplanarak filmi ya da kaplamayı oluşturur. Elektrokimyasal yöntem, elektrot yüzeyinde katı bir malzemenin birikmesini içeren farklı bir elektroliz yöntemi olarak da tanımlanabilir.

Bu süreç, çözeltiye dışarıdan uygulanan bir elektrik akımının etkisiyle, çözelti içindeki iyonların difüzyonla elektrot yüzeyine doğru hareket etmesi ve indirgenerek orada birikmesini içerir. Elektrokimyasal Yöntem daha çok metaller, yarıiletkenler ve polimerler (iletken olanlar) gibi iletken maddelerin biriktirilmesine uygun bir yöntemdir. Kaplamayı oluşturacak çözelti içindeki kaplama maddesi iyonlarının, elektrot yüzeyinde birikerek elektrodun çözeltiyle bağını kesecek seviyeye gelmesiyle çözelti ve elektrot arasındaki temas ortadan kalkar. Bu aşamadan sonra birikmenin devam edebilmesi için kaplamanın iletken özellikte bir madde olması gerekir (Pingsuthiwong 2004).



Şekil 2.3. Bir Elektrokimyasal Yöntem Şeması (Pingsuthiwong 2004)

2.5 ÇALIŞMAMIZDA KULLANILAN KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

2.5.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yüksek potansiyel fark altında ivmelendirilmiş bir elektron demeti malzeme yüzeyine gönderilerek tarama yapılırken, malzeme yüzeyindeki atomların elektronlarla etkileşmesi neticesinde bir sinyal oluşur. Sinyal güçlendirildikten sonra bir katot ışın tüpü vasıtasıyla görüntü elde edilir. Gelişmiş sistemlerde bu sinyaller gelişmiş bilgisayarlara aktarılmaktadır. Taramalı elektron mikroskopları üç ana bileşenden oluşur: Numune hücresi, optik kolon ve görüntüleme sistemi. Optik kolon kısmında, objektif merceği, yüksek gerilim kaynağı elektron tabancası, tarama bobinleri ve yakınlaştırıcı mercekler yer almaktadır.

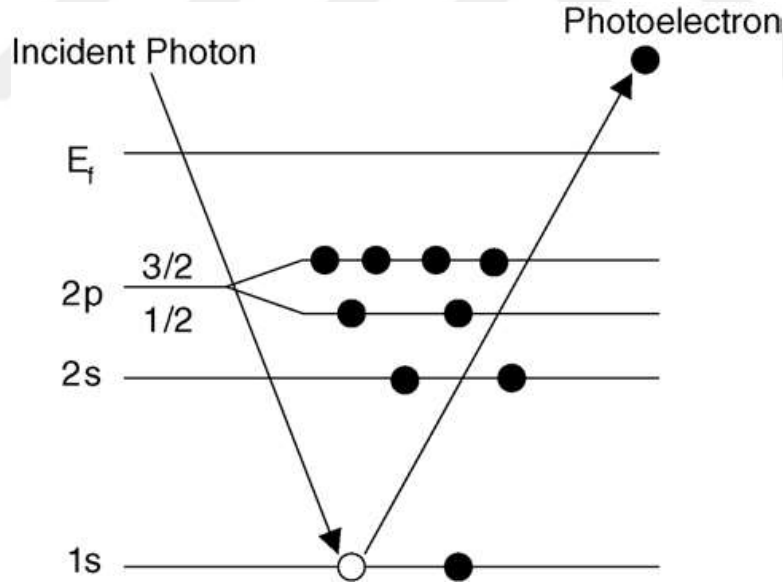
2.5.2 X-ışınları Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımının meydana gelmesi için, gelen ışının yüzeyden itibaren alt tabakalara inip, buralardan yansiyarak kırınıma kadar aldığı yolun, ışığın dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Aksi durumlarda ise ışınlar birbirini sönmeler. Yapıyı oluşturan birim hücrelerin şekilleri ve boyutları, yüzeyden yansiyarak kırılan ışınların doğrultuları ile anlaşılabilir. Yapıyı oluşturan parçacıklar içindeki atomların konumları ise kırılan ışınların şiddetinden kestirilebilir. Kırınım ışık demeti, gelen ışın demetinin doğrultusunda yer alan tüm kristal atomlarından saçılan ışınların toplamıdır. Gelen X-ışın demetinin şiddeti, kırınıma uğradıktan sonra zayıflar. Monokromatik X-ışınlarının kırınımının gerçekleştiği belirli açı

değerleri vardır. Burada Bragg yasasının kullanıldığı iki farklı durum söz konusudur. İlki, analiz edilecek olan yabancı bir madde yüzeyine, değeri bilinen tek dalga boyuna sahip bir X-ışını demeti gönderilerek kırınımına uğrattılır. Meydana gelen bu kırınımın ölçülen açı değerlerinden, incelenen düzlemler arasındaki mesafeler hesaplanır. Bu mesafeler bize maddenin kristal yapısı hakkında bilgi verir. Diğeri ise yabancı bir madde yüzeyine yollanan bir X-ışını demeti, özellikleri bilinen bir kristal yapı içerisinde geçirilerek, belirli açılarda kırınımına uğrayan X-ışını dalgaboyu değerleri hesaplanır. Hesaplanan bu değerler kullanılarak incelenen maddede yer alan elementlerin nicel ve nitel analizleri yapılır.

2.5.3 X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, katı madde yüzeyini oluşturan elementleri ve bu elementlerin kimyasal pozisyonlarını belirlemek için kullanılan bir spektroskopi çeşididir. Katı madde yüzeyi X-ışınlarına maruz kaldığında fotoelektrik ve Auger etkileri ile elektron emisyonu meydana gelir (Chu and Li 2005). Şekil 2.4’de fotoelektron emisyon prosesi gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Uyarılan elektronların emisyonunun şematik gösterimi (Chu and Li 2005)

Bu etkileşim neticesinde yayılan fotoelektronların kinetik enerjisi eşitlikte verilmiştir:

$$EK = h\nu - E_b - W_s$$

Burada E_K elektronun kinetik enerjisi, $h\nu$ fotonun enerjisi, E_b elektronun yerinden kaynaklanan atomik yörünge bağlanma enerjisi ve W_s ise spektrometre iş fonksiyonudur. XPS spektrumları yayılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçümleri ile oluşturulur. Elektronları uyarmak için genellikle Mg-K α X-ışınları ya da Al-K α X-ışınları kullanılır. Yöntem eski literatürlerde “ kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (electron spectroscopy for chemical analysis: ESCA) ” olarak da bilinmektedir. Çünkü her elementin kendine has farklı bir bağlanma enerjisi düzeni vardır. XPS katı maddenin yüzey bölgesi civarında, fotoelektronların kopma mesafesi içerisindeki elementleri tanımlamak ve belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Elementel bağlanma enerjilerindeki değişimler(kimyasal kaymalar) bileşiklerin kimyasal potansiyellerinde ve polarizasyonlarında meydana gelen farklılardan ortaya çıkar. Bu kimyasal kaymalar, kimyasal durumu ve malzemeyi tanımlamada kullanılır (Chu and Li 2005).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 ALTLIK YÜZEYİNİN HAZIRLANMASI

İnce filmin yapısını etkileyen en önemli faktörlerden birisi de seçilen altlığın yüzey yapısıdır. Film yüzeye kolay tutunabilmeli, yüzeyin her noktasında morfolojisini ve diğer yapısal özelliklerini koruyabilmelidir. Altlık yüzeyinin temizliği bu noktada büyük önem taşımaktadır. Temiz olmakla birlikte altlık yüzeyinin düz ve pürüzsüz olması da filmin kalitesini etkileyen bir faktördür. Yüzeyin organik ve inorganik kirlere de arındırılması gerekir. Bunlara ek olarak üzerine film biriktirilecek altlığın yüksek tavlama sıcaklıklarına dayanıklı olması gerekir.

İnce filmin kaplanacağı altlık yüzeyi deneye hazır hale getirilmek için bazı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle temizlik işlemine tabi tutulur. Uygun boyutlarda kesilerek hazırlanan altlıklar belirli kimyasal çözücülerle belirli bir sıraya göre temizlenir.

Yaptığımız deneylerde altlık olarak bir yüzeyi mat diğer yüzeyi parlatılmış, öz direnci $\rho=5^{-10}$ Ω -cm, yaklaşık 500 ± 25 μ m kalınlığında, $(1.5 \times 2 \text{ cm}^2)$ boyutlu, (100) doğrultusuna sahip bor katkılı *p*-tipi Si kristali kullanıldı. Öncelikli olarak film kaplanacak yüzeyler deiyonize su ile yıkanarak temizlendi. Ardından ise sırayla aşağıda belirtildiği şekilde temizleme işlemine devam edildi.

- a. Küçük beher bir kabın içinde bulunan 20 ml deiyonize suyun içerisine kaplama yapılacak Si altlık koyulur.
- b. Daha sonra ultrasonik temizleyicinin içerisine koyulan beher 300 saniye ultrasonik banyodan geçirilir.
- c. Ardından aynı işlem altlık 20 ml aseton bulunan beherin içerisine koyularak tekrarlanır.

- d. Aynı şekilde 20 ml metanol içerisinde altlık koyularak ultrasonik banyodan geçirilir.
- e. Son olarak tekrar 20 ml deiyonize suyla altlık banyodan geçirilir.
- f. Daha sonra altlık Ar gazı ile safsızlıklardan arındırılmak için iyice kurutulur.



Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan ultrasonik temizleyici

3.2 TiO₂ FİLMİN ALTTAŞ ÜZERİNE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE BİRİKTİRİLMESİ

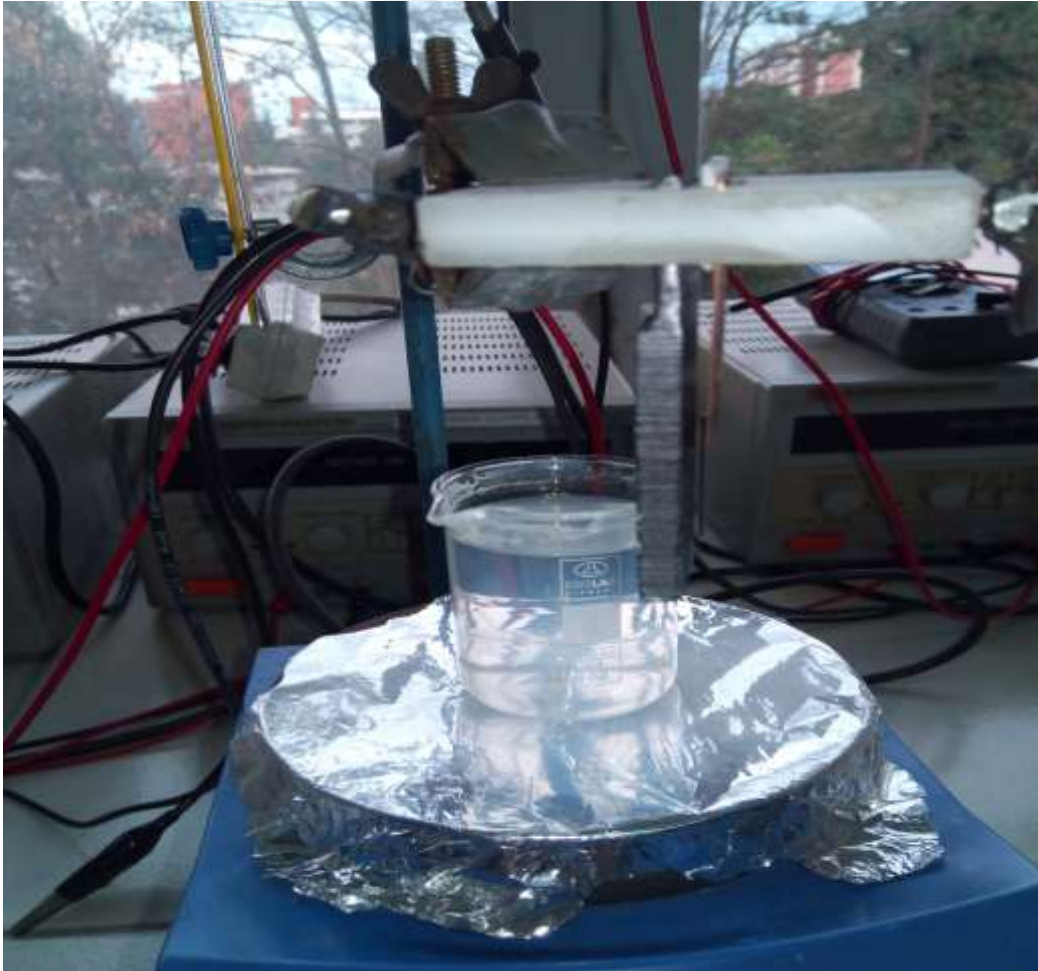
Karbon katkılı TiO₂ filmler, metanol (CH₃OH) (Sigma Aldrich, % 99.8) ve titanium(IV) izopropoksit (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) (Sigma Aldrich, % 97) karışımından oluşan çözeltilerin atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında elektrolizi ile biriktirildi. Çalışmada kullanılan düzenek Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Çalışmada, bir yüzü parlak bir yüzü mat bor katkılı p-Si (100) tek kristal altlık katot ve parlatılmış grafit plaka anot olarak kullanılmıştır. Silisyum altlığın parlak yüzeyi anoda bakacak şekilde konumlandırılmıştır. Anot ve katot yüzeyleri arasındaki mesafe yaklaşık 3 mm olarak ayarlanmıştır. Filmler 180 V ve 240 V gerilimde ve 4 farklı titanyum(IV) izopropoksit konsantrasyonunda hazırlandı. Titanyum(IV) izopropoksit konsantrasyonu ve gerilim filmin birikme hızını etkilediğinden deney süreleri sabit tutulmamıştır. Elektroliz sonunda çözeltilerde çökeltme meydana gelmiş ve çözeltinin dibinde beyaz toz gözlenmiştir.

Çalışmada destile edilmiş metanol kullanılmıştır. Her film için 80 ml metanol içine 50, 200, 400 ve 800 µl titanyum(IV) izopropoksit mikro pipetle katılmış ve magnetik karıştırıcı ile

elektrolizden önce 5 dakika karıştırılmıştır. Bu çalışmada yedi adet film elde edilmiş, filmlerin kodları ve hazırlanma koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Film kodları ve üretim koşulları ve XPS analizinden elde edilen % bileşenler

Film Kodu	Konsantrasyon	Gerilim	Süre	Ti oranı	C oranı	O oranı
T1	50 µl	180 V	360	3,72	8,99	87,29
T2	200 µl	180 V	360	6,28	8,66	85,06
T3	400 µl	180 V	360	10,16	7,36	82,47
T4	800 µl	180 V	36	11,76	7,74	80,50
T5	400 µl	240 V	60	14,92	8,31	76,78
T6	800 µl	240 V	60	12,08	9,08	78,84
T7	800 µl	240 V	20	24,52	2,80	72,68



Şekil 3.2. Çalışmamızda kullandığımız deney düzeneği



Şekil 3.3 Elde ettiğimiz T6 filminin görüntüsü

3.3 NUMUNELERİN TAVLANMASI

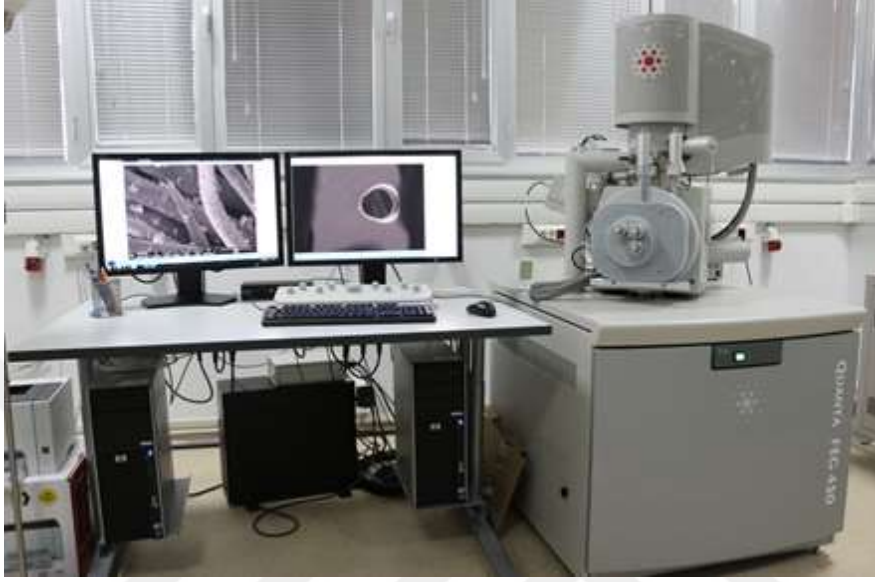
TiO₂ filmlerin belirli bir yöntemle altlık üzerine biriktirilmesi ve belirli sıcaklıklarda kurutulması ya da elde edilen TiO₂ filmlerin bazı kimyasallarla temizlenmesi, filmlerin hedeflenen katalitik, optik ve elektronik özelliklere ulaşması için yeterli değildir. Bu yüzden elde edilen TiO₂ ince filmleri istenilen yapıdaki faza dönüştürmek için tavlama yapılır. Tavlama işlemiyle, deney esnasında kullanılan çözeltilerden arta kalan, istenmeyen moleküller buharlaşır. Filmi oluşturan moleküller titreşim yoluyla altlık yüzeyine daha iyi yerleşir. Tavlama sıcaklığı ve süresi film kaplanacak TiO₂ filmi oluşturan altlık yüzeyinin özelliklerine göre belirlenir. Sıcaklık derecesi filmin ve altlık yüzeyinin yapısını bozmayacak şekilde seçilmelidir. Çalışmamızda ürettiğimiz TiO₂ ince filmler 5°C /dk sıcaklık artış hızıyla 600°C’ de 90 dakika süreyle tavlama tabi tutulmuştur.



Şekil 3.4 Tavlamada kullanılan etüv fırın

3.4 SEM ANALİZİ

Filmlerin SEM fotoğrafları Şekil 3.4'te görülen Quanta FEG-250, FEI marka SEM cihazı ile yapıldı. SEM fotoğrafları değişik büyütmelerde alındı.



Şekil 3.5 Çalışmamızda kullanılan SEM cihazının fotoğrafı

3.5. XRD ANALİZİ

Filmlerin XRD analizleri Panalytical marka Empyrean model XRD cihazı ile Cu-K α kaynağı kullanılarak, 10-90° aralığında yapıldı. Analizlerin yapıldığı cihaz Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Çalışmamızda kullandığımız XRD cihazının fotoğrafı

3.6 XPS ANALİZİ

Hazırlanan filmlerin kimyasal yüzey analizi Specs Marka X-ışınları fotoelektron (XPS) spektroskopisi ile yapıldı (Şekil 3.7). Filmlerin XPS karakterizasyonlarında, Al-K α -X-ışını monokromatik olmayan kaynaklı (1486,74 eV, 200 W) elektron spektrometresi kullanılmıştır. Analizler yaklaşık 10^{-9} mm-Hg vakumda gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerin genel spektrumlarının yanı sıra titanyum, karbon, ve oksijen detaylı taramaları da yapılmıştır. Elementlerin %'de oranları bazı safsızlıklar ihmal edilerek hesaplanmıştır.



Şekil 3.7. XPS cihazının fotoğrafı



BÖLÜM 4

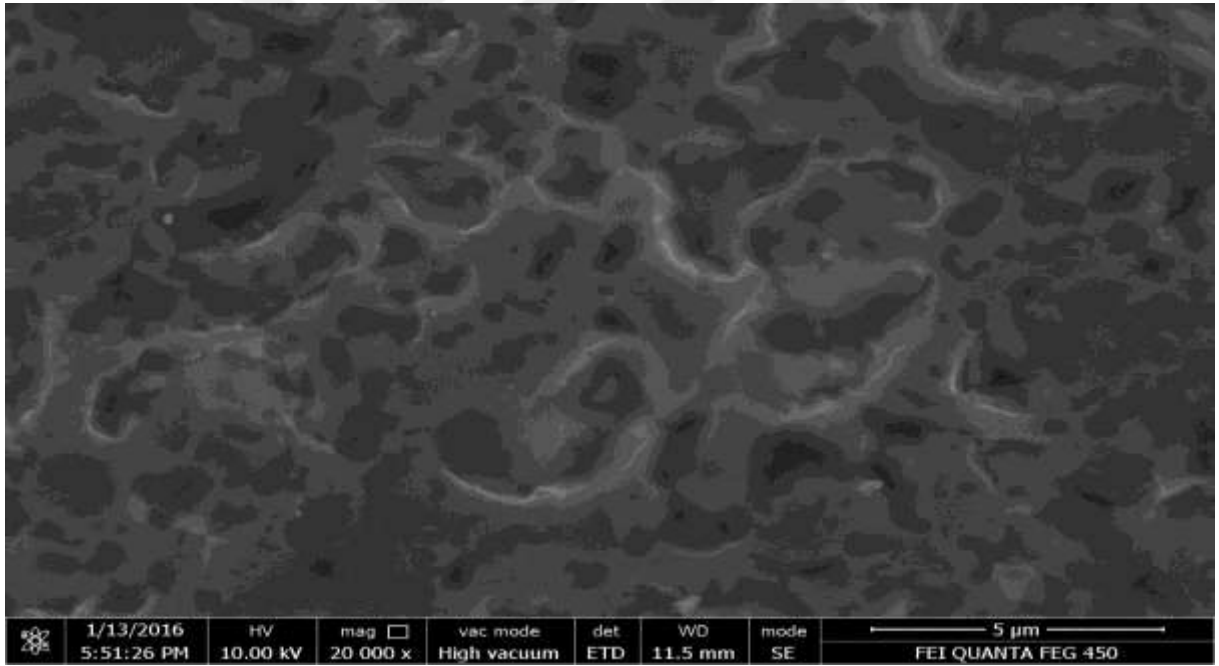
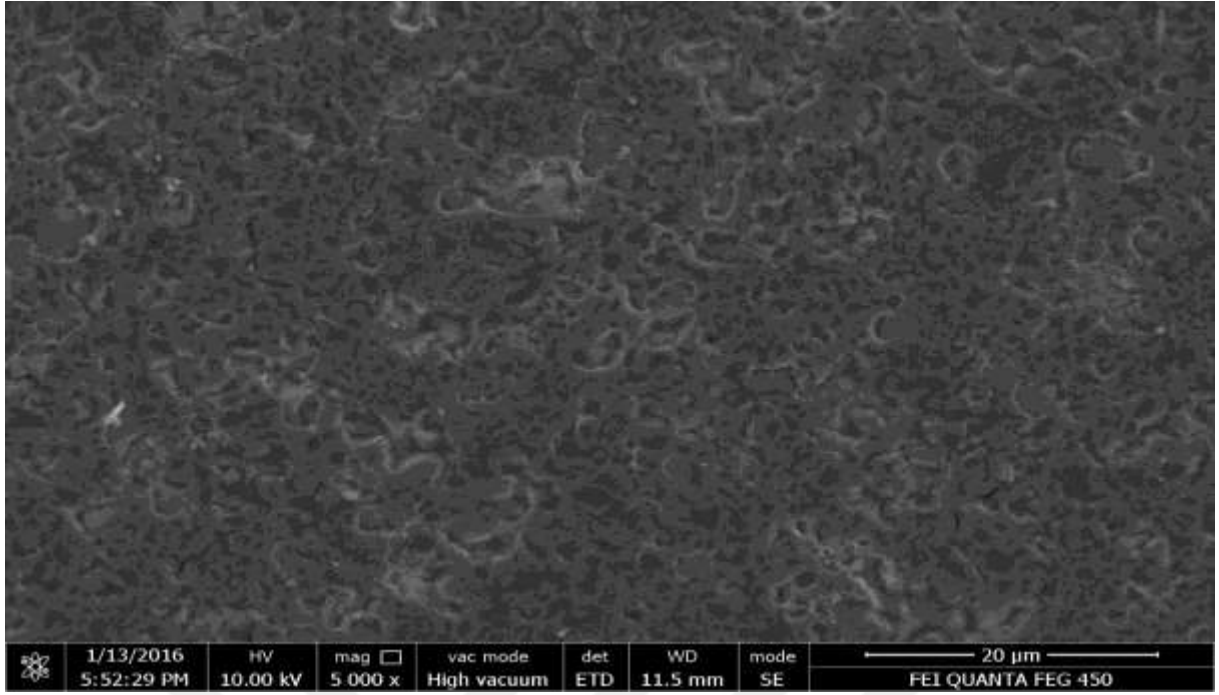
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Bor katkılı tek kristal Silisyum *p*-Si, (100) altlık üzerine elektrokimyasal yöntemle karbon katkılı TiO₂ film biriktirilmiştir. Biriktirme işlemi için elektrolit olarak metanol (CH₃OH) ve Ti kaynağı olarak titanyum(IV) izopropoksit (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) kullanılarak 7 farklı film elde edilmiştir. Farklı gerilim, titanyum(IV) izopropoksit konsantrasyonu ve sürelerde hazırlanan filmler Çizelge 1'deki gibi kodlanmıştır. Bu filmlerin yüzey morfolojileri, kimyasal kompozisyonları ve kristal yapıları sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisiyle (XPS) ve X-Işını Kırınım (XRD) cihazları ile araştırılmıştır. Bu bölümde, analizler sonucu elde edilen bulgular alt başlıklar halinde sırasıyla verilecektir.

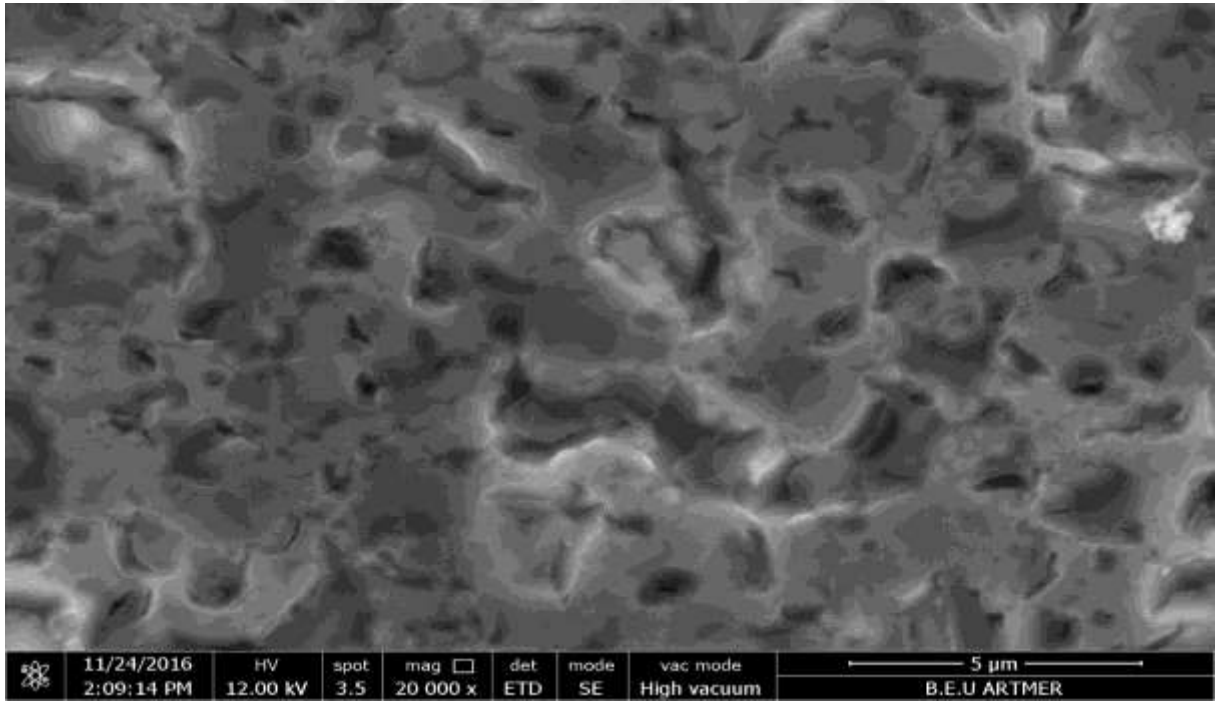
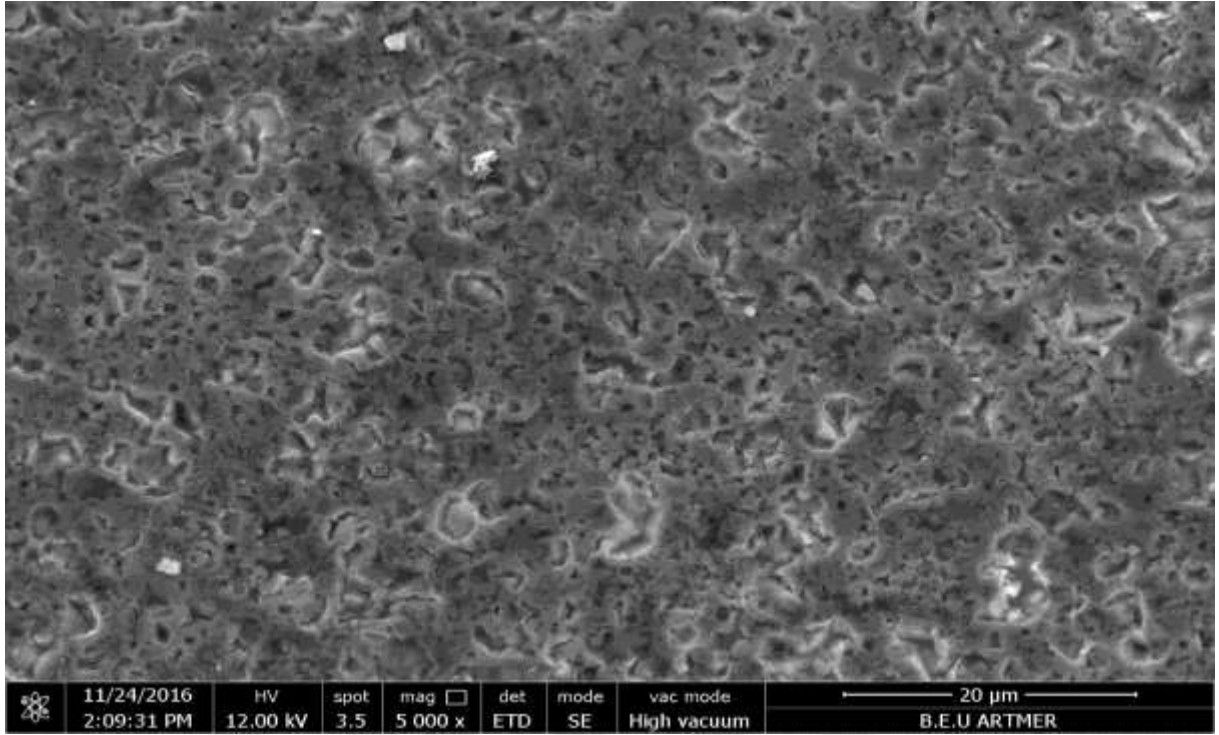
4.1. SEM VERİLERİ

Film yüzeylerinin morfolojisini görmek ve tavlama ile yüzeyde ne gibi değişiklikler meydana geldiğini gözlemek için film yüzeylerinin SEM fotoğrafları alınmıştır. Her bir filmin çok sayıda SEM fotoğrafı çekilmiş, filmin yüzeyini iyi betimleyecek şekilde her bir film için farklı sayıda fotoğraf aşağıda verilmiştir.

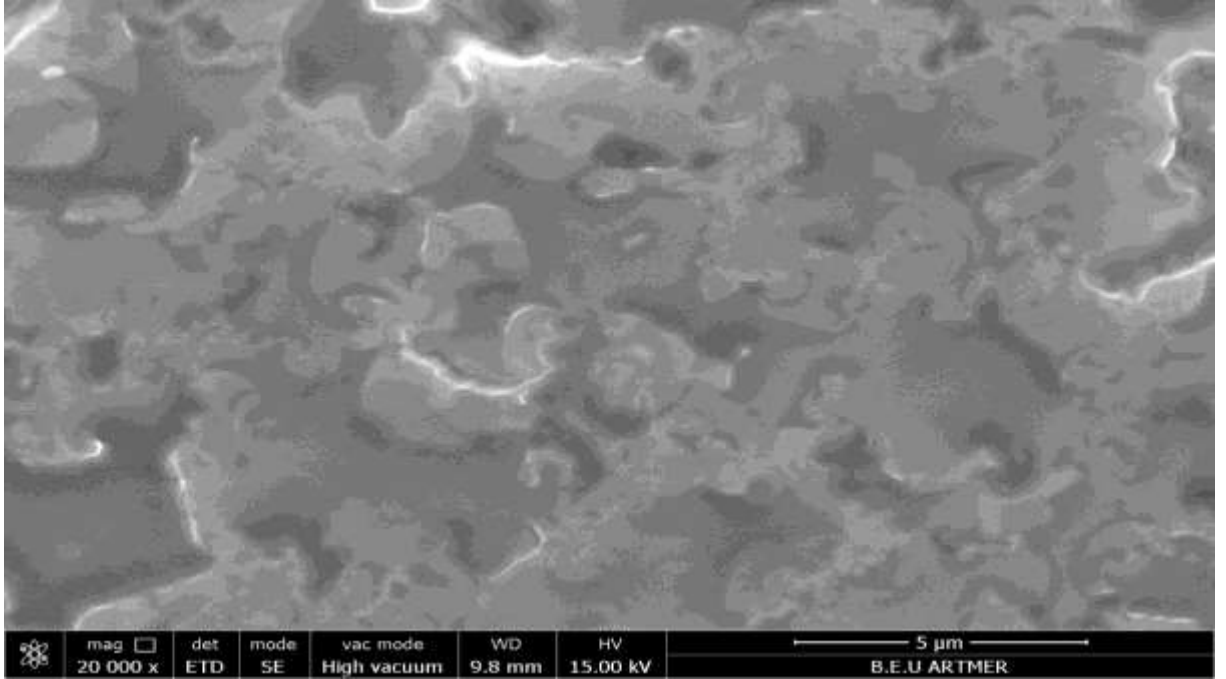
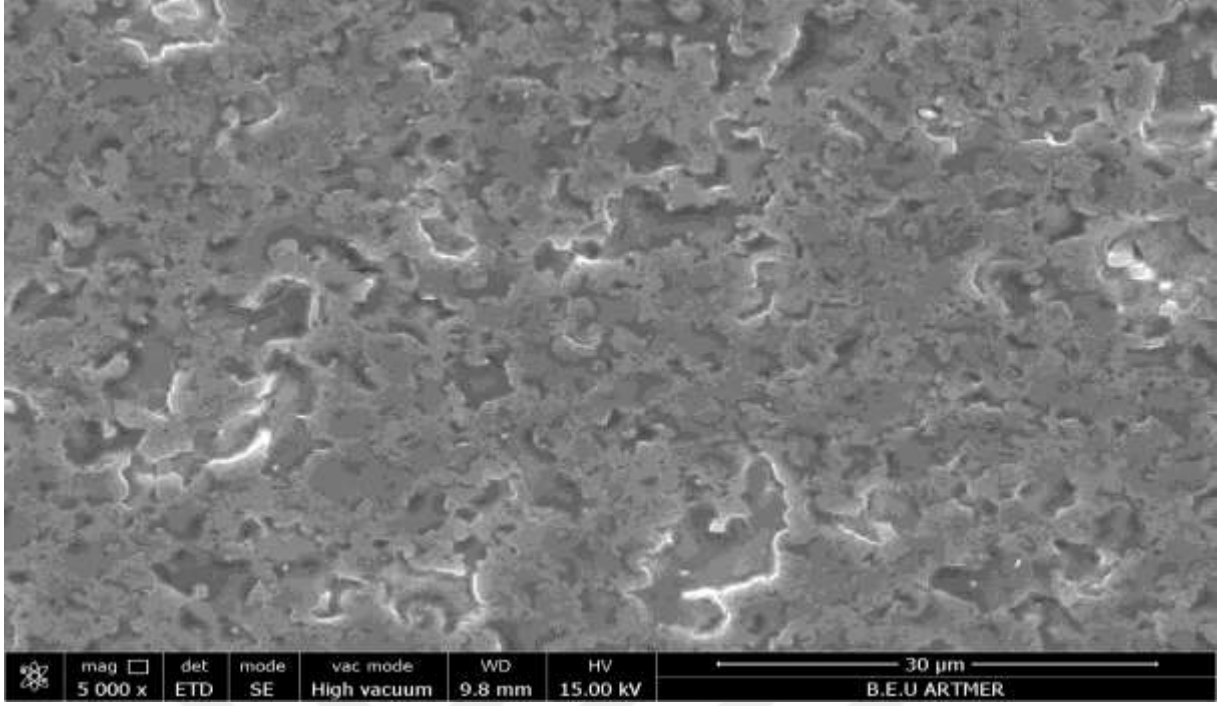
Tavlanmamış ve tavlanmış T1 filminin SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2'de, tavlanmamış ve tavlanmış T2 filminin SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'te, tavlanmamış ve tavlanmış T3 filminin SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Filmler sürekli ancak kısmen düzgün olmayan yüzeylere sahiptir. 180 V gerilim ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan filmlerin yüzeyleri arasında belirgin bir fark gözlenmemektedir. Dahası, tavlama öncesi ile tavlama sonrasındaki film yüzeyleri arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Bu da söz konusu filmlerin ısı kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir.



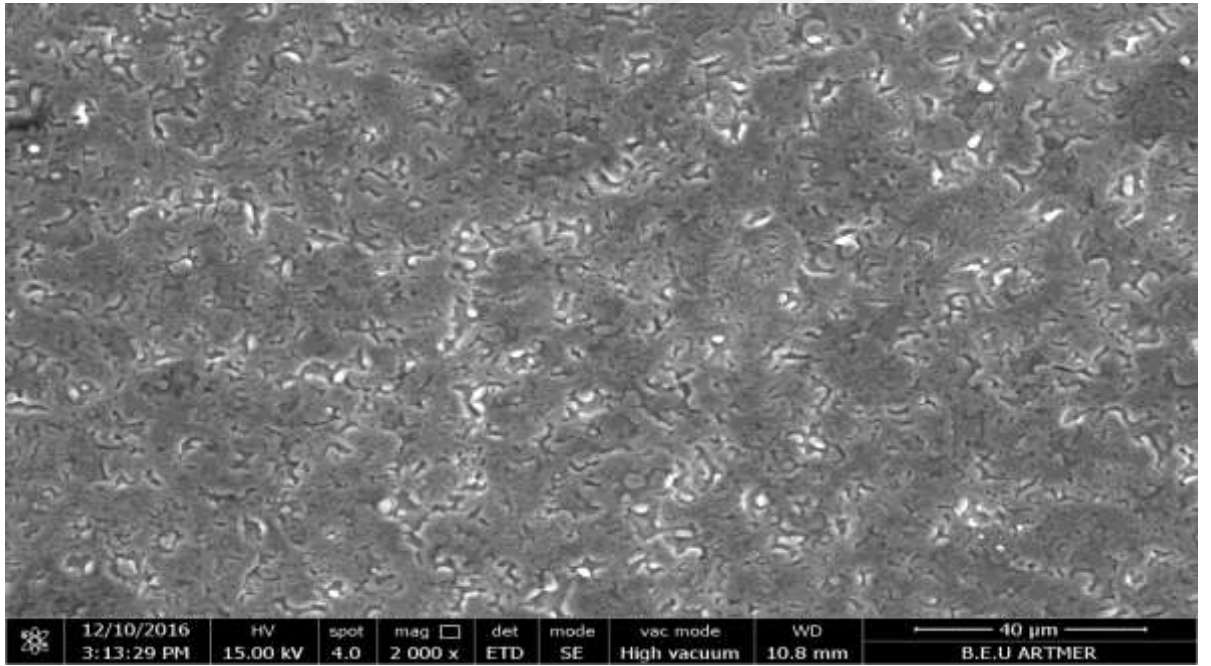
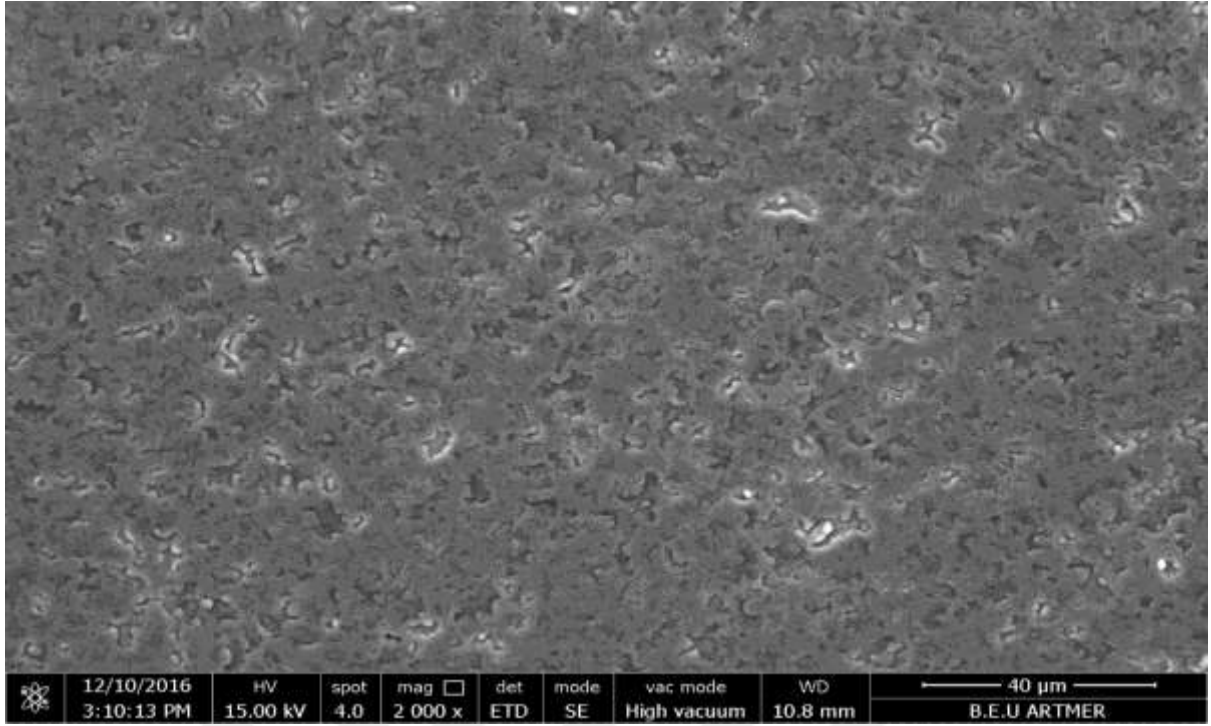
Şekil 4.1. Tavlanmamış T1 filmine ait SEM fotoğrafları



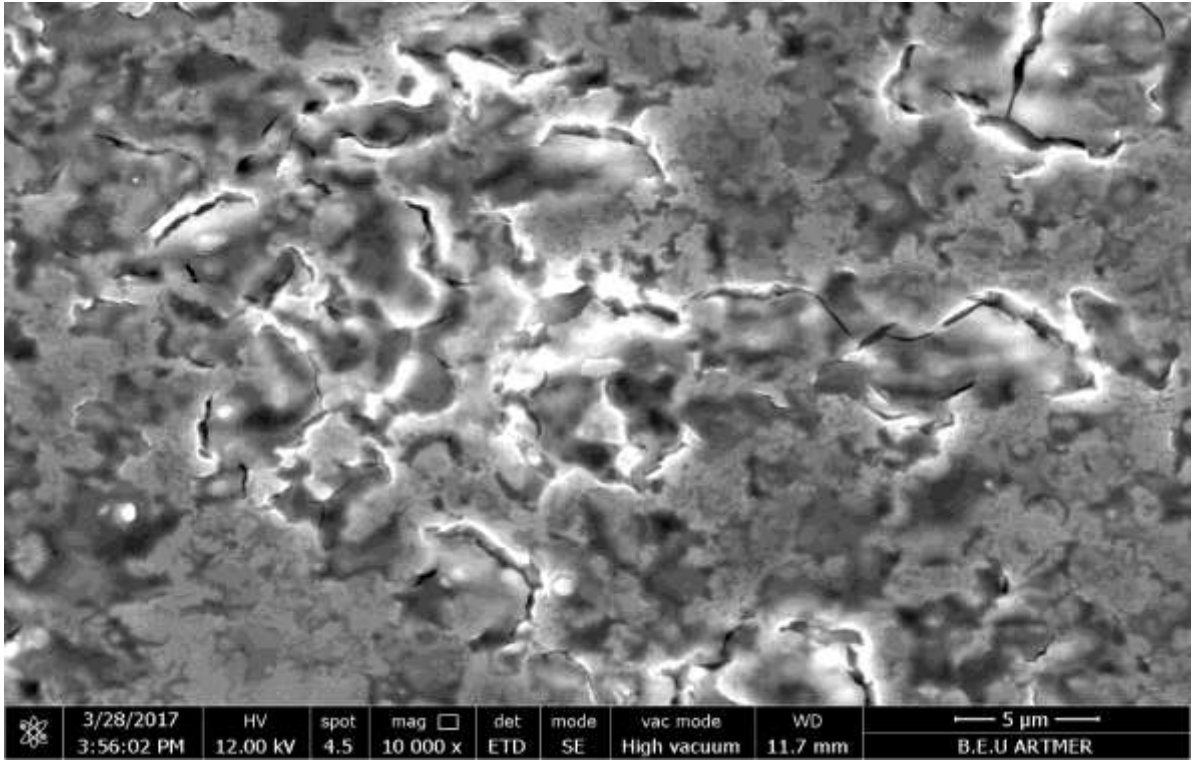
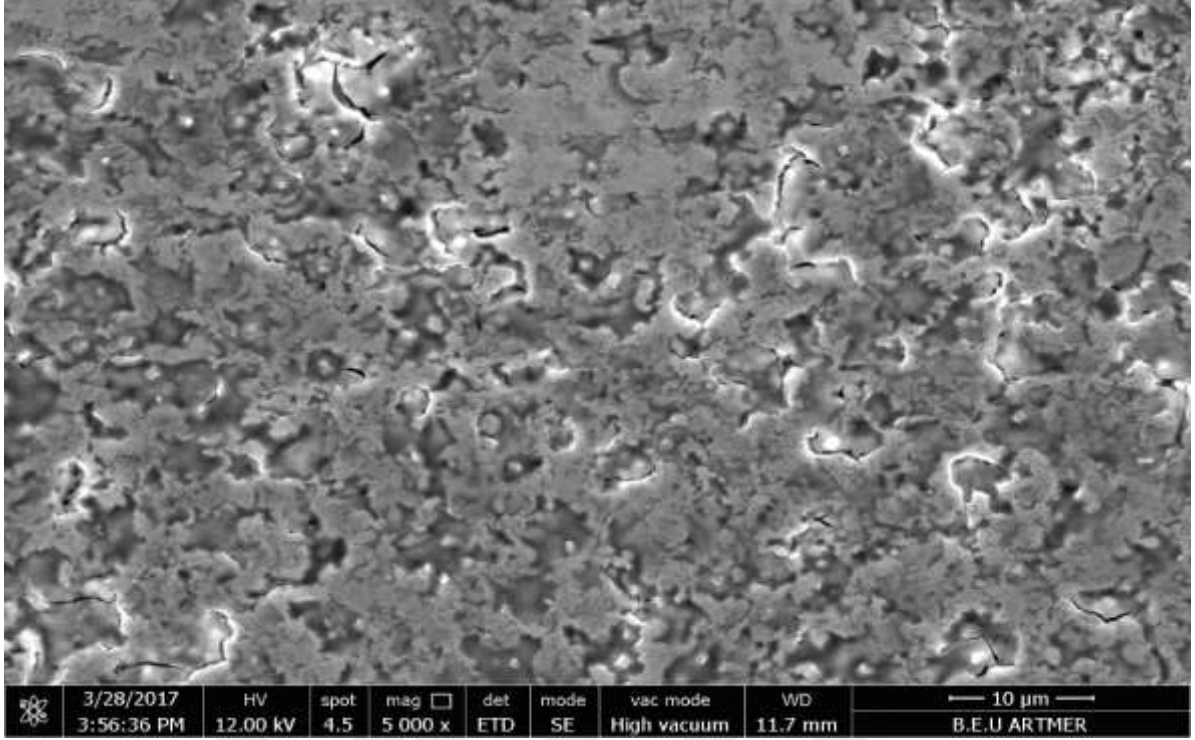
Şekil 4.2. Tavlanmış T1 filmine ait SEM fotoğrafları



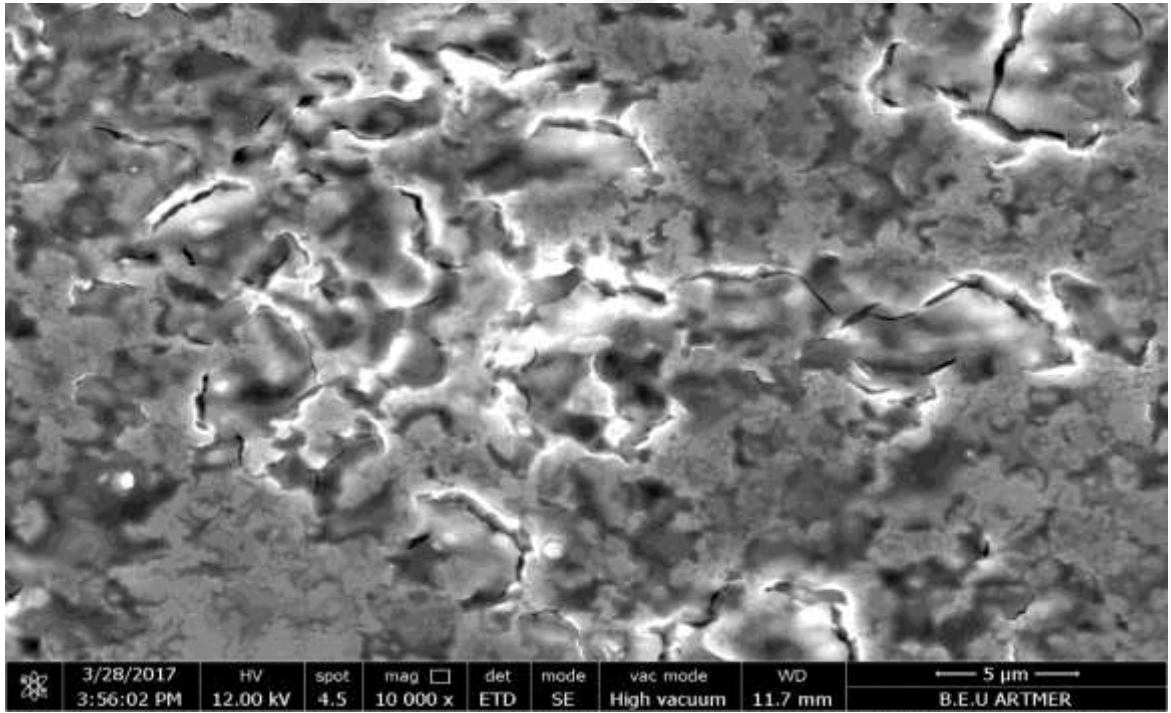
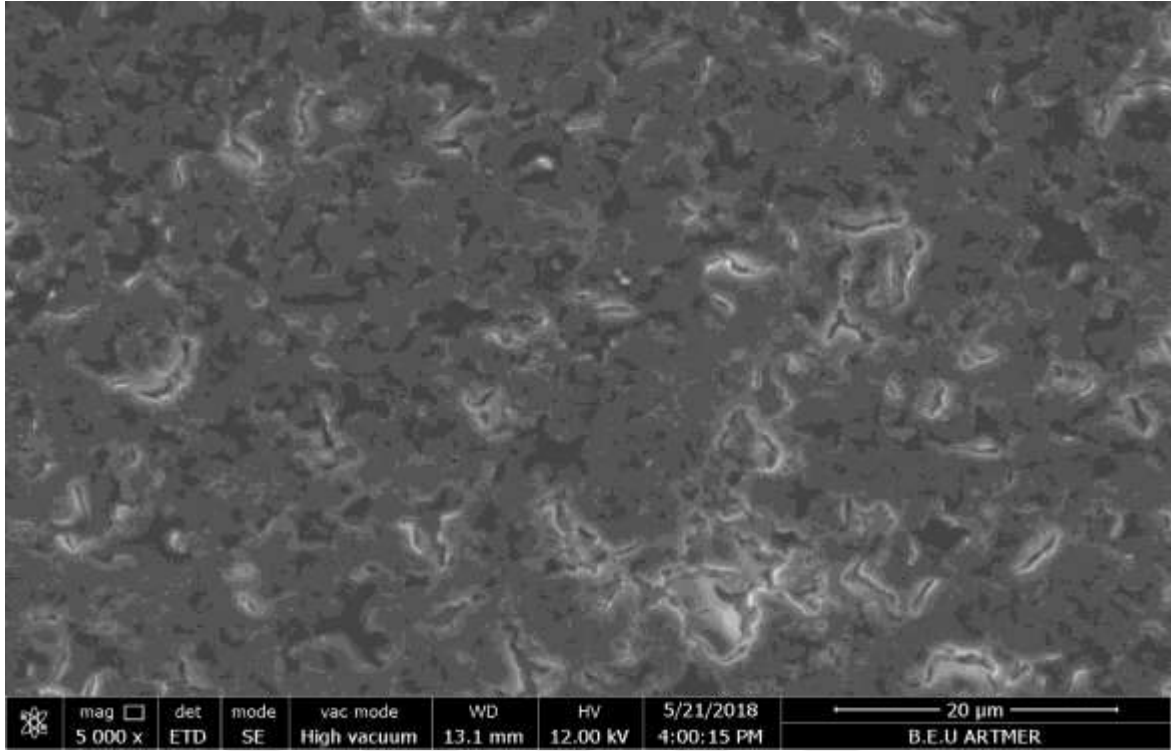
Şekil 4.3. Tavlanmamış T2 filmine ait SEM fotoğrafları



Şekil 4.4. Tavlanmış T2 filmine ait SEM fotoğraflar

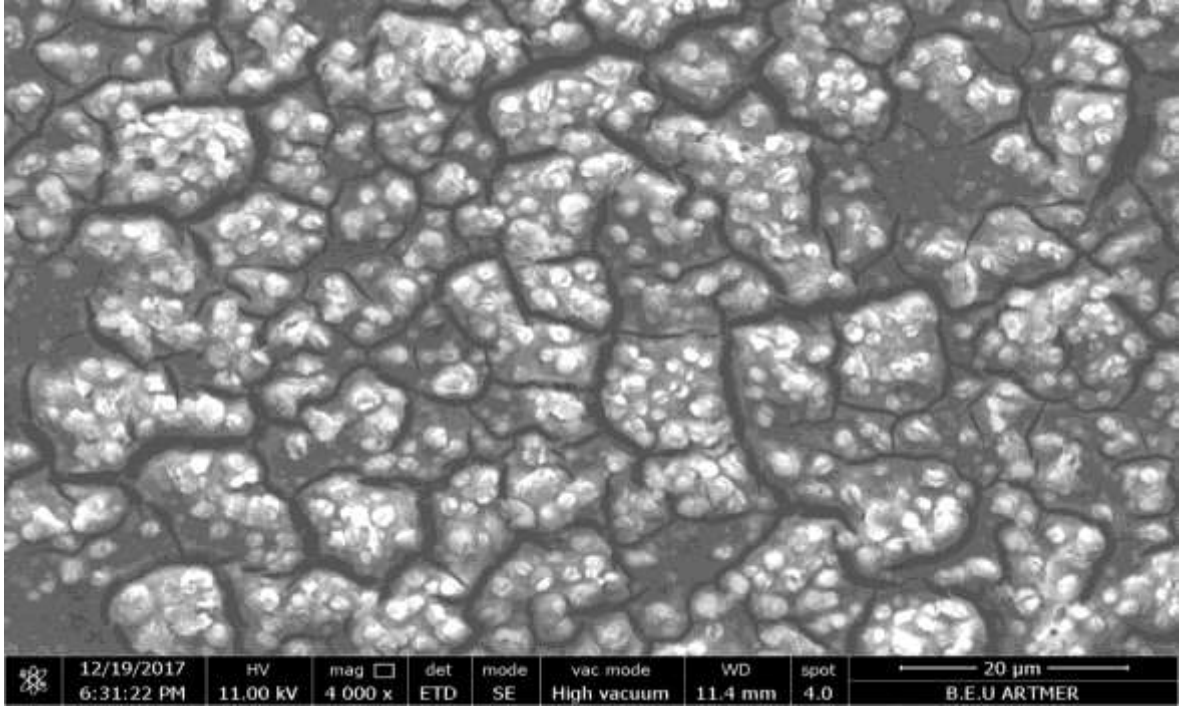
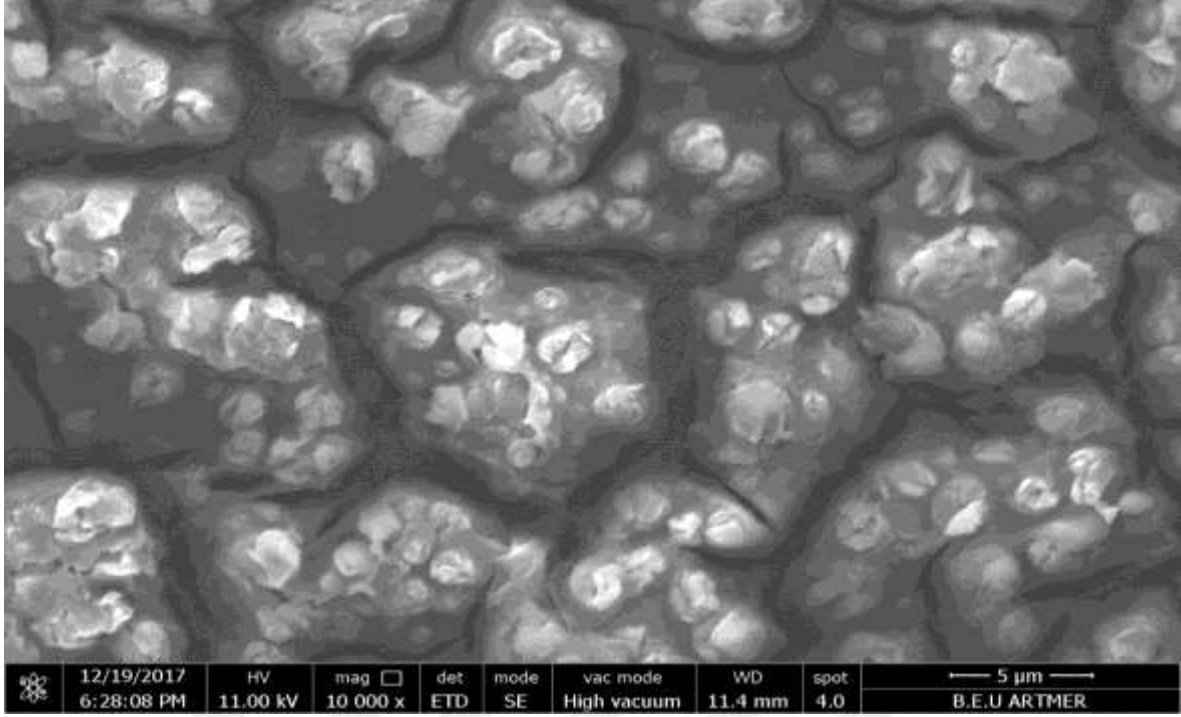


Şekil 4.5. Tavlanmamış T3 filmine ait SEM fotoğrafı

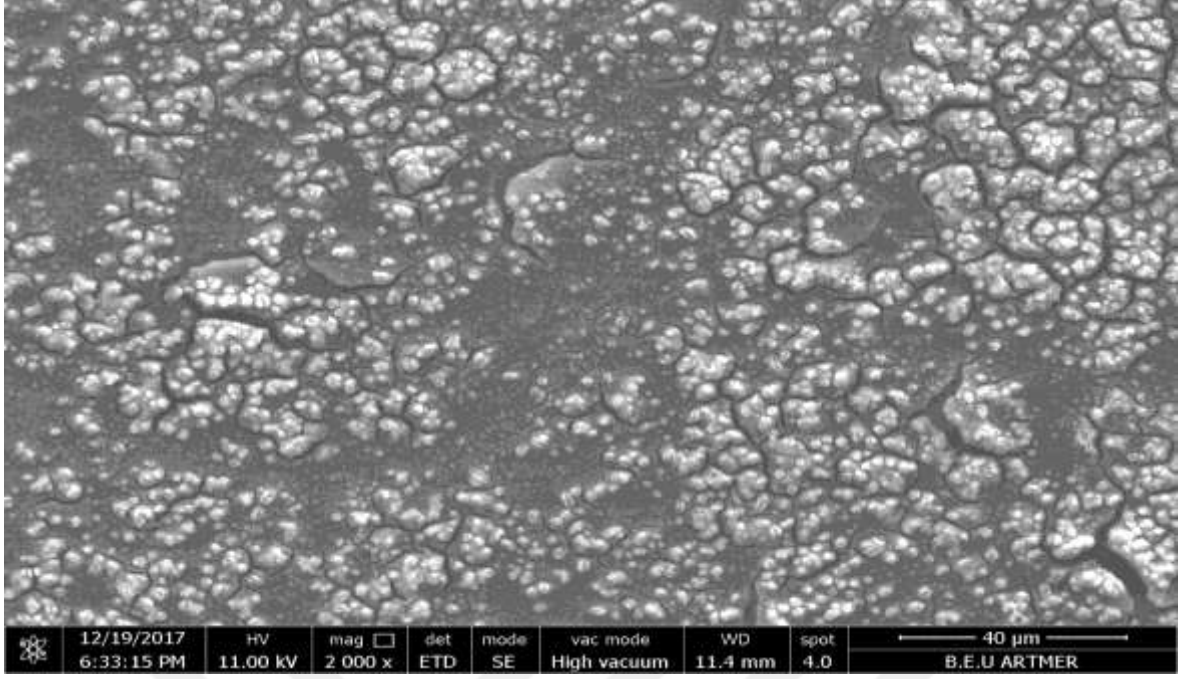


Şekil 4.6 Tavlanmış T3 filmine ait SEM fotoğrafı

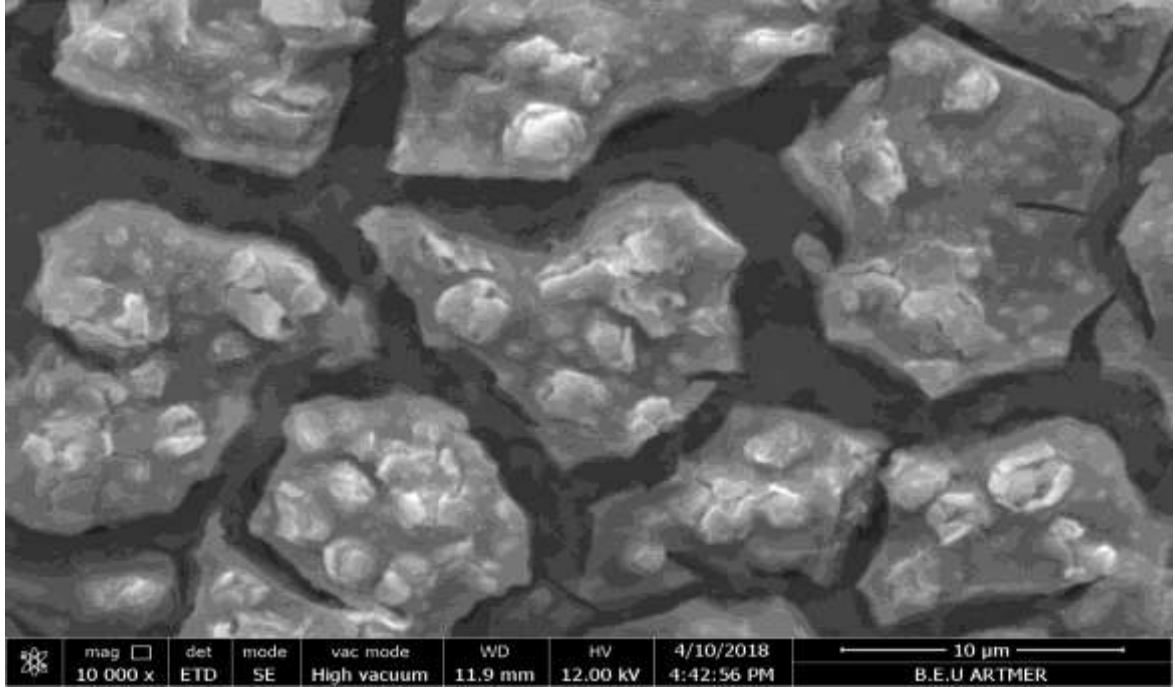
Şekil 4.7 ve 4.8 sırasıyla tavlınmamış ve tavlınmış T4 filmine ait SEM fotoğraflarını göstermektedir. 80 ml metanole 800 µl Titanyum(IV) izopropoksit ilavesiyle hazırlanan bu filmin yüzeyi diğerlerinden belirgin olarak farklıdır. Titanyum(IV) izopropoksit miktarı birikme kinetiğini önemli ölçüde değıştirdiğı için bu filmin birikme süresi diğerlerine göre kısa tutulmuştur. Yani, Titanyum(IV) izopropoksit miktarının artması çok daha kısa sürede film oluşumuna sebep olmuştur. Sürekli bir yüzeye sahip olan filmde çatlaklar görölmektedir. Tavlama ile çatlakların arttığı görölmektedir. Filmde dikkat çekici husus, bir zemin üzerine büyüdüğü izlenimi veren adacıklardır. Filmin tüm yüzeyine bakıldığında, bazı yerlerde bu adacıkların henüz oluşmadığı anlaşılmaktadır. Bu durumun filmin birikme süresi ile ilişkili olduğu düşünölmektedir. Bu adacıklar ile zeminin olarak adlandırdığımız yüzey arasındaki kompozisyon farkını ortaya koymak için hem tüm yüzeyin hem de adacıkların EDX analizi yapılmıştır. Bu adacıkların Ti ve O kompozisyonunun daha fazla olduğu görölmektedir (Şekil 4.9 ve 4.10). Şekil 4.10'da gösterilen tüm yüzeyin EDX analizinde ise C oranı artmaktadır.



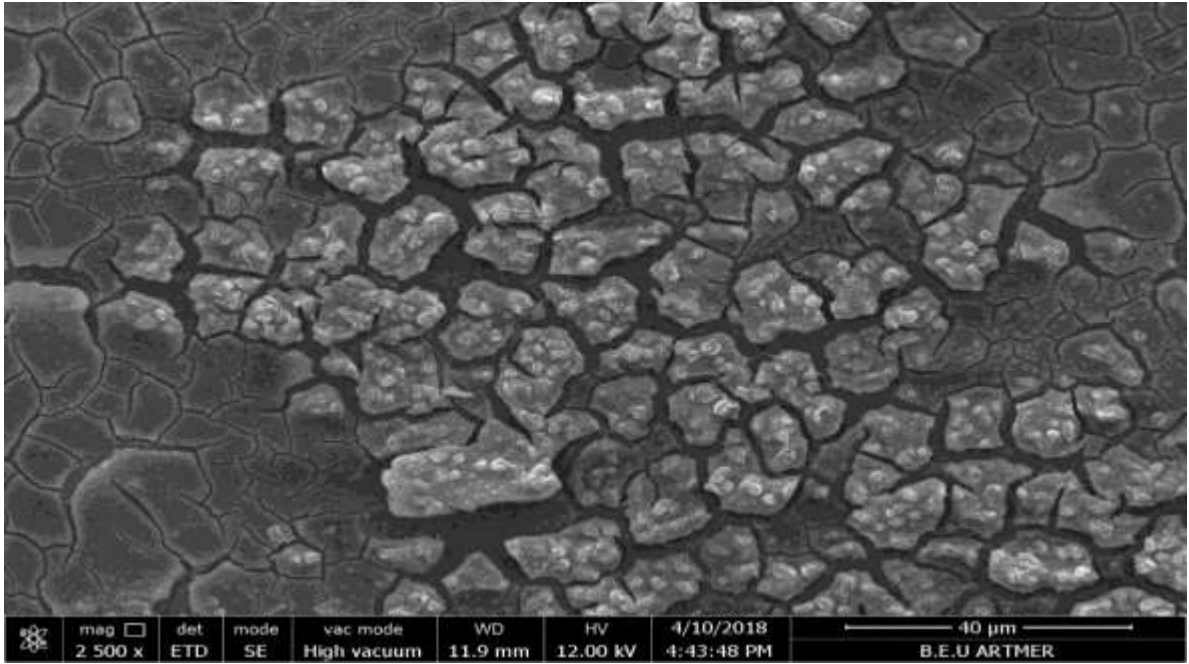
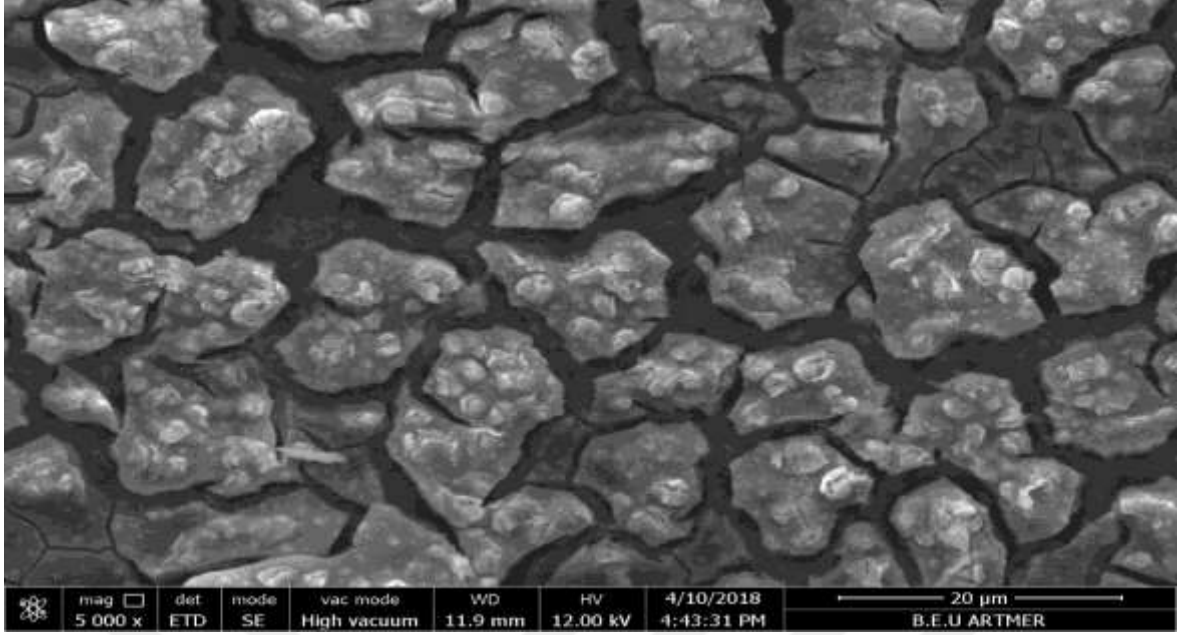
Şekil 4.7. Tavlanmamış T4 filmine ait SEM fotoğrafları



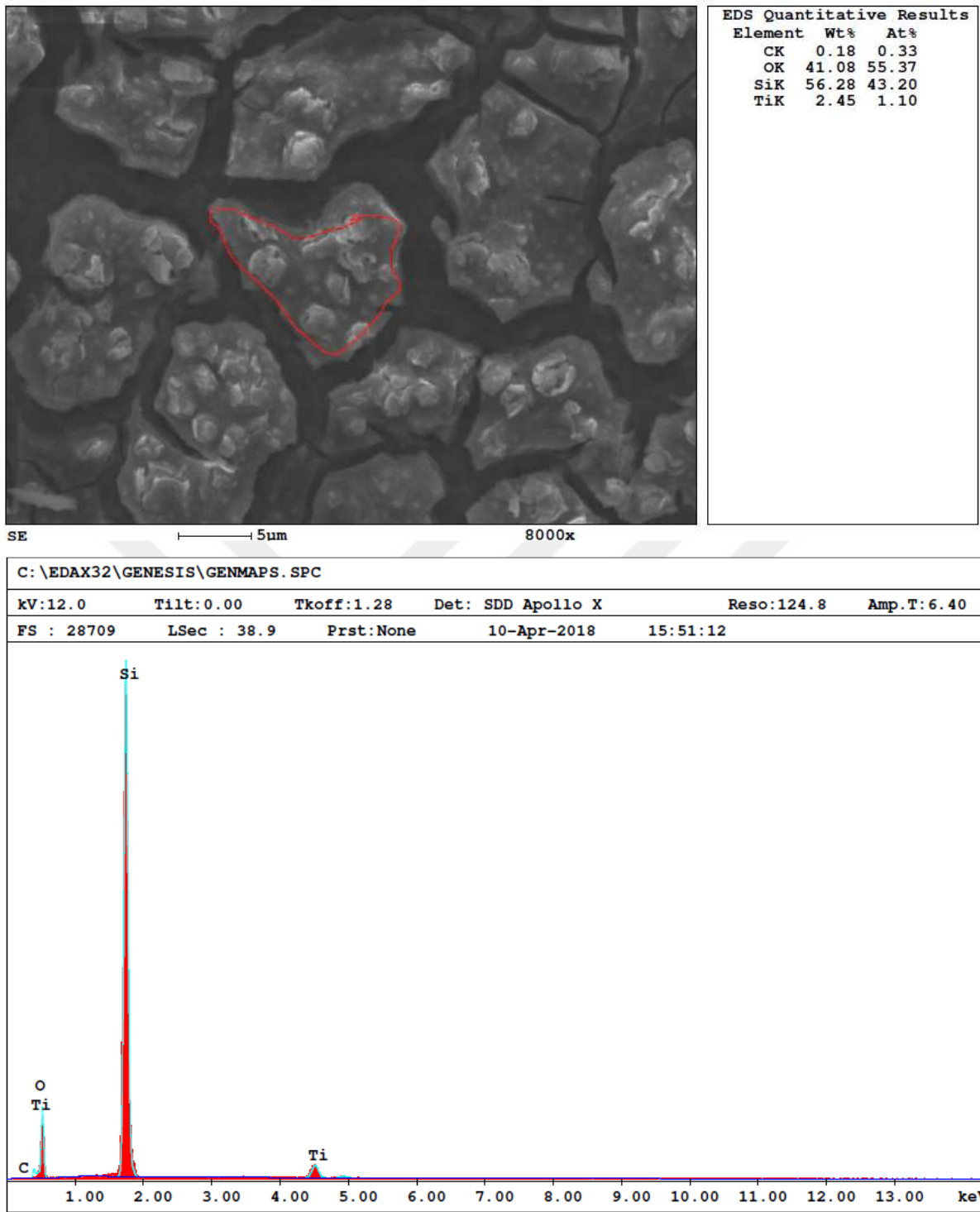
Şekil 4.7 (devam ediyor)



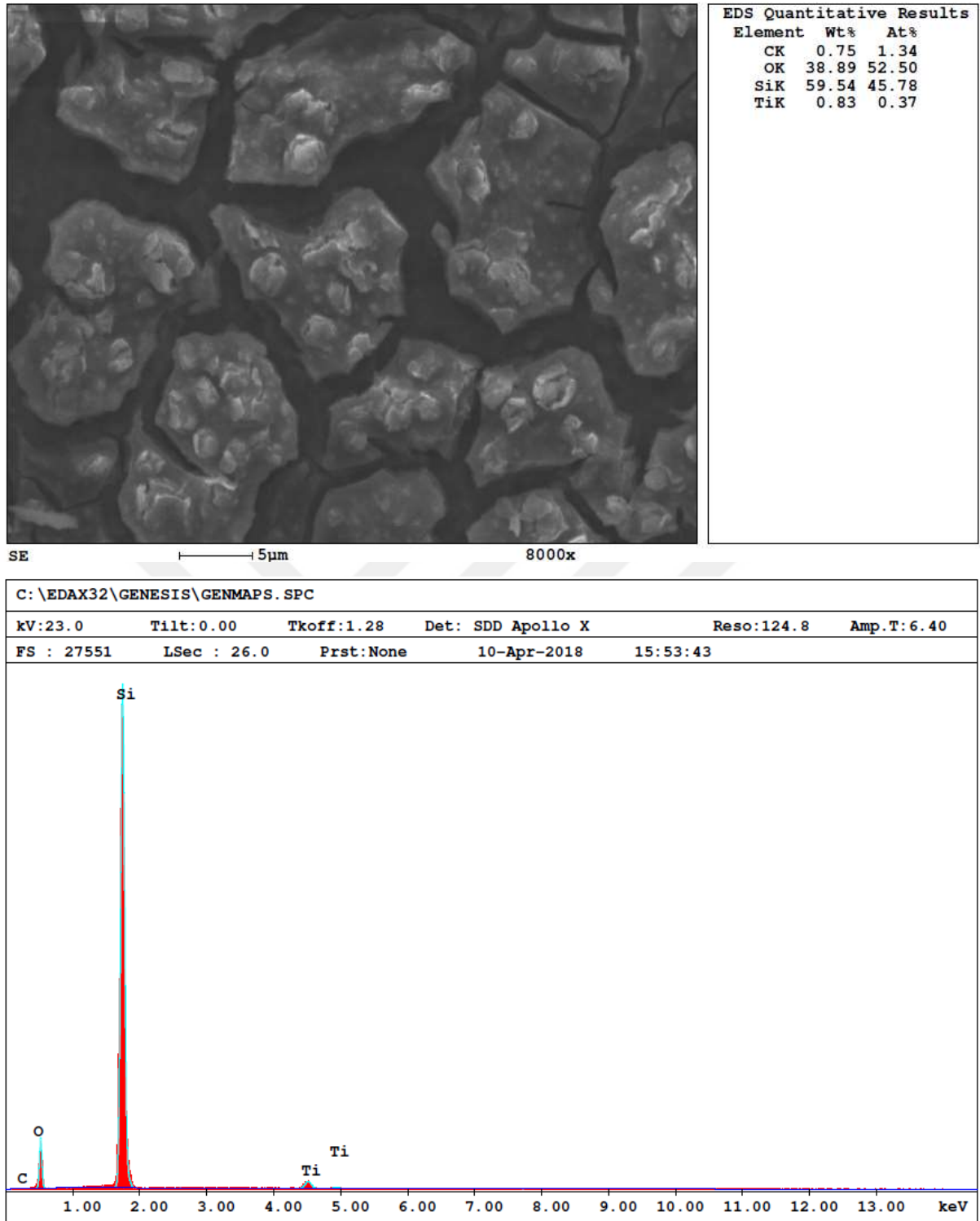
Şekil 4.8. Tavlanmış T4 filmine ait SEM fotoğrafları



Şekil 4.8 (devam ediyor)



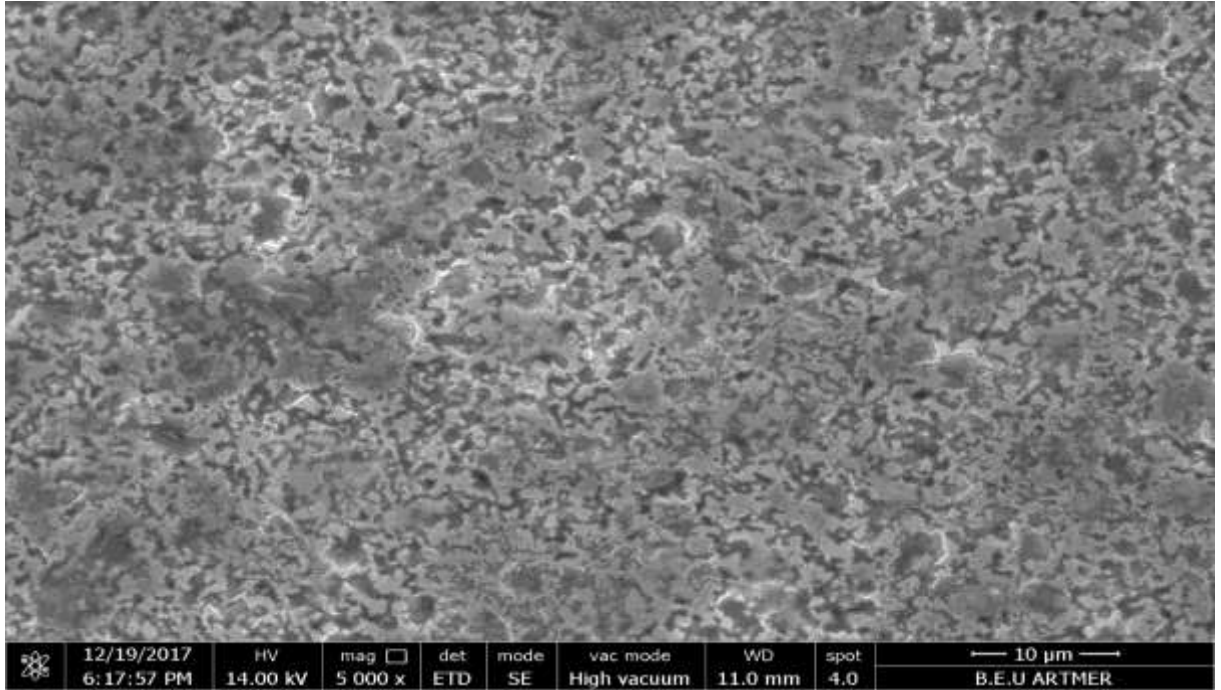
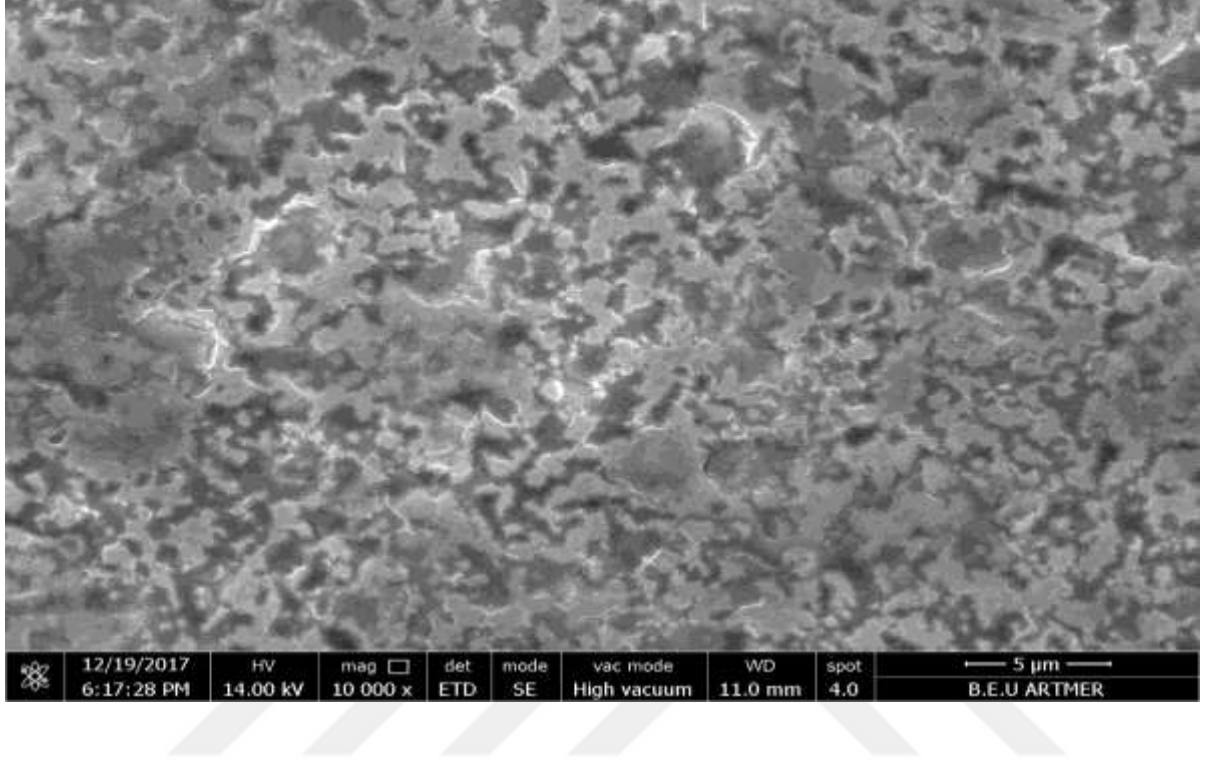
Şekil 4.9. T4 filminde belli bir kesitten alınan EDX analizi sonuçları



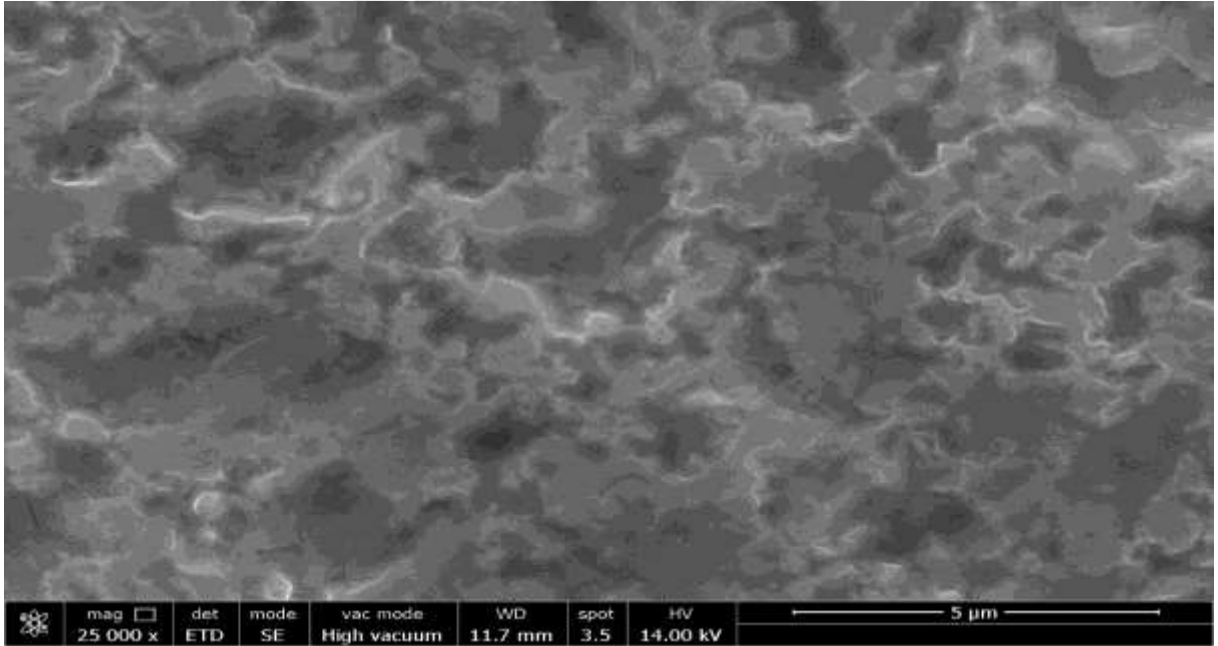
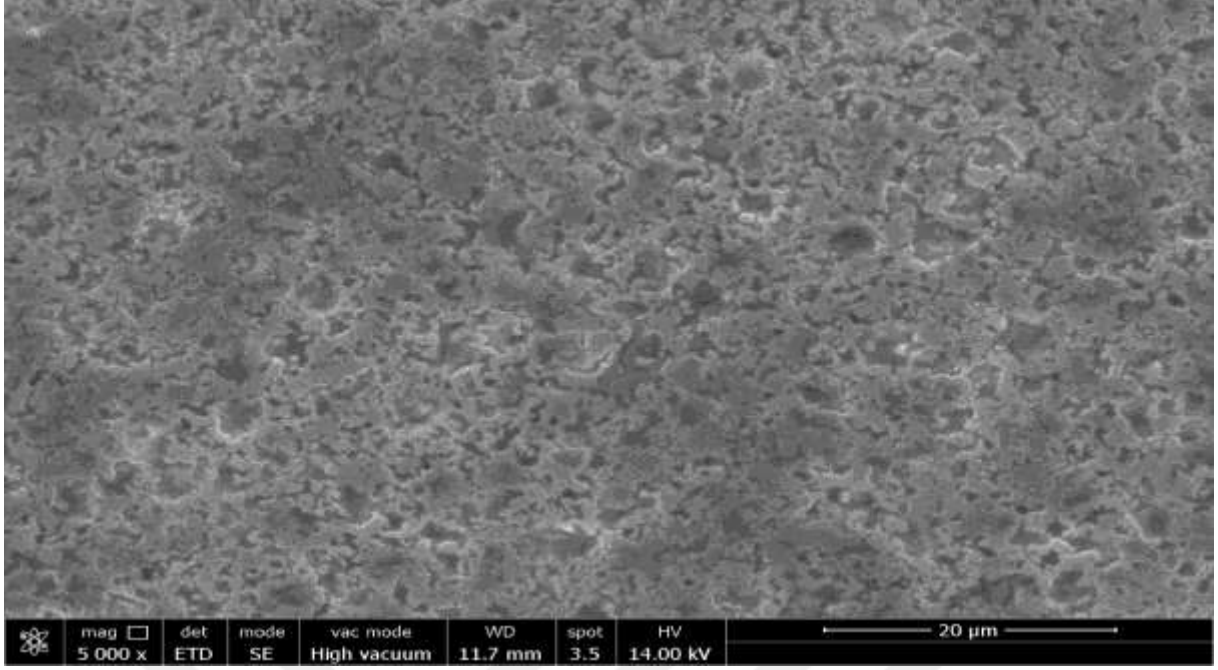
Şekil 4.10. T4 filmine ait EDX analizi sonuçları

Şekil 4.11 ve 4.12 sırasıyla tavlınmamış ve tavlınmış T5 filmine ait SEM fotoğraflarını göstermektedir. T5 filmi 240 V gerilimde ve 80 ml metanole 400 µl titanyum(IV) izopropoksit ilavesi ile hazırlandı. T5 filminin yüzeyi T3 filminin yüzeyine benzerlik göstermektedir. Her iki filmde aynı titanyum(IV) izopropoksit konsantrasyonunda, ancak

farklı gerilimlerde hazırlanmıştı. Diğer taraftan T5 filminin birikme süresi T3 filminin 6'da biri kadardır. Buda bize gerilim artışının film büyümesini hızlandığını söylemektedir. Filmi tavlamadan önce ve tavladıktan sonra yüzeyler arasında önemli bir fark görülmemektedir.

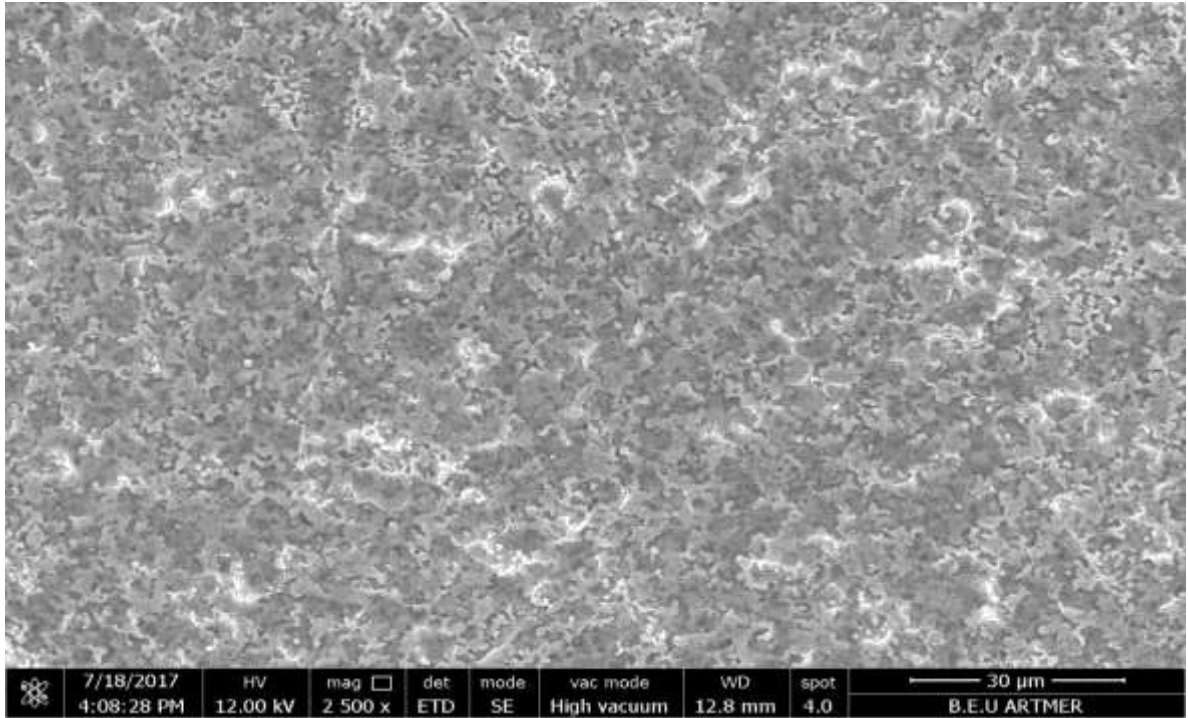
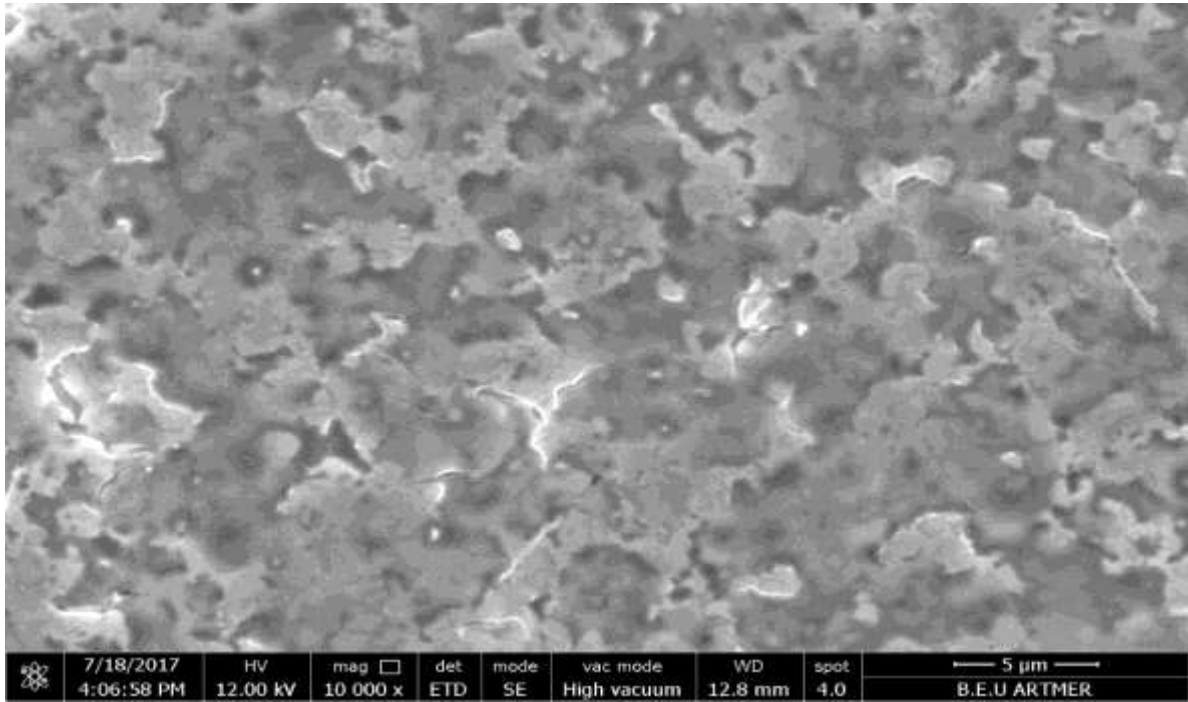


Şekil 4.11. Tavlanmamış T5 filmine ait SEM fotoğrafları

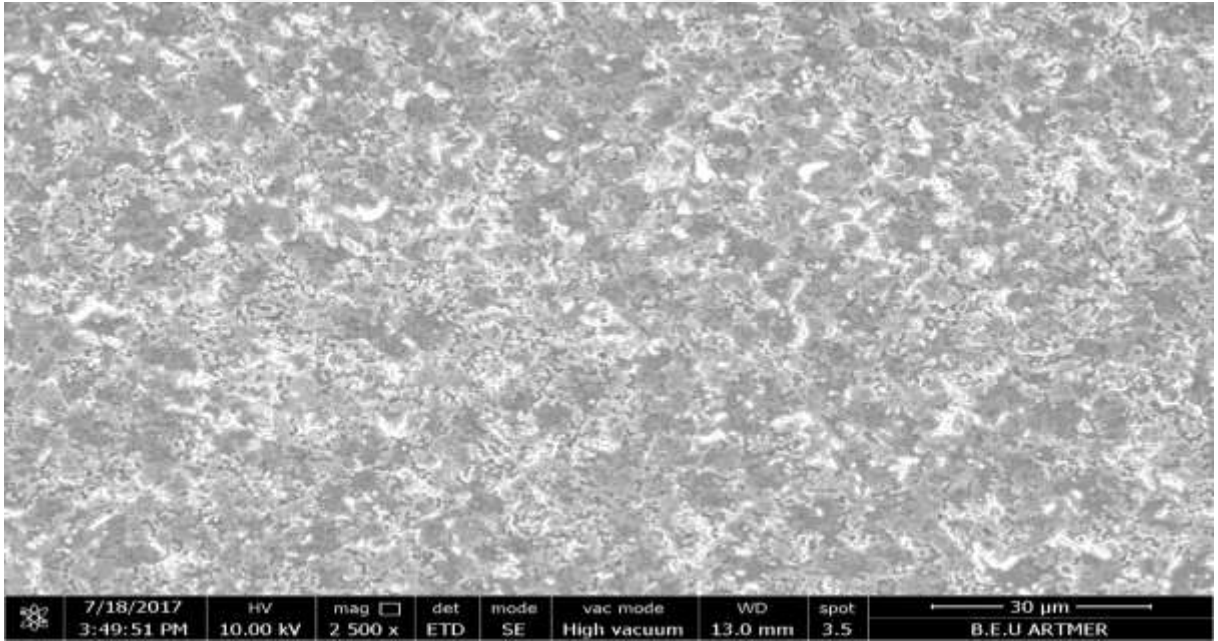
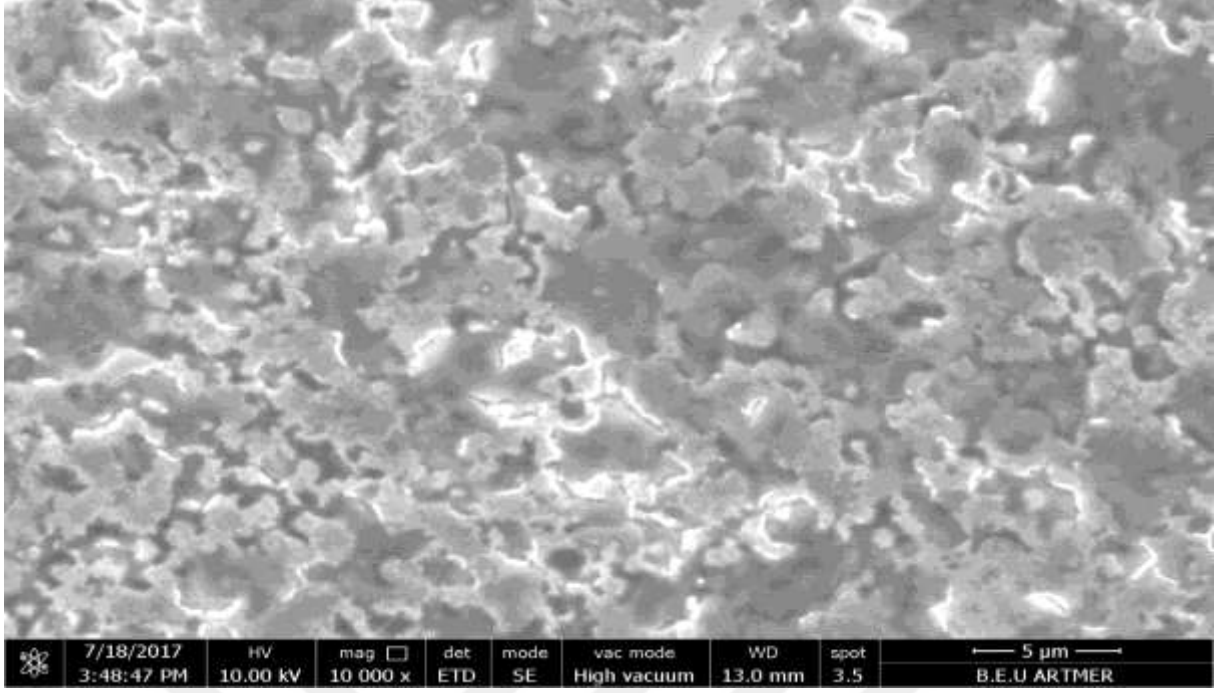


Şekil 4.12. Tavlanmış T5 filmine ait SEM fotoğrafları

Tavlanmamış ve tavlanmış T6 filmine ait SEM görüntüleri Şekil 4.13 ve 4.14’da gösterilmektedir. Bu filmin yüzeyi aynı süre ve gerilimde hazırlanan T5 filmi ile benzerlik göstermektedir. Ayrıca tavlanmış film ile tavlanmamış film arasında da önemli bir fark gözlenmemiştir. Bu gerilimde titanyum(IV) izopropoksit miktarı yüzey morfolojisinde önemli bir fark oluşturmamıştır.

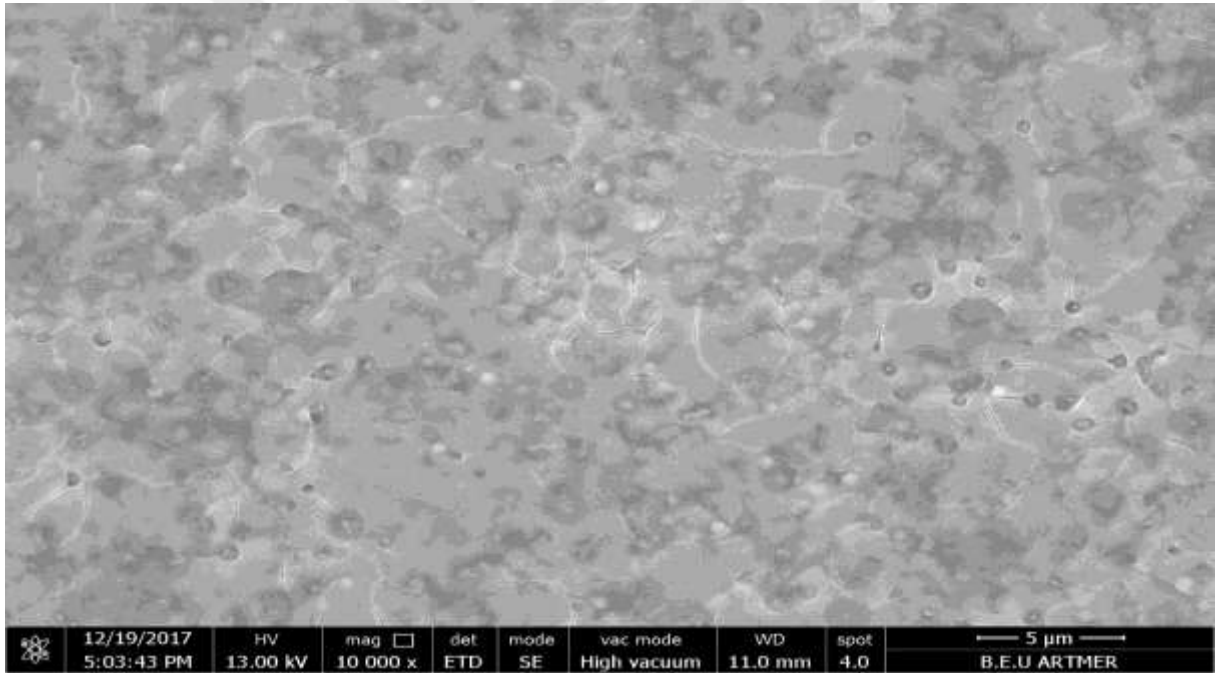
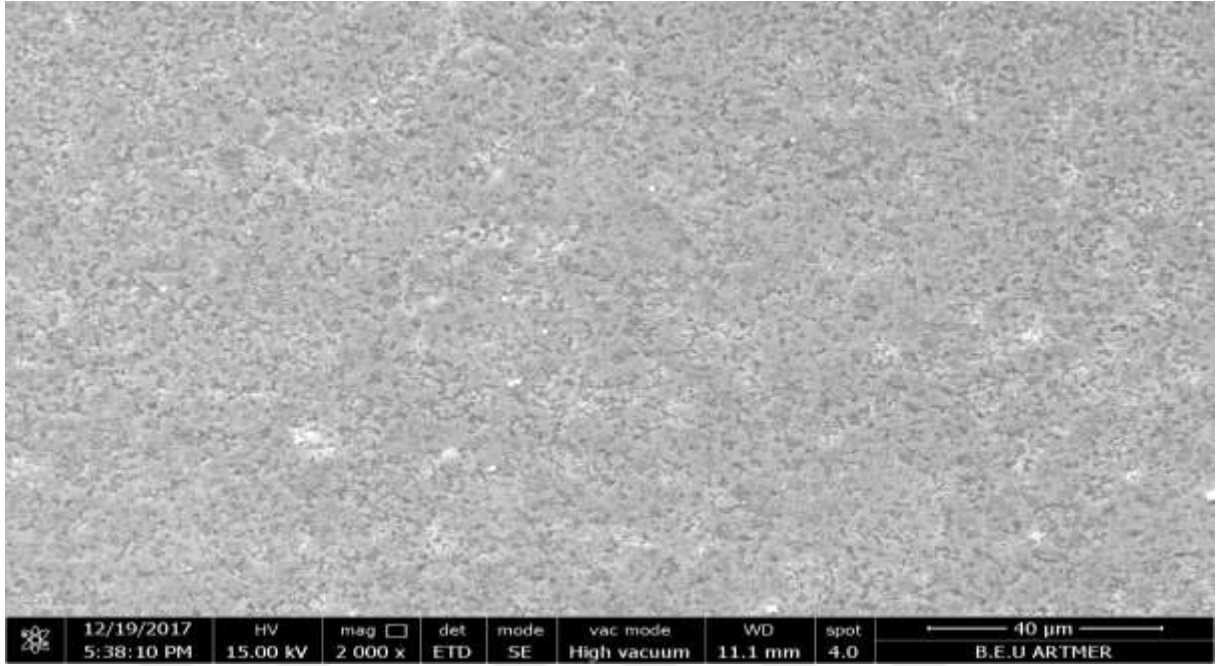


Şekil 4.13. Tavlanmamış T6 filmine ait SEM fotoğrafları

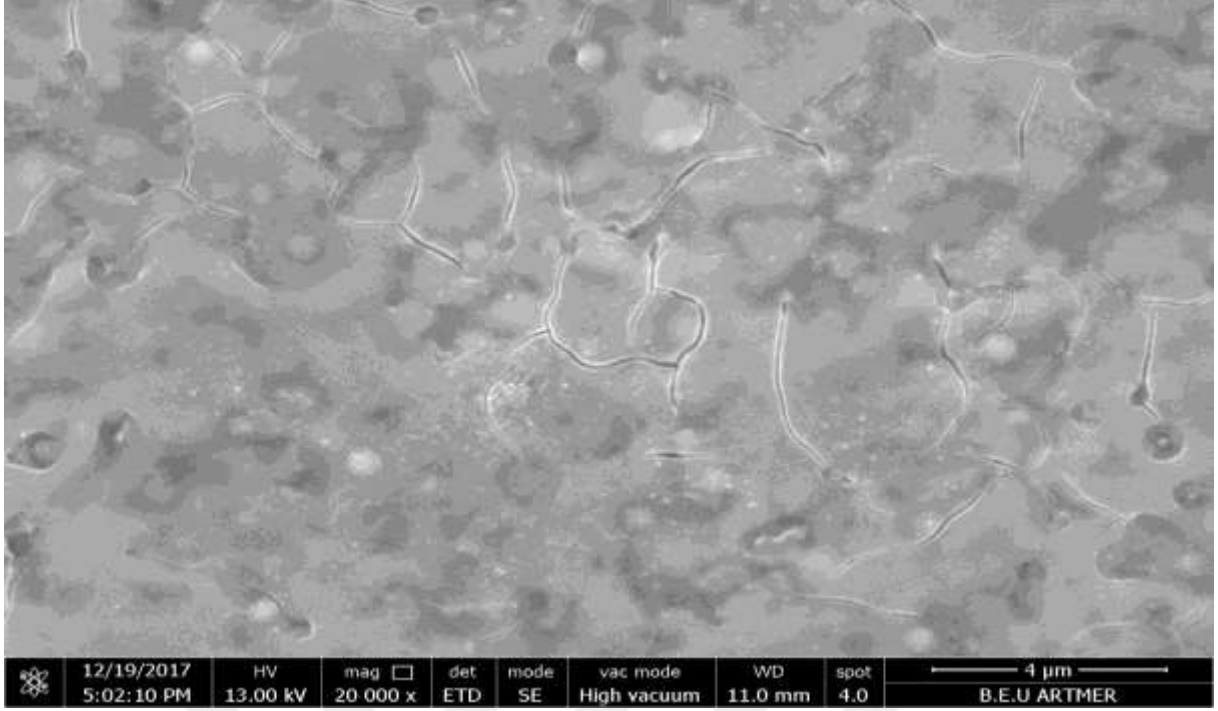


Şekil 4.14. Tavlanmış T6 filmine ait SEM fotoğrafları

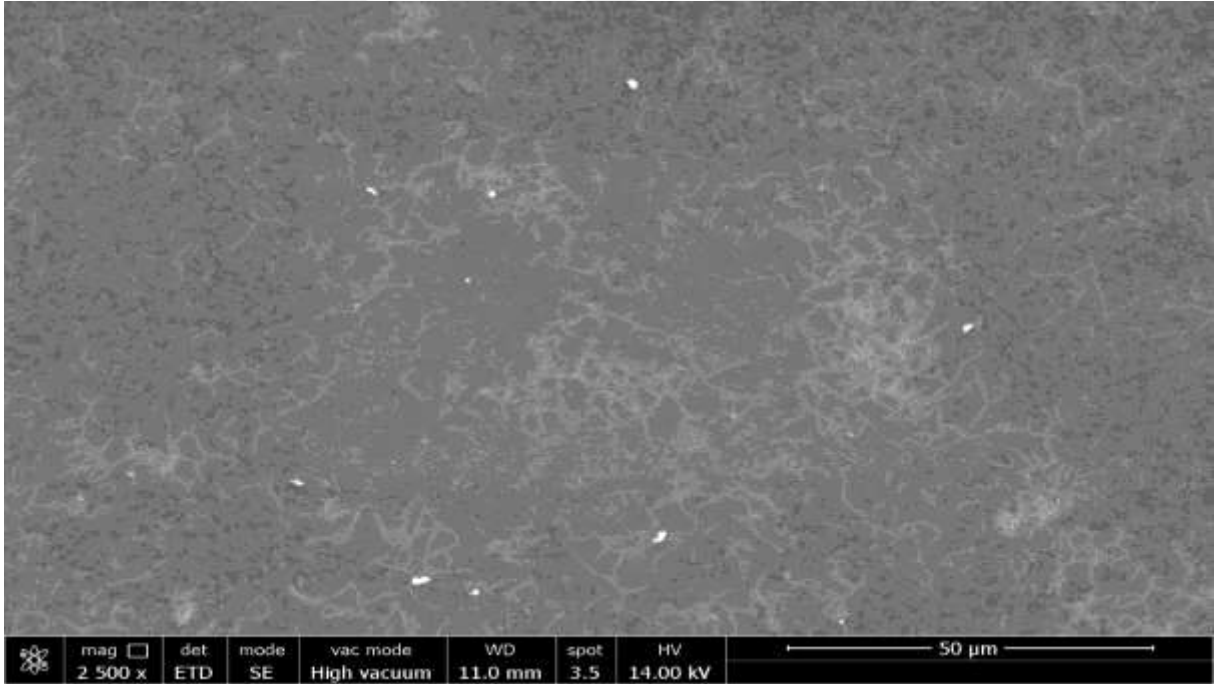
Şekil 4.15 ve 4.16 sırasıyla tavlanmamış ve tavlanmış T7 filmine ait SEM fotoğraflarını göstermektedir. Bu filmin yüzeyi diğer filmlerden daha pürüzsüz olarak göze çarpmaktadır. Film tavlandıktan sonra yüzeyde çatlakların arttığı gözlenmektedir. Bu film 20 dakikalık bir elektrobiriktirme sonucu elde edilmişti. Bu film sayesinde, birikmenin ilk aşamalarında yüzey görüntüsü ve kompozisyonu hakkında bilgi edinme imkânı sağlanmış oldu.



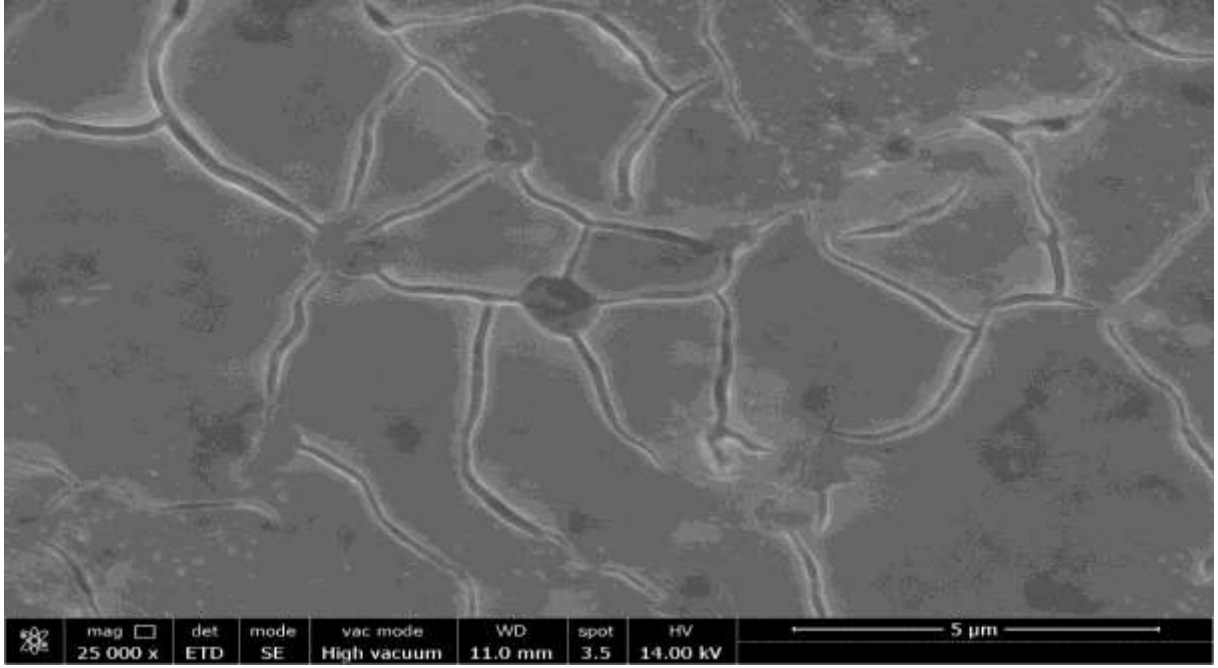
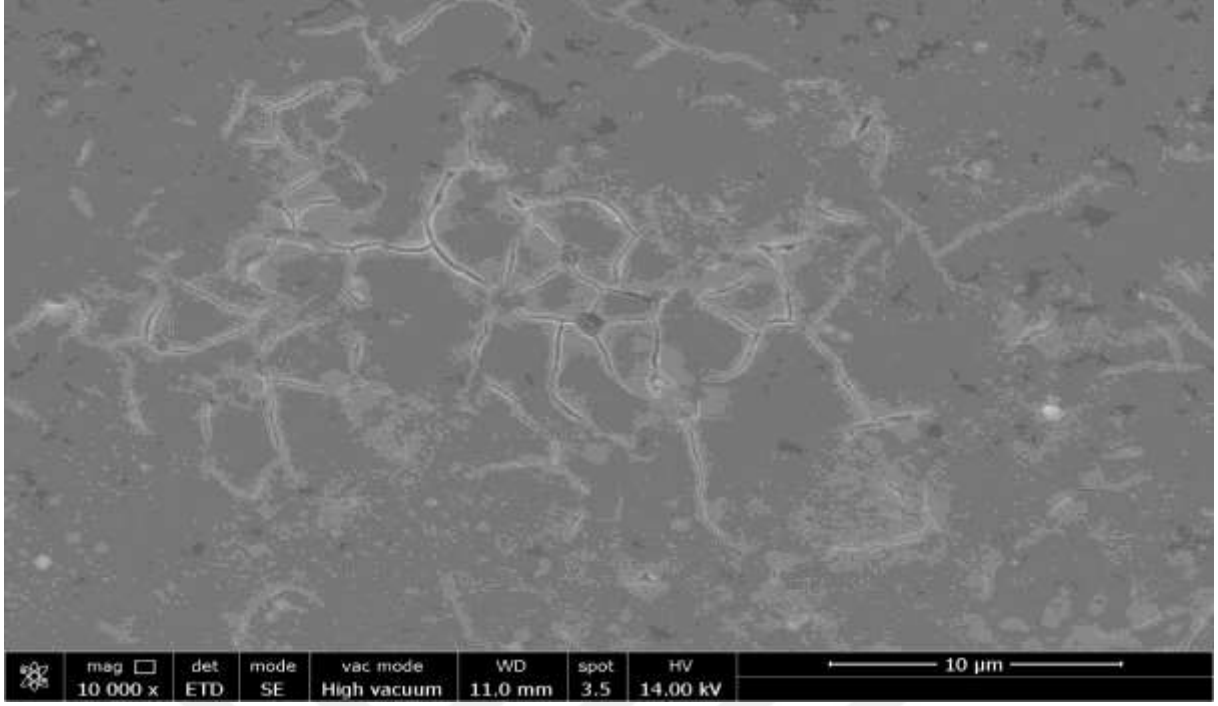
Şekil 4.15. Tavlanmamış T7 filmine ait SEM fotoğrafları



Şekil 4.15 (devam ediyor)



Şekil 4.16. Tavlanmış T7 filmine ait SEM fotoğrafları

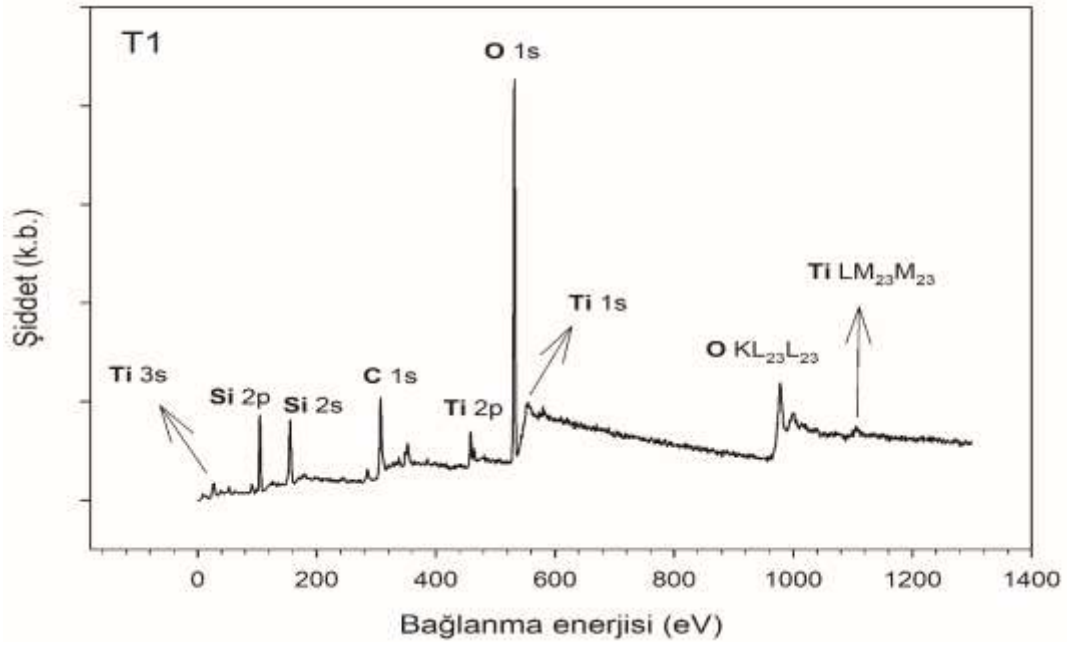


Şekil 4.16. (devam ediyor)

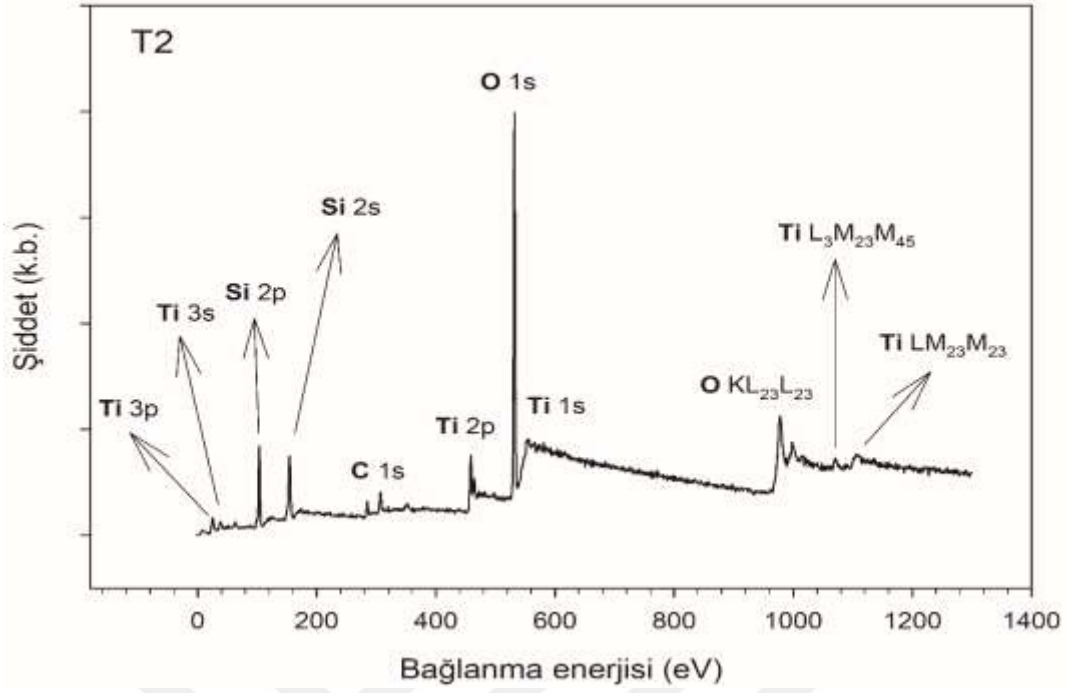
4.2. XPS VERİLERİ

XPS analizleri film yüzeylerinin kimyasal bileşenlerinin ve filmlerde mevcut elementlerin yükseltgenme durumlarının tespiti için gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17-23 'da gösterilen grafikler sırasıyla T1, T2, T3, T4, T5, T6 ve T7 filmlerine ait genel tarama XPS

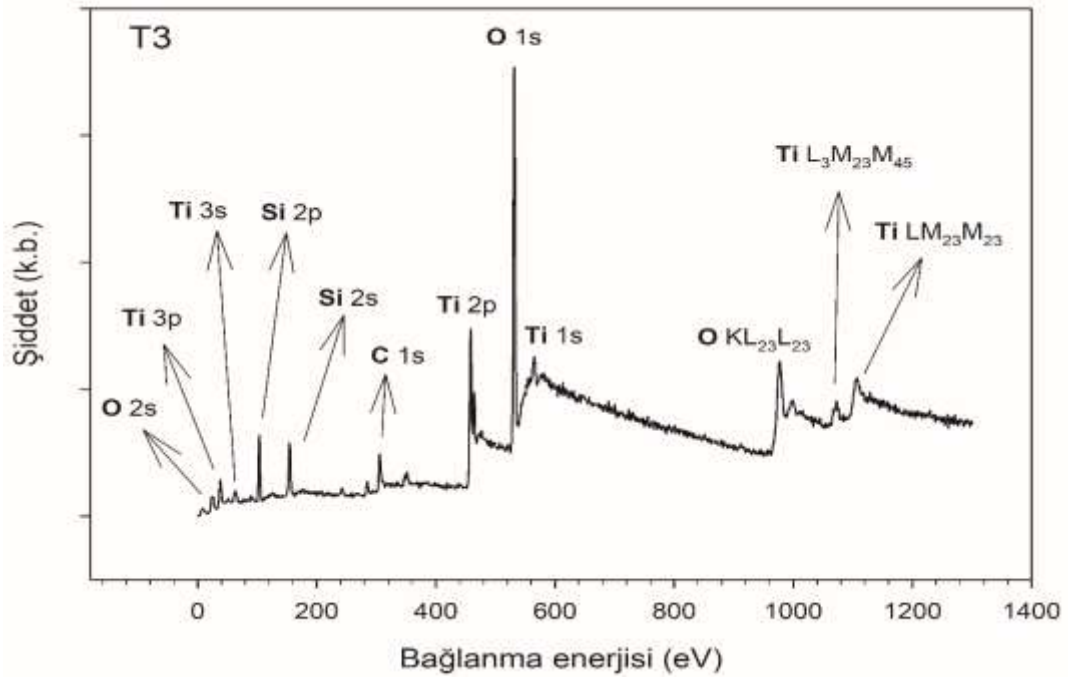
spektrumlarını göstermektedir. XPS spektrumları elde edilen filmlerin, oksijen, titanyum ve karbon bileşenlerinden oluştuğunu göstermektedir. Her bir film için bu elementlerin atomik oranları Çizelge 4.1’de verilmişti. Bu Çizelge bize filmlerin birikme potansiyeli, birikme süresi ve çözeltiye eklenen titanyum(IV) izopropoksit konsantrasyonu ile filmlerin kompozisyonları arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Film yüzeylerinde mevcut elementlerin bağ durumlarını incelemek için her bir filmin Ti, C ve O için yüksek çözünürlüklü XPS taramaları gerçekleştirilmiştir. Bu detaylı taramalar sonucu elde edilen pik konumları her bir film için Çizelge 4.2’de verilmiştir.



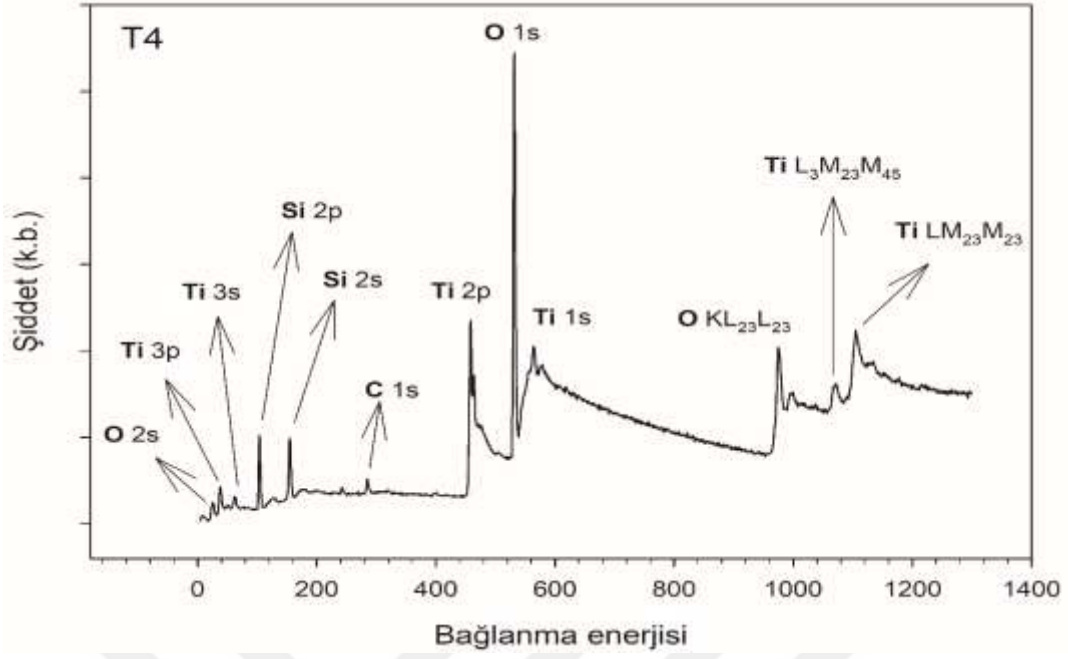
Şekil 4.17. T1 filmine ait genel tarama XPS spektrumu



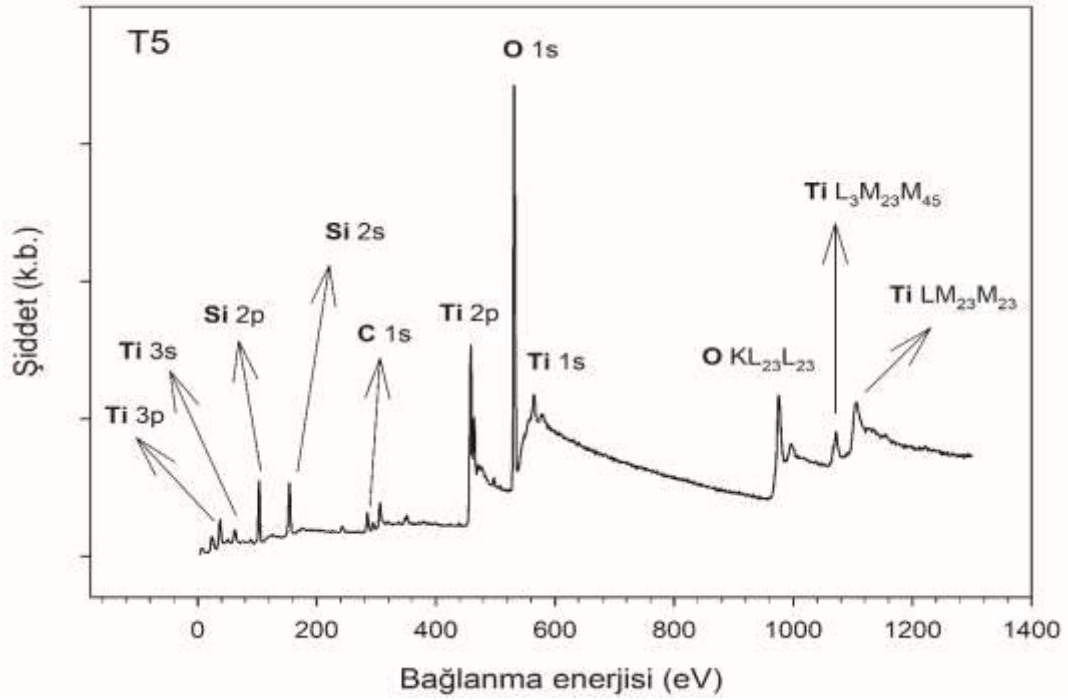
Şekil 4.18. T2 filmine ait genel tarama XPS spektrumu



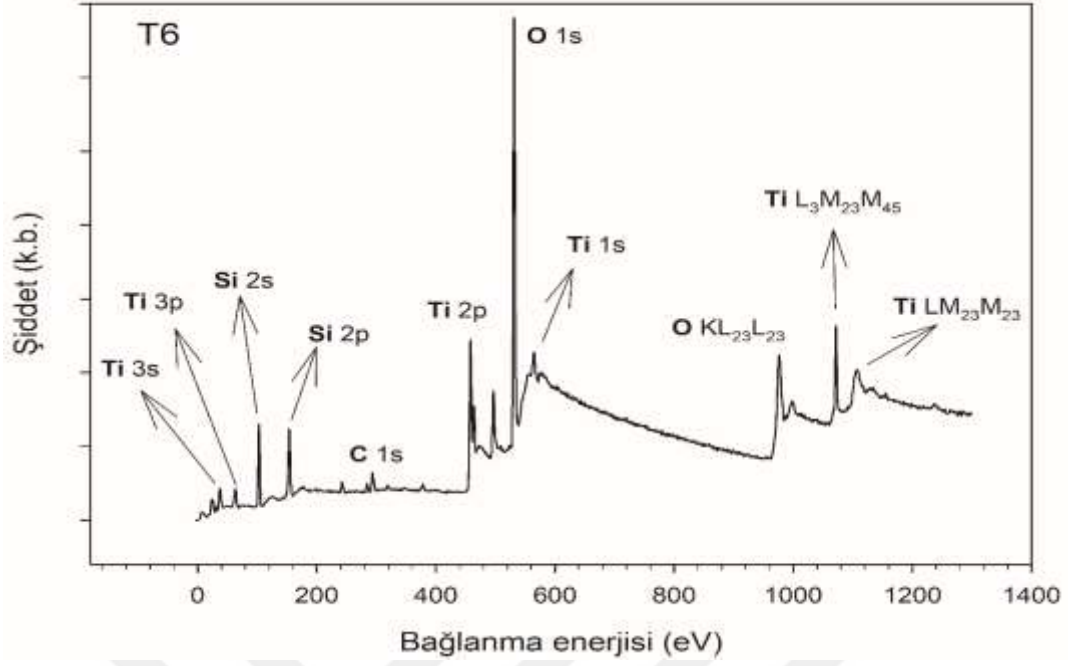
Şekil 4.19. T3 filmine ait genel tarama XPS spektrumu



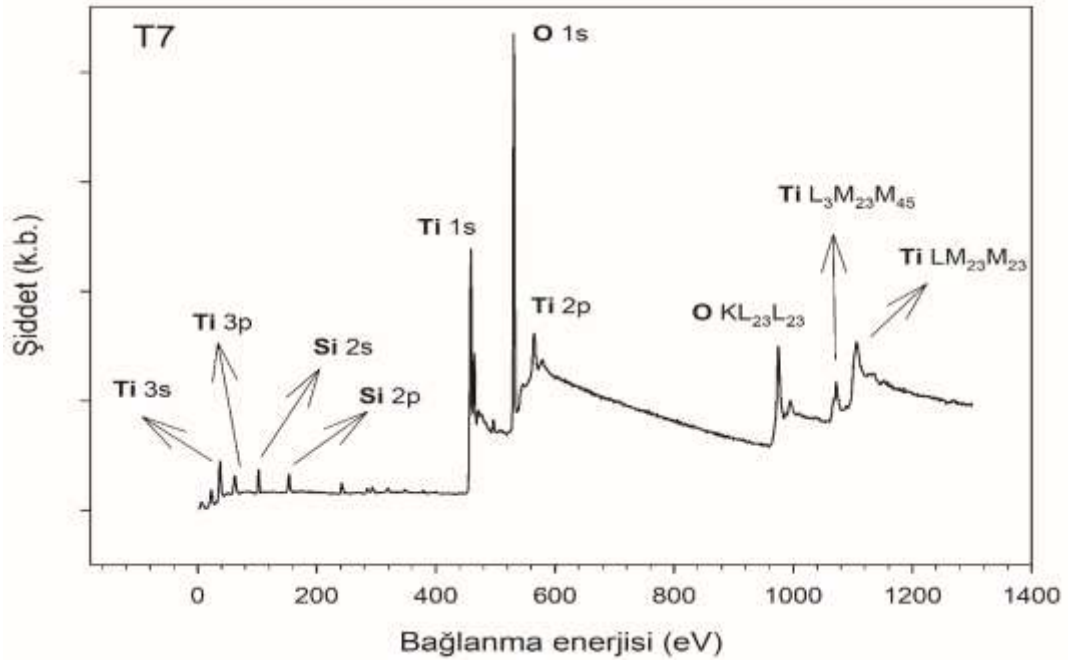
Şekil 4.20. T4 filmine ait genel tarama XPS spektrumu



Şekil 4.21. T5 filmine ait genel tarama XPS spektrumu



Şekil 4.22. T6 filmine ait genel tarama XPS spektrumu



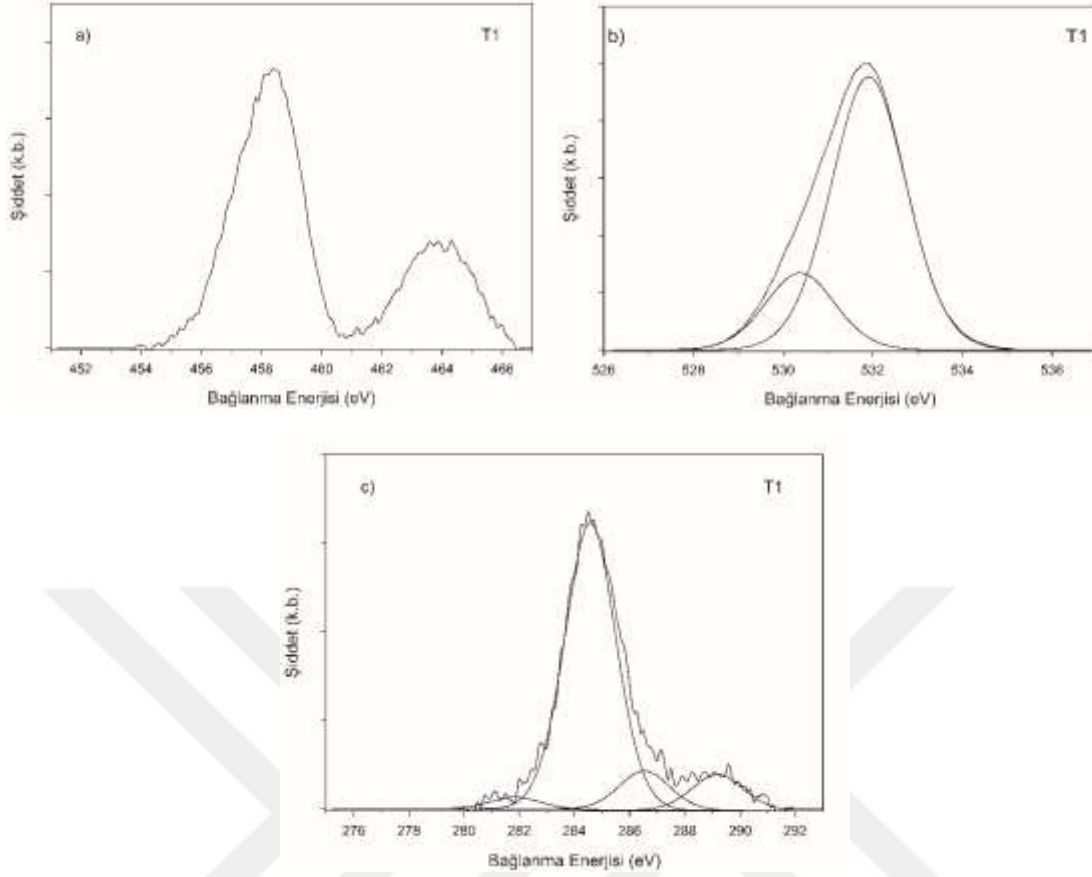
Şekil 4.23. T7 filmine ait genel tarama XPS spektrumu

Çizelge 4.1. XPS Ti2p, O1s ve C1s pik konumları

Kod	Volt.	Konst.	Ti2p piki				O 1s			C 1s			
			2p _{3/2}		2p _{1/2}		Ti-O	Hydroxyl grup	Karboksil	O-Ti-C	C-C	C-OR(H)	C-OOR(H)
			Ti+3	Ti+4	Ti+3	Ti+4							
T1	180	50 µl		458,3		464,0	530,4	532,0		281,9	284,5	286,5	289,2
T2	180	200 µl		458,6		464,2	530,5	532,0		283,0	284,6	286,2	289,0
T3	180	400 µl	457,5	458,9		464,36	530,7	532,3		282,4	284,6	286,3	289,1
T4	180	800 µl	457,2	458,84	461,41	464,3	530,4	532,3	534,9	282,6	284,8	286,0	289,2
T5	240	400 µl	457,5	459,1	462,6	464,6	530,8	532,6		282,9	284,9	286,0	286,6
T6	240	800 µl	457,7	459,4	463,7	465,1	531,2	532,8		283,7	285,1	286,7	289,5
T7	240	800 µl	457,4	459,1	463,1	464,8	530,6	531,6		282,5	284,7	286,3	289,5

Şekil 4.24a,b ve c T1 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumlarını göstermektedir. O 1s ve C 1s spektrumları filtreleme işlemine tabi tutulmuş elde edilen pikler yine Şekil 4.24,b ve c’de gösterilmiştir. Şekil 4.24a’da 458,3 ve 464,0 eV’da konumlanan pikler sırasıyla Ti 2p_{1/2} ve Ti 2p_{3/2} ‘ye karşılık gelmektedir. İki pik arasındaki 5,7 eV’luk fark Ti⁺⁴ yükseltgenme durumuna karşılık gelmektedir (Bharti et al. 2016, Chen et al. 2017, Nezar et al. 2017). Bu pikler simetrik olduğundan Ti elementinin kimyasal durumunun yüzeyde sadece Ti⁺⁴ olduğu söylenebilir (Peng et al. 2016, Ennaceri et al. 2017). Ti-C’ye karşılık gelen ve 455,3 eV civarında gözlenen karakteristik pik gözlenmediğinden, TiC fazının oluşmadığı söylenebilir (Lin et al. 2013). Şekil 4.24a’daki piklerin konumları yaklaşık 0,2 eV kadar daha düşük bir bağlanma enerjisi değerine kaymıştır. Standart Bağlanma Enerjisinden daha düşük Bağlanma Enerjisi değerine olan bu kayma titanyumun daha düşük yükseltgenme durumuna işaret eder. Karbon katkılama oksijen boşlukları ve/veya Ti⁺³ kusurlarının oluşumuna sebep olur ki bu da Ti 2p pikinde daha düşük bağlanma enerjisine neden olur (Lin et al. 2013). Bu sebeple daha küçük değerlere kayma; TiO₂ kristal örgüsüne karbon katkılamanın gerçekleşip gerçekleşmediğinin tespiti için de kullanılabilir. Ti 2p spektrumundaki kayma karbon atomlarının TiO₂ matrisinde ara yer atomu olarak yerleştiğine işaret eder. (Lin et al. 2013, Bharti et al. 2016). C1s spektrumunda da bununla ilgili kanıtlar bulunmuştur ve aşağıda buna değinilecektir. Şekil 4.24b T1 filmine ait yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum filtreleme işlemine tabi tutulmuş ve 530,4 eV ile 532,0 eV’da iki pik elde edilmiştir. Bu pikler sırasıyla TiO₂’deki Ti-O bandına ve hidroksil gruplarına (OH grupları) karşılık gelmektedir (Ennaceri et al. 2017, Nezar et al. 2017, Bharti et al. 2016) Burada pik şiddetlerinden Hidroksil miktarının daha fazla olduğu gözlenmektedir. Zaten XPS spektrumunda gerek karbon miktarı gerekse oksijen miktarı titanyum miktarından fazla bulunduğundan bu sonuç normaldir (Bkz Çizelge 3.1). Diğer taraftan Ti-O pikinin daha

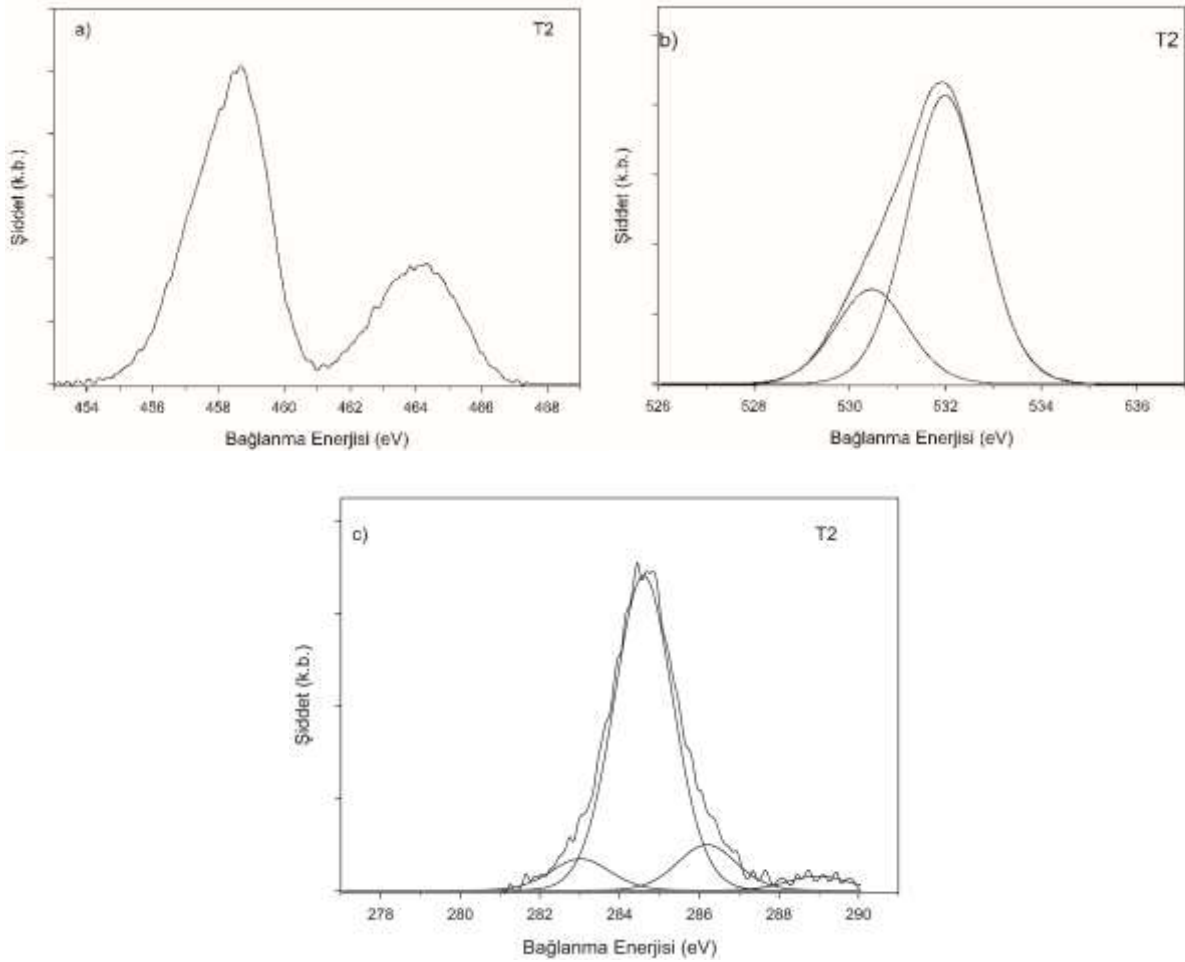
yüksek değerlere kayması ara yer karbon katkısına atfedilir. TiO_2 matrisindeki ara yer karbon O 1s bağlanma enerjisini de etkilemiştir. Şekil 4.24c’de C 1s spektrumuna filtreleme uygulanmış ve 281,9; 284,5; 286,5 ve 289,2 eV’da görülen 4 pik elde edilmiştir. Bu pikler çeşitli karbon türlerine atfedilmektedir. Buna göre 281,9 eV’daki pik TiO_2 örgüsünde oksijenin yerini alan O-Ti-C bağı oluşturan karbona atfedilmektedir (Huang et al. 2008, He et al. 2013, Sullivan et al. 2014). Yani karbon atomları TiO_2 örgüsünde oksijenin yerine alarak O-Ti-C bağı yapacak şekilde katılanmıştır. 284,5 eV’daki pik C-C bağına (elementel karbon), 286,5 ve 289,2’deki pikler de C-OR(H) ve C-OOR(H) bağlarına karşılık gelmektedir (Park et al. 2009, Basman et al. 2018, Yan et al. 2004, Yu and Zhang 2009, Ma et al. 2017). Her ne kadar bazı kaynaklar 284,5 eV civarındaki piki safsızlık olarak gelen karbona atfetseler de, bizim çalışmamızda bu durumun söz konusu olmadığı düşünülmektedir. Çünkü aynı gerilimde sadece metanolün elektroliz edildiği durumda, metanol kaynaklı karbon; altlık üzerine birikerek film oluşturmaktadır (Basman et al. 2015). Ayrıca görüldüğü üzere pik şiddetli ve keskindir. Bu sebeple, 284,5 eV’da görülen pik, ara yer karbona atfedilmektedir (Ma et al. 2017). Çizelge 3.1’den en az titanyum içeriğine sahip filmin T1 olduğu görülmektedir. En düşük titanyum(IV) isopropoksit konsantrasyonunda hazırlanan bu filmde karbon miktarı titanyum miktarının yaklaşık üç katıdır. Bu filmde gerek elementel karbon (C-C) gerekse karbonat türleri TiO_2 ’ye kıyasla fazladır. Yani bu filmde her ne kadar TiO_2 örgüsü içinde yer alan karbon atomu bulunsun da asıl matrisin karbondan oluştuğu düşünülmektedir. Dolayısıyla TiO_2 katkılı elmas benzeri film olarak da değerlendirilebilir.



Şekil 4.24. a,b ve c T1 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları

Şekil 4.25a,b ve c T2 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumlarını göstermektedir. O 1s ve C 1s spektrumları filtreleme işlemine tabi tutulmuş elde edilen pikler yine Şekil 4.25b ve c’de gösterilmiştir. Şekil 4.25a’da 458,6 ve 464,2 ‘da ki pikler sırasıyla Ti 2p_{1/2} ve Ti 2p_{3/2} ‘ye karşılık gelmektedir. Bu pikler simetrik olduğundan, filmin yüzeyinde Ti⁺³ durumunun olmadığı anlaşılmaktadır. İki pik arasındaki 5,6 eV’luk fark Ti⁺⁴ yükseltgenme durumuna karşılık gelmektedir (Bharti et al. 2016, Chen et al. 2017, Nezar et al. 2017). Ti-C’ye karşılık gelen ve 455,3 eV civarında gözlenen karakteristik pik gözlenmediğinden, TiC fazının oluşmadığı söylenebilir (Lin et al. 2013). Bu film için elde edilen spektrum bilgilerinden, titanyumun yükseltgenme durumunun Ti⁺⁴ olduğu, Ti-C fazının oluşmadığı söylenebilir. Şekil 4.25b T2 filmine ait yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum filtreleme işlemine tabi tutulmuş ve 530,5 eV ile 532,0 eV’da iki pik elde edilmiştir. Bu pikler sırasıyla TiO₂’deki oksijene ve hidroksil gruplarına karşılık gelmektedir (Ennaceri et al. 2017, Nezar et al. 2017, Bharti et al. 2016). Burada pik şiddetlerinden Hidroksil miktarının daha fazla olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç Çizelge 3.1’de verilen oranlar ile uyum içindedir. Şekil 4.25c’de C 1s spektrumuna filtreleme

uygulanmış ve 283,0; 284,6; 286,2 ve 289,0 eV’da görülen 4 pik elde edilmiştir. Bu pikler çeşitli karbon türlerine atfedilmektedir. Buna göre 283 eV’daki pik TiO₂ örgüsünde oksijenin yerini alan O-Ti-C bağı oluşturan karbona atfedilmektedir (Huang et al. 2008, Sullivan et al. 2014, He et al. 2013) . 284,6 eV’daki pik C-C bağına (elementel karbon), 286,2 ve 289,0 eV’daki pikler de C-OR(H) ve C-OOR(H) bağlarına karşılık gelmektedir (Park et al. 2009, Basman et al. 2018, Yan et al. 2004, Yu and Zhang 2009, Ma et al. 2017). Yine 284,6 eV civarındaki pik şiddetli ve keskindir. Bu sebeple, 284,5 eV’da görülen pik, TiO’deki ara yer karbona atfedilmektedir (Ma et al. 2017). Böylelikle bu filmde, karbon hem TiO₂ örgüsünde O-Ti-C bağı yaparak, hem de TiO₂ matrisinde ara yer olarak bulunmaktadır.



Şekil 4.25. a,b ve c T2 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları

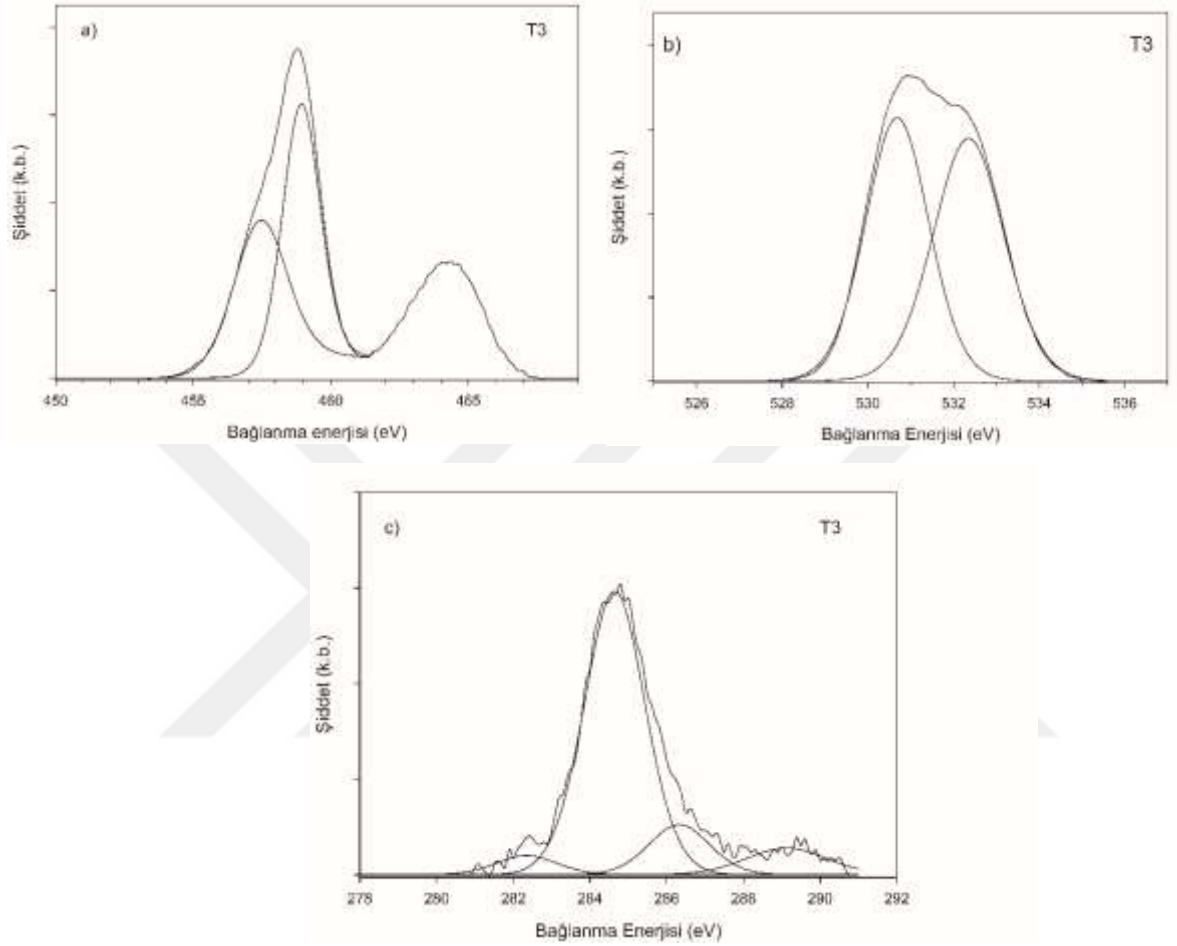
Şekil 4.26a,b ve c T3 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumlarını göstermektedir. Bu üç spektrum filtreleme işlemine tabi tutulmuş elde edilen pikler yine Şekil 4.26a,b ve c’de gösterilmiştir. Şekil 4.26 a’da 458,8 ve 464,3 eV’da konumlanan pikler

sırasıyla Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} 'ye karşılık gelmektedir. Öte yandan, Ti2p_{3/2} ve Ti2p_{1/2} piklerinin simetrik olmadığı görülmektedir. Filtreleme sonucu elde edilen pikler yine Şekil 4.26a'da gösterilmektedir. Ti2p_{3/2} piki 457,5 eV ve 458,9 eV'da yer alan iki pike ayrılmış ve bu iki pik sırasıyla Ti⁺³ ve Ti⁺⁴'e (TiO₂) karşılık gelmektedir. Böylelikle Ti elementinin Ti⁺³ ve Ti⁺⁴ halinde bulunduğu anlaşılmaktadır (Bharti et al. 2016, Chen et al. 2017, Nezar et al. 2017). Ti2p_{1/2} piki de 462,6 ve 464 eV'da yer alan iki pike ayrılmıştır. Yine bu iki pik sırasıyla Ti⁺³ ve Ti⁺⁴'e (TiO₂) karşılık gelmektedir. Ti-C'ye ait olan ve 455,3 eV'da gözlenen karakteristik pik gözlenmediğinden, bu filmde de TiC fazının oluşmadığı anlaşılmaktadır (Lin et al. 2013). Şekil 4.26a'daki piklerin konumları yaklaşık 0,3 eV kadar daha yüksek bir bağlanma enerjisi değerine kaymıştır. Standart Bağlanma Enerjisinden daha yüksek Bağlanma Enerjisi değerine olan bu kayma titanyumun ile karbon arasındaki güçlü etkileşime işaret etmektedir. Bu durum TiO₂ örgüsünün bozulduğunu ortaya koyar (Shao et al. 2017, Warkhade et al. 2017). Ti 2p pikinin daha yüksek bağlanma enerjisi değerlerine kayması TiO₂ örgüsündeki meydana gelen boşluklara da atfedilir. Karbon atomları C⁻⁴ halinde TiO₂ örgüsüne O⁻²'nin yerini alarak katkılındığında, yük dengesinin sağlanması için, eş zamanlı olarak, oksijen boşlukları meydana gelecektir. Sonuç olarak oksijen ve titanyum atomları etrafında elektron yoğunluğu azalacak ve dolayısıyla Ti 2p ve O 1s için bağlanma enerjisinin artmasına yol açacaktır (Wu et al. 2013). Dolayısıyla her ikisinde de benzer kayma beklenir. Hali hazırda bu oksijen boşluklarının kanıtı olan Ti⁺³ yükseltgenme durumu Ti 2p spektrumunda gözlenmiştir.

Şekil 4.26b T3 filmine ait yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum filtreleme işlemine tabi tutulmuş ve 530,7 eV ile 532,3 eV'da iki pik elde edilmiştir. Bu pikler sırasıyla Ti-O bandına ve hidroksil gruplarına karşılık gelmektedir (Ennaceri et al. 2017, Nezar et al. 2017, Bharti et al. 2016). Burada pik şiddetlerinden Hidroksil miktarının T1 ve T2 filmlerine göre daha az olduğu görülmektedir. Zaten bu filmin XPS analizinden diğer filmlere göre daha çok titanyum içerdiği bulunmuştu (Bkz Çizelge 1). Diğer taraftan, Ti-O piki, Ti 2p için açıklanan benzer sebepten dolayı daha yüksek değerlere kayma göstermiştir.

Şekil 4.26c'de C 1s spektrumuna filtreleme uygulanmış ve 282,4; 284,6; 286,3 ve 289,1 eV'da görülen 4 pik elde edilmiştir. Bu pikler çeşitli karbon türlerine atfedilmektedir. Buna göre 282,4 eV'daki pik TiO₂ örgüsünde oksijenin yerini alan O-Ti-C bağı oluşturan karbona atfedilmektedir (Huang et al. 2008, He et al. 2013, Sullivan et al. 2014). 284,6 eV'daki pik TiO₂ matrisi arasında yer alan elementel karbona (C-C), 286,3 ve 289,1'deki piklerde C-OR(H) ve C-OOR(H) bağlarına karşılık gelmektedir (Yiseul Park 2009, Basman et al. 2018,

Yan et al. 2004, Yu and Zhang 2009, Ma et al. 2017). Bu sonuçlar karbonun hem TiO_2 örgüsünde O-Ti-C bağı yaparak, hem de TiO_2 atomları arasında ara yer olarak katkılındığını ortaya koymaktadır.



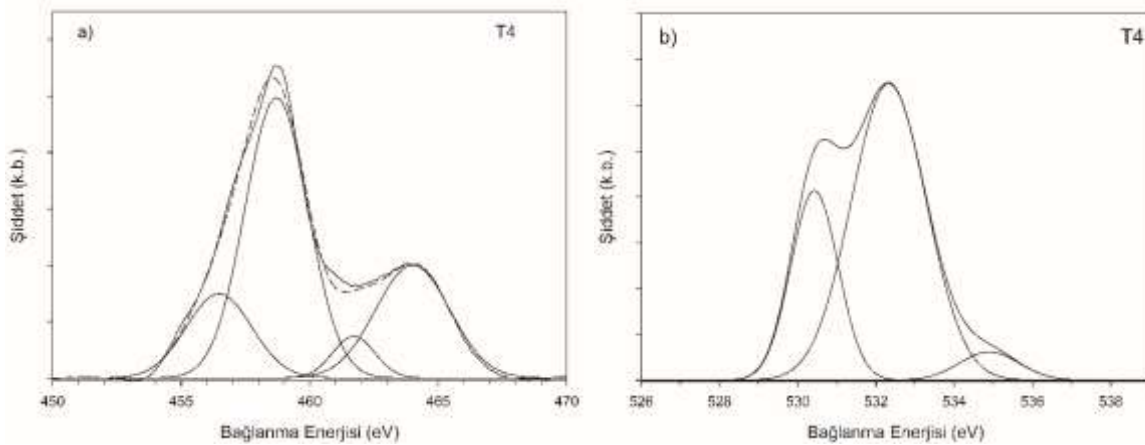
Şekil 4.26. a,b ve c T3 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları

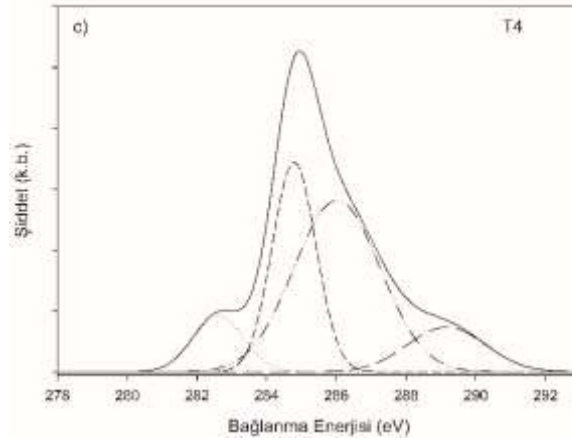
Şekil 4.27a, b ve c T4 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlar filtreleme işlemine tabi tutulmuş elde edilen pikler yine Şekil 4.27a, b ve c’de gösterilmiştir. Şekil 4.27a’da 458,0 ve 464,0 eV civarında konumlanan pikler Ti $2p_{3/2}$ ve Ti $2p_{1/2}$ ‘ye karşılık gelmektedir. Ancak bu pikler simetrik değildir. Bu piklerin filtrelenmesi sonucu, Ti^{+3} (457,16 ve 461,41 eV) ve Ti^{+4} (458,84 ve 464,3 eV) yükseltgenme durumuna karşılık gelen pikler elde edilmiştir. Bu durum T4 filminin yükseltgenme durumunun Ti^{+3} ve Ti^{+4} olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Ti 2p sepkrumunda Ti-C’ye ait olan ve 455,3 eV’da gözlenen karakteristik pik gözlenmediğinden, TiC fazının oluşmadığı söylenebilir (Lin et al. 2013). Bu filmdeki Ti 2p spektrumu, T3 filmindeki gibi daha yüksek değerlere kaymıştır. Ti 2p pikinin daha yüksek bağlanma enerjisi değerlerine kayması TiO_2

örgüsündeki meydana gelen boşluklardan kaynaklanır (Wu et al. 2013). Oksijen boşluklarının kanıtı olan Ti^{+3} yükseltgenme durumu Ti 2p spektrumunda gözlenmiştir.

Şekil 4.27b T4 filmine ait yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum filtreleme işlemine tabi tutulmuş, 530,4; 532,3 ve 534,9 eV’da üç pik elde edilmiştir. 530,4; 532,3 eV’da gözlenen pikler sırasıyla TiO_2 ’deki Ti-O bandına ve hidroksil gruplarına (OH grupları) atfedilmiştir (Ennaceri et al. 2017, Nezar et al. 2017, Bharti et al. 2016). Daha yüksek bağlanma enerjisinde gözlenen (534,9 eV) pik ise karboksil gruplarına ya da kimyasal olarak bağlanan oksijen karşılık gelmektedir (Patrocínio et al. 2008, Xia et al. 2006). Pik şiddetleri hidroksil gruplarının bu filmde daha fazla olduğuna işaret eder. Diğer taraftan, Ti-O piki, Ti 2p için açıklanan benzer sebepten dolayı daha yüksek değerlere kayma göstermiştir.

Şekil 4.27c’de C 1s spektrumuna filtreleme uygulanmış ve 282,6; 284,8; 286,0 ve 289,2 eV’da görülen 4 pik elde edilmiştir. Bu pikler çeşitli karbon türlerine atfedilmektedir. Buna göre 282,6 eV’daki pik TiO_2 örgüsünde oksijenin yerini alan O-Ti-C bağı oluşturan karbona atfedilmektedir (Huang et al. 2008, He et al. 2013, Sullivan et al. 2014). 284,8 eV’daki pik TiO_2 matrisi arasında yer alan elementel karbona (C-C), 286,0 ve 289,2’deki piklerde C-OR(H) ve C-OOR(H) bağlarına karşılık gelmektedir (Park et al. 2009, Basman et al. 2018, Yan et al. 2004, Yu and Zhang 2009, Ma et al. 2017). Bu spektrumlardan, karbonun T4 filminde hem TiO_2 örgüsünde O-Ti-C bağı yaparak, hem de TiO_2 atomları arasında ara yer olarak katkılандığı anlaşılmaktadır.





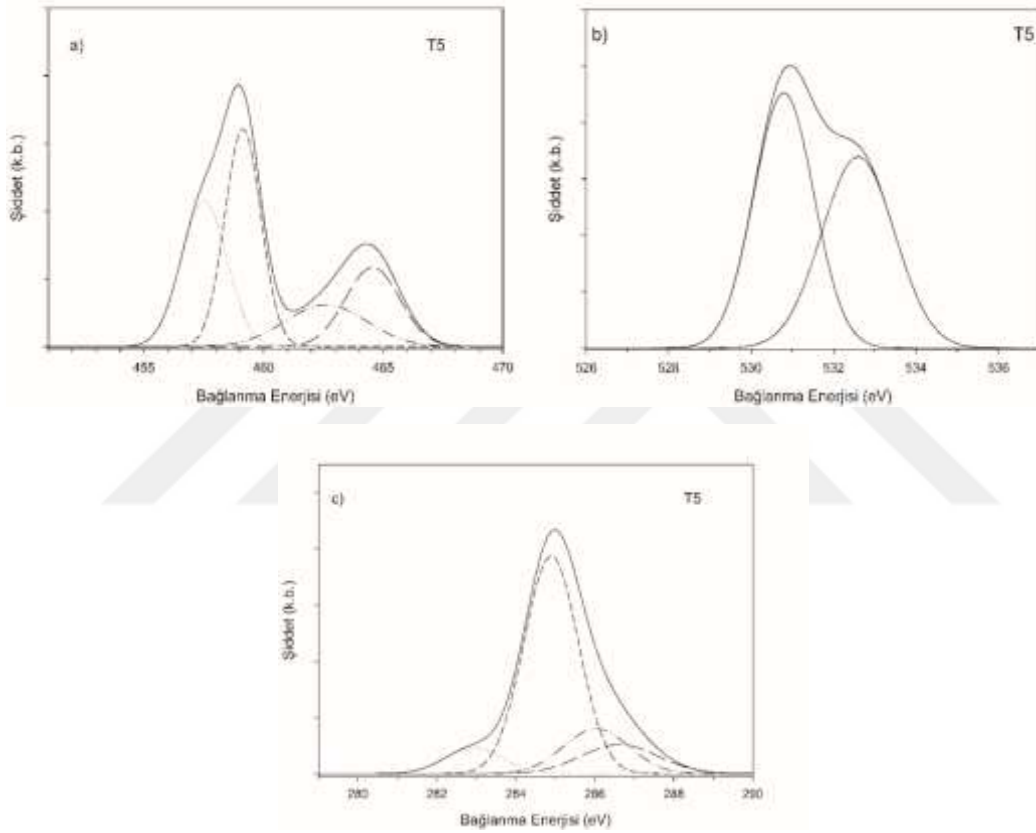
Şekil 4.27. a, b ve c T4 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları

Şekil 4.28a, b ve c T5 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlar filtreleme işlemine tabi tutulmuş elde edilen pikler yine Şekil 4.28a, b ve c’de gösterilmiştir. Şekil 4.28a’da 458,0 ve 464,0 eV civarında konumlanan pikler sırasıyla Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} ‘ye karşılık gelmektedir. Ancak bu pikler simetrik değildir. Bu piklerin filtrelenmesi sonucu, Ti⁺³ (457,5 ve 462,6 eV) ve Ti⁺⁴ (459,1 ve 464,6 eV) yükseltgenme durumuna karşılık gelen pikler elde edilmiştir. Bu pikler T5 filminin yükseltgenme durumunun T⁺³ ve Ti⁺⁴ olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Ti 2p spektrumunda Ti-C’ye ait olan ve 455,3 eV’da gözlenen karakteristik pik gözlenmediğinden, TiC fazının oluşmadığı anlaşılmaktadır (Lin et al. 2013). Şekil 4.28a’daki piklerin konumları yaklaşık 0,6 eV kadar daha yüksek bir bağlanma enerjisi değerine kaymıştır. Ti 2p pikinin daha yüksek bağlanma enerjisi değerlerine kayması TiO₂ örgüsündeki meydana gelen boşluklardan kaynaklanır (Wu et al. 2013). Oksijen boşluklarının kanıtı olan Ti⁺³ yükseltgenme durumu Ti 2p spektrumunda gözlenmiştir.

Şekil 4.28b T5 filmine ait yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumunu göstermektedir. Filtreleme işlemi sonucu, 530,8 ve 532,6’eV’da iki pik elde edilmiştir. 530,8 ve 532,6 eV’da gözlenen pikler sırasıyla TiO₂’deki Ti-O bandına ve hidroksil gruplarına (OH grupları) atfedilmiştir (Ennaceri et al. 2017, Nezar et al. 2017, Bharti et al. 2016). Ti-O pikinin daha yüksek değerlere kayması TiO₂ örgüsündeki oksijen boşluklarına atfedilmektedir (Wu et al. 2013). Buda Ti2p spektrumunda gözlenen durumla uyumludur.

Şekil 4.28 c’de C 1s spektrumuna filtreleme uygulanmış ve 282,9; 284,9; 286,0 ve 286,6 eV’da görülen 4 pik elde edilmiştir. Bu pikler çeşitli karbon türlerine atfedilmektedir. Buna

göre 282,9 eV'daki pik TiO₂ örgüsünde oksijenin yerini alan O-Ti-C bağı oluşturan karbona atfedilmektedir (Huang et al. 2008, He et al. 2013, Sullivan et al. 2014). Yani karbon atomları TiO₂ örgüsüne O-Ti-C bağı yapacak şekilde başarılı bir şekilde katılanmıştır. 284,9 eV'taki pik TiO₂ matrisi arasında yer alan elementel karbona (C-C), 286,0 ve 286,6' eV'daki piklerde C-OR(H) ve C-OOR(H) bağlarına karşılık gelmektedir (Park et al. 2009, Basman et al. 2018, Yan et al. 2004, Yu and Zhang 2009, Ma et al. 2017). Yine bu spektrumlardan, karbonun T5 filminde hem TiO₂ örgüsünde O-Ti-C bağı yaparak, hem de TiO₂ atomları arasında ara yer olarak başarılı bir şekilde katıldığı söylenebilir.

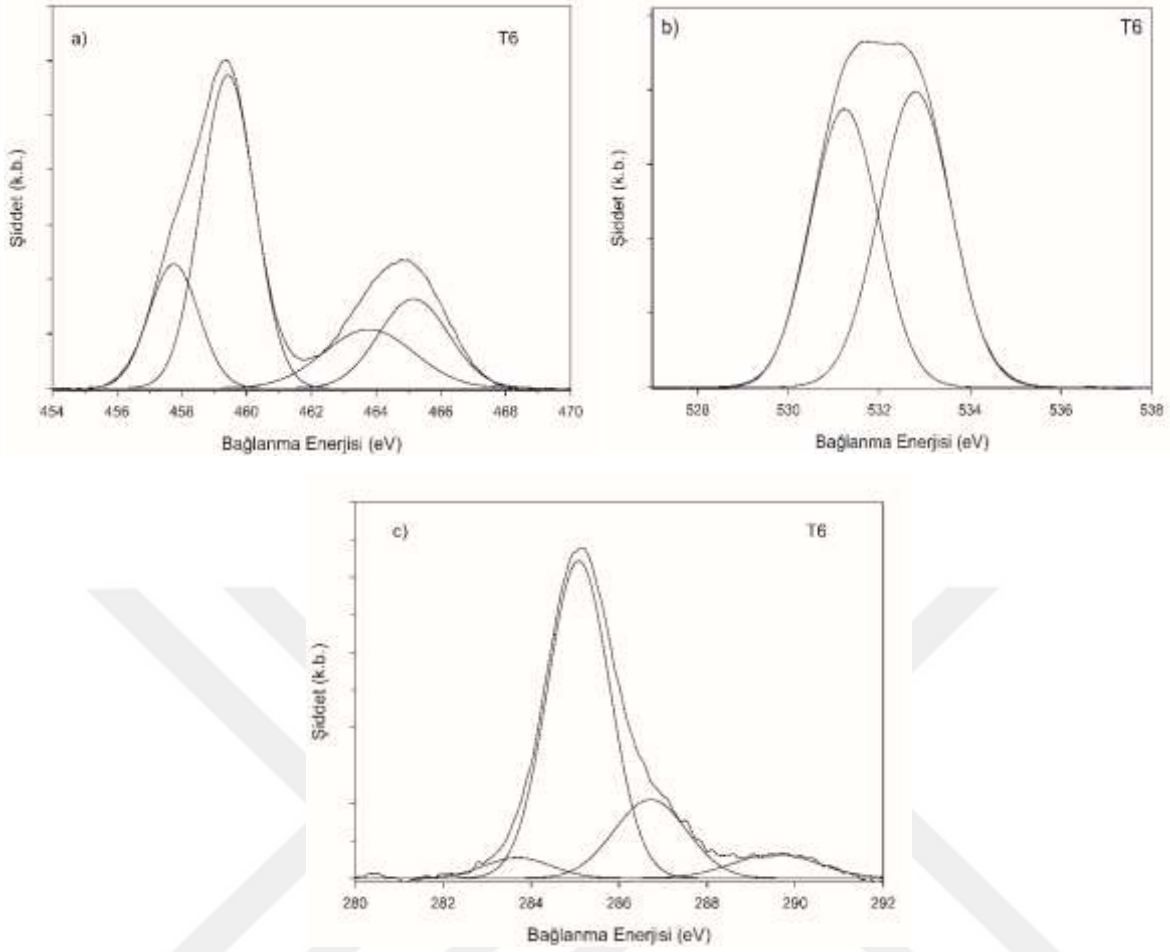


Şekil 4.28 a, b ve c T5 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları Şekil 4.29a,b ve c T6 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlar filtreleme işlemine tabi tutulmuş elde edilen pikler yine Şekil 4.29a,b ve c'de gösterilmiştir. Şekil 4.29a'da 458 ve 464 eV'da konumlanan pikler sırasıyla Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} 'ye karşılık gelmektedir. Ancak bu pikler yine simetrik değildir. Bu piklerin filtrelenmesi sonucu, Ti⁺³ (457,7 ve 463,7 eV) ve Ti⁺⁴ (459,4 ve 465,1 eV) yükseltgenme durumuna karşılık gelen pikler elde edilmiştir. Bu pikler T6 filminin yükseltgenme durumunun T⁺³ ve Ti⁺⁴ olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Ti 2p spektrumunda Ti-C'ye ait olan ve 455,3 eV'da gözlenen karakteristik pik gözlenmediğinden, TiC fazının oluşmadığı söylenebilir (Lin et al. 2013). Bu film için de söz konusu piklerin 0,9

eV kadar kayması gerçekleşmiştir. Ti 2p pikinin daha yüksek bağlanma enerjisi değerlerine kayması TiO₂ örgüsündeki meydana gelen boşluklardan kaynaklanır (Wu et al. 2013). Oksijen boşluklarının kanıtı olan Ti⁺³ yükseltgenme durumu Ti 2p spektrumunda gözlenmiştir.

Şekil 4.29b T6 filmine ait yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumunu göstermektedir. Filtreleme işlemi sonucu, 531,2 ve 532,8'da iki pik elde edilmiştir. 531,2 ve 532,8 eV'da gözlenen pikler sırasıyla TiO₂'deki Ti-O bandına ve hidroksil gruplarına (OH grupları) atfedilmiştir (Ennaceri et al. 2017, Nezar et al. 2017, Bharti et al. 2016). Ti-O pikinin daha yüksek değerlere kayması TiO₂ örgüsündeki oksijen boşluklarına atfedilmiştir (Wu et al. 2013, Shao et al. 2017).

Şekil 4.29c'de C 1s spektrumuna filtreleme uygulanmış ve 283,7; 285,1; 286,7 ve 289,5 eV'da görülen 4 pik elde edilmiştir. Bu pikler çeşitli karbon türlerine atfedilmektedir. Buna göre 283,7 eV'daki pik TiO₂ örgüsünde oksijenin yerini alan O-Ti-C bağı oluşturan karbona atfedilmektedir (Huang et al. 2008, He et al. 2013, Sullivan et al. 2014). Yani karbon atomları TiO₂ örgüsüne O-Ti-C bağı yapacak şekilde başarılı bir şekilde katılanmıştır. 285,1 eV'daki pik TiO₂ matrisi arasında yer alan elementel karbona (C-C), 286,7 ve 289,5' eV'daki piklerde C-OR(H) ve C-OOR(H) bağlarına karşılık gelmektedir (Park et al. 2009, Basman et al. 2018, Yan et al. 2004, Yu and Zhang 2009, Ma et al. 2017). Yine bu spektrumlardan, T6 filminde karbonun başarılı bir şekilde, hem TiO₂ örgüsünde O-Ti-C bağı yaparak, hem de TiO₂ atomları arasında ara yer olarak katıldığı anlaşılmaktadır.

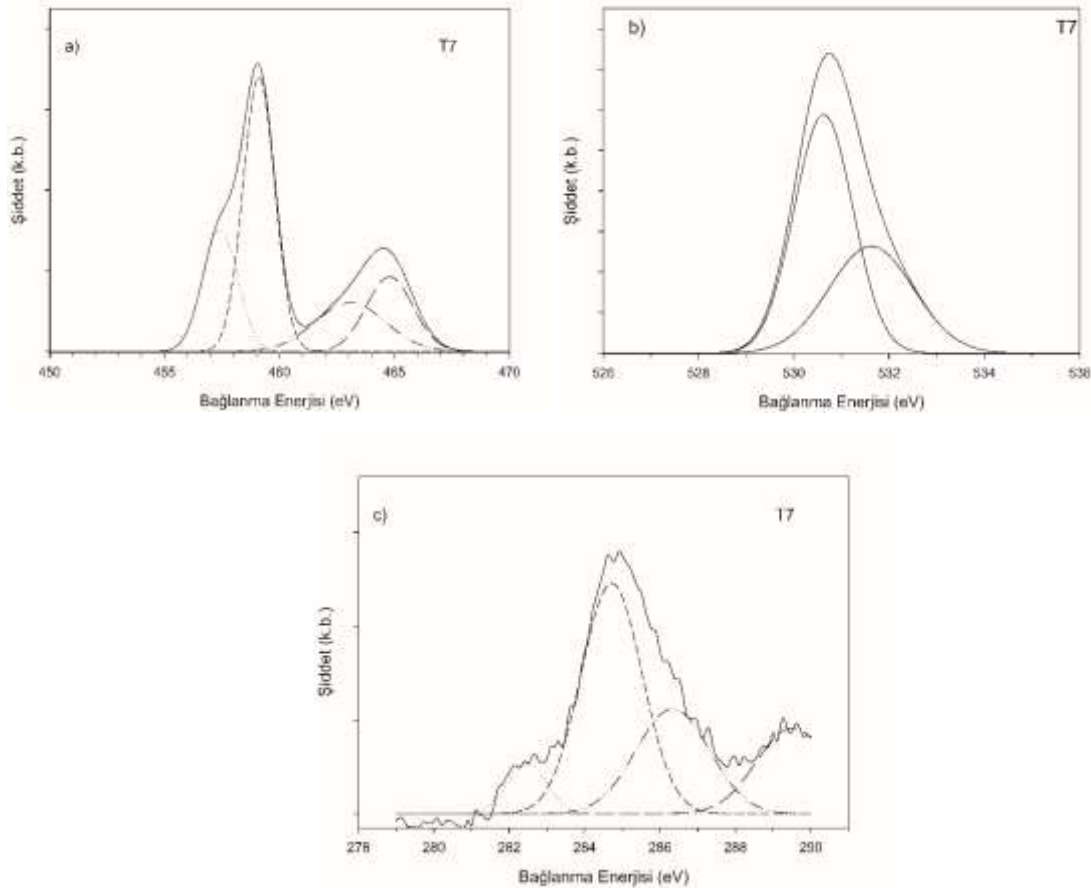


Şekil 4.29. a,b ve c T6 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları

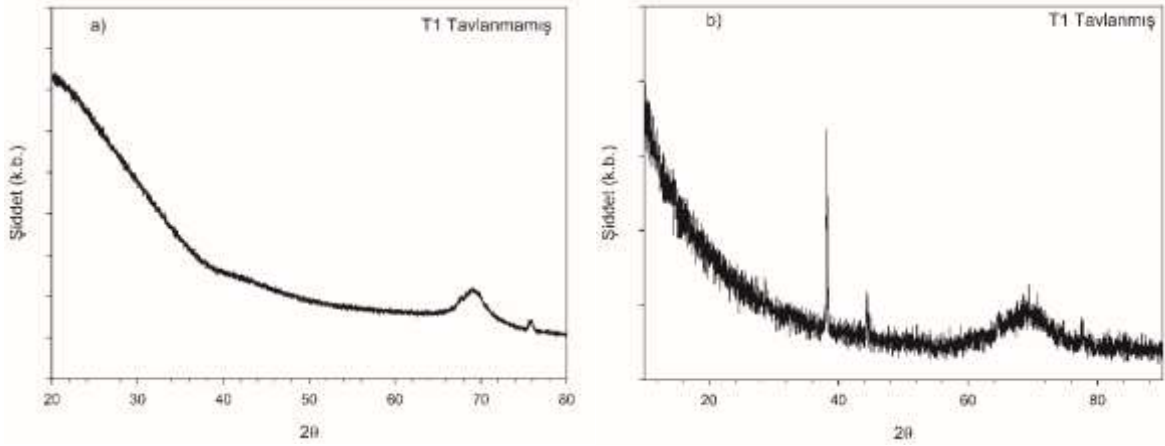
Şekil 4.30a,b ve c T7 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlar filtreleme işlemine tabi tutulmuş elde edilen pikler yine Şekil 4.30a,b ve c’de gösterilmiştir. Şekil 4.30a’da 458 ve 464 eV civarında konumlanan pikler sırasıyla Ti 2p_{1/2} ve Ti 2p_{3/2} ‘ye karşılık gelmektedir. Ancak bu pikler simetrik değildir. Bu piklerin filtrelenmesi sonucu, Ti⁺³ (457,4 ve 463,1 eV) ve Ti⁺⁴ (459,1 ve 464,8 eV) yükseltgenme durumuna karşılık gelen pikler elde edilmiştir. Bu pikler T7 filminin yükseltgenme durumunun T⁺³ ve Ti⁺⁴ olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Ti 2p spektrumunda Ti-C’ye ait olan ve 455,3 eV’da gözlenen karakteristik pik gözlenmediğinden, TiC fazının oluşmadığı söylenebilir (Lin et al. 2013). Bu film için de söz konusu pikler yaklaşık 0,6 eV kadar daha yüksek değere kaymıştır. Ti 2p pikinin daha yüksek bağlanma enerjisi değerlerine kayması TiO₂ örgüsündeki meydana gelen boşluklardan kaynaklanır (Wu et al. 2013). Oksijen boşluklarının kanıtı olan Ti⁺³ yükseltgenme durumu Ti 2p spektrumunda gözlenmiştir.

Şekil 4.30b T7 filmine ait yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumunu göstermektedir. Filtreleme işlemi sonucu, 530,6 ve 531,6 eV’da iki pik elde edilmiştir. 530,6 ve 531,6 eV’da gözlenen pikler sırasıyla TiO₂’deki Ti-O bandına ve hidroksil gruplarına (OH grupları) atfedilmiştir (Ennaceri et al. 2017, Nezar et al. 2017, Bharti et al. 2016). Ti-O pikinin daha yüksek değerlere kayması TiO₂ örgüsündeki oksijen boşluklarına atfedilmiştir.

Şekil 4.30c’de C 1s spektrumuna filtreleme uygulanmış ve 282,5; 284,7; 286,3 ve 289,5 eV’da görülen 4 pik elde edilmiştir. Bu pikler çeşitli karbon türlerine atfedilmektedir. Buna göre 282,5 eV’daki pik TiO₂ örgüsünde oksijenin yerini alan O-Ti-C bağı oluşturan karbona atfedilmektedir (Huang et al. 2008, He et al. 2013, Sullivan et al. 2014). Yani karbon atomları TiO₂ örgüsüne O-Ti-C bağı yapacak şekilde katılanmıştır. 284,7 eV’daki pik TiO₂ matrisi arasında yer alan elementel karbona (C-C), 286,3 ve 289,5 eV’daki pikler de C-OR(H) ve C-OOR(H) bağlarına karşılık gelmektedir (Park et al. 2009, Basman et al 2018, Yan et al. 2004, Yu and Zhang 2009, Ma et al. 2017). Yine bu spektrumlardan, T7 filminde karbonun başarılı bir şekilde, hem TiO₂ örgüsünde O-Ti-C bağı yaparak, hem de TiO₂ atomları arasında ara yer olarak katıldığı anlaşılmaktadır.

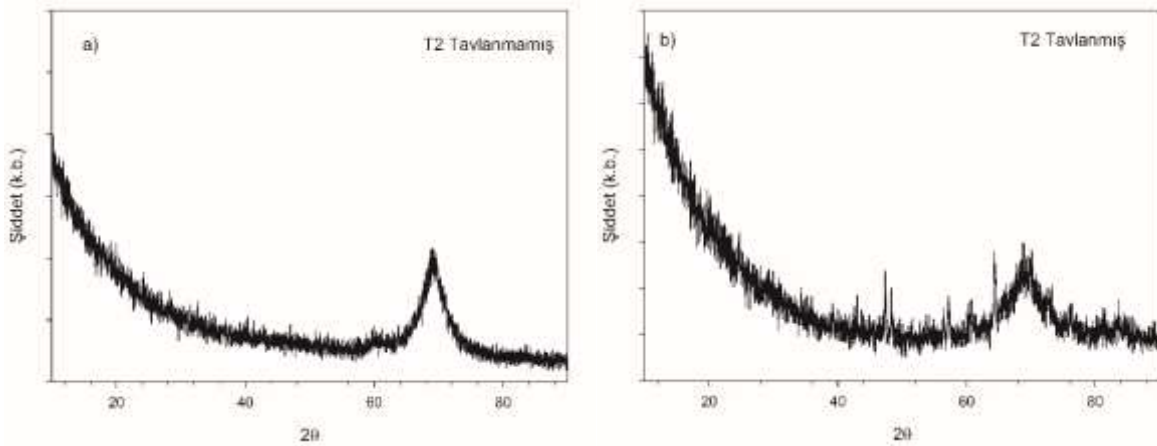


Şekil 4.30 a,b ve c T7 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları



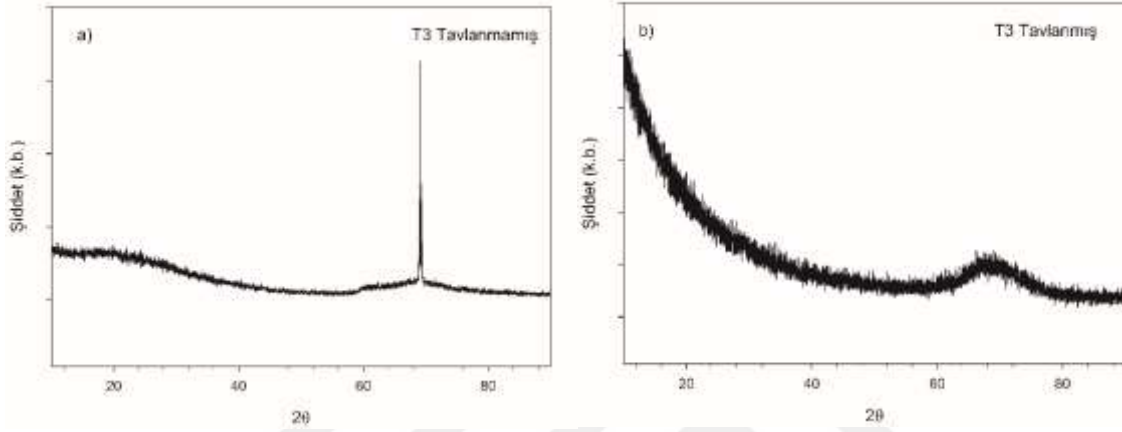
Şekil 4.31 a ve b T1 filminin tavlınmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri

Şekil 4.32 a ve b T2 filminin tavlınmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenini sırasıyla göstermektedir. Şekil 4.32 a'da 69° civarında gözlenen pik silisyum altlığa aittir. Bu pik dışında diğer fazlara ait bir pik gözlenmemiştir. Bu filmin XRD deseninde karbon pikine rastlanmamıştır. Bu filmin karbon içeriği T1 filmine göre az olması sebebiyle (Bkz. Çizelge 4.2), böyle bir sonucun tutarlı olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.32 b aynı filmin 600 °C'de tavlandıktan sonra ki, XRD pikini göstermektedir. Tavlama sonrası XRD spektrumunda bazı pikler belirmiştir. 2θ'nın 47,32° ve 60,38° değerlerinde görülen pikler CO fazına karşılık gelirken (JCPDS No: 96-151-7803), 42,99°'de görülen pik karbona karşılık gelmektedir (JCPDS No: 96-901-2591). Tavlama sonrası filmde karbon piki belirmiştir.



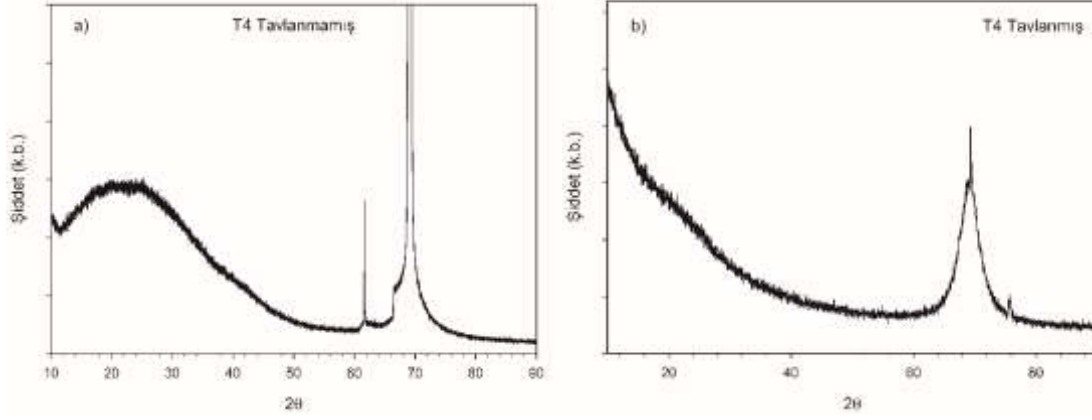
Şekil 4.32 a ve b T2 filminin tavlınmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri

Şekil 4.33a ve b T3 filminin tavlamanmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenini sırasıyla göstermektedir. Şekil 4.33a'da 69° civarında gözlenen pik silisyum altlığı aittir. Bu pik dışında diğer fazlara ait bir pik gözlenmemiştir. Bu filmin karbon içeriği T1 filmine göre daha az olması sebebiyle karbona rastlanmamıştır. Şekil 4.33b aynı filmin 600 °C 'de tavlandıktan sonra ki, XRD pikini göstermektedir. Tavlama sonrası silisyuma ait keskin pik kaybolmuştur. Bunun sebebinin tavlama ile filmde meydana gelen yapısal değişiklikler olduğu düşünülmektedir.



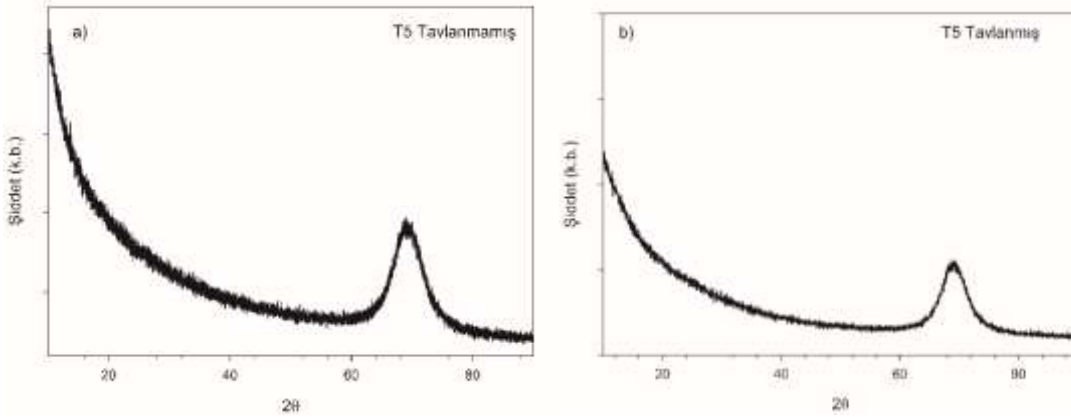
Şekil 4.33 a ve b T3 filminin tavlamanmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri

Şekil 4.34a ve b T4 filminin tavlamanmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenini sırasıyla göstermektedir. Şekil 4.34 a'da 61,6° ve 69° civarında gözlenen pikler silisyum altlıktan kaynaklanan piklerdir. 61,6°'deki pik zeolite (SiO_2) (JCPDS No: 98-017-0504) ve 69,1°'deki pik silisyuma (100) aittir (JCPDS No:96-450-7227) Bu pikler dışında diğer fazlara ait pikler gözlenmemiştir. Şekil 4.34b aynı filmin 600 ° C'de tavlandıktan sonraki XRD pikini göstermektedir. Şekilde silisyuma ait 69,1°'deki şiddetli pikin şiddetinin azaldığı ve genişliğinin arttığı görülmektedir. Bu geniş pik üzerinde 69,43°'de bir pik görünmektedir. Bu pik karbon ile eşleştirilmiştir (JCPDS No: 98-018-1083). Ayrıca 75,6°'de bir pik gözlenmiştir. Bu pikte karbona karşılık gelmektedir (JCPDS No: 96-154-1405). Tavlama ile SiO_2 'ye ait pik kaybolmuş, silisyum altlığı aittir. Bu durum tavlama ile filmde meydana gelen yapısal değişiklikler ile açıklanabilir. Bu yapısal değişikliklerin ortaya çıkarılması için tavlama öncesi ve tavlama sonrası daha detaylı analizlerin yapılması gereklidir. Ancak burada daha çok filmlerin üretim parametrelerinin belirlenmesi, elde edilen filmlerin bileşenleri, TiO_2 fazının tavlama öncesi ve sonrası varlığı ve kristal yapısı araştırıldığı için bu yapısal değişiklikler konusu irdelenmemiştir.



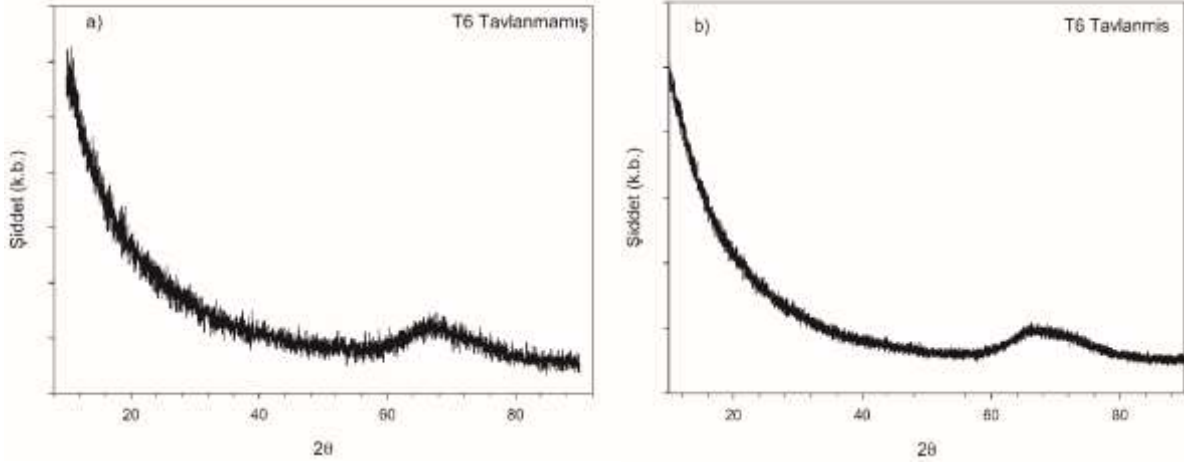
Şekil 4.34 a ve b T4 filminin tavlınmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri

Şekil 4.35a ve b T5 filminin tavlınmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenini sırasıyla göstermektedir. Şekil 4.35a ve b birbiriyle benzerlik göstermekte olup, 69° civarında gözlenen pik silisyum altlığı aittir. T4 filminin tavlınmadan önceki XRD deseninde silisyum piki keskin ve şiddetli iken T5 filminin pik şiddeti düşük ve geniştir. Bunun üretim parametreleri sonucu filmin kalınlığının farklı olması ve filmlerin yapısal farklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Üretim parametrelerine bağlı olarak daha kalın film oluşması, silisyum altlıktan gelen piki baskılayarak, şiddetini düşürecektir. Ancak filmlerin kalınlık ölçümü gerçekleştirilmediği için bu tespit kesinlikten ziyade bir yorumdur.



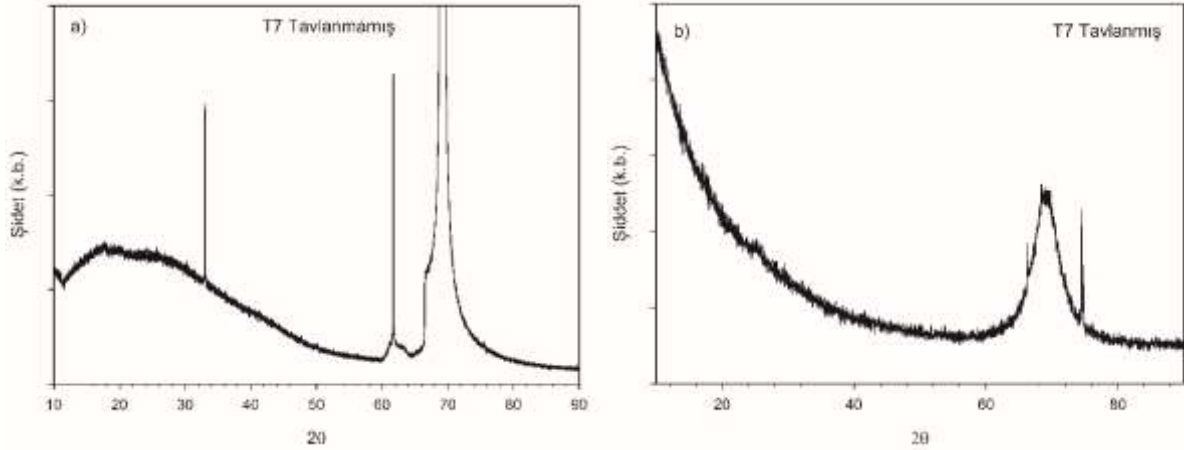
Şekil 4.35 a ve b T5 filminin tavlınmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri

Şekil 4.36 a ve b T6 filminin tavlınmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenini sırasıyla göstermektedir. Şekil 4.36a ve b birbiriyle benzerlik göstermek olup, 69° civarında gözlenen geniş pik silisyum altlıktan kaynaklanmaktadır. Bu pik dışında diğer fazlara ait bir pik gözlenmemiştir.



Şekil 4.36. a ve b T6 filminin tavlınmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri

Şekil 4.37a ve b T7 filminin tavlınmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenini sırasıyla göstermektedir. Şekil 4.37a'da 2θ 'nın 33° , $61,63^\circ$ ve 69° değerlerinde görülen pikler silisyum altlıktan kaynaklanan piklerdir. Şekil 4.37b'de 2θ 'nın $66,3^\circ$ ve $74,5^\circ$ değerlerinde gözlenen pikler ise SiC ve SiO₂ piklerine karşılık gelmektedir. 69° 'de gözlenen geniş pik ise silisyum altlıktan kaynaklanan piktir. Burada da tavlımadan sonra şiddetli ve keskin silisyum pikinin yerini geniş ve çok daha az şiddetli bir pik almıştır. Meydana gelen bu değişiklik yine filmdeki yapısal değişikliklere atfedilmiştir.



Şekil 4.37. a ve b T7 filminin tavlınmadan önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenleri



BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Çalışmamızda, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak karbon katkılı TiO_2 amorf film üretimi için iki elektrotlu elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılmıştır. Çözelti sadece metanol ve titanyum(IV) isopropoksit oluşmaktadır. Anot olarak grafit elektrot, katot olarak ise silisyum altlık kullanılmıştır. Destek elektrolit, yüksek maliyetli elektrotlar, üç elektrotlu hücre, potansiyostat/galvanostat kullanılmadan, çözeltiye katılan titanyum(IV) isopropoksit miktarına bağlı olarak karbon katkılı TiO_2 kolayca üretilebilmiştir. Kullanılan yöntem literatürdeki diğer yöntemlere göre oldukça basit ve ucuzdur. Bu bağlamda çalışmamız TiO_2 film üretimi için literatüre bir yenilik katmıştır.

Bu çalışmada, biriktirme gerilimi, bekleme süresi ve titanyum isopropoksit konsantrasyonu değiştirilerek 7 adet film üretilmiştir ve karakterizasyonları SEM, XPS ve XRD analizleri ile yapılmıştır. Film üretim parametrelerinin filmlerin morfoloji, kimyasal kompozisyon ve yapısal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- 1) En düşük titanyum(IV) isopropoksit konsantrasyonunda hazırlanan T1 filminde filminin çoğunlukla oksijen ve karbon içerdiği görülmüştür. Bu sebeple bu film, karbon katkılı TiO_2 film değil, TiO_2 katkılı elmas-benzeri karbon film olarak değerlendirilebilir.
- 2) Bütün filmlerde TiO_2 amorf yapıdadır.
- 3) T1 dışındaki bütün filmlerde, titanyum Ti^{+4} ve Ti^{+3} yükseltgenme durumunda bulunmaktadır. Bu durum TiO_2 'deki kusurlu duruma işaret etmektedir. Bu durum fotokatalitik aktivite için istenen bir durumdur.
- 4) Bütün filmlerde karbon hem yer alan hem de ara yer olarak katılanmıştır.
- 5) Karbon hem elementel olarak hem de karboksil gruplar halinde bulunmaktadır.

- 6) Uygulanan gerilim, biriktirme süresi ve titanyum(IV) izopropoksit konsantrasyonun filmlerin bileşenleri ve morfolojisi üzerine etkisi olduğu anlaşılmıştır.

Bu sonuçlar ışığında, bu çalışmanın kendinden sonraki pek çok çalışmaya temel oluşturması beklenmektedir. Ayrıca deney parametrelerinin değiştirilmesi ile yeni deneyler tasarlanabilir. Değişik yapıda ve morfolojide filmler elde edilebilir. Filmlerin birikme mekanizması hakkında bilgi almak için derinlik profilli XPS analizlerinin yapılması önerilmektedir.

Literatürde, karbonun hem yer alan hem de ara yer olarak katkılanması, filmlerin kusurlu ve amorf yapıda elde edilmesinin TiO_2 'nin görünür bölge fotokatalitik aktivitesini arttıracak belirtilmiştir. Özellikle bol miktarda hidroksil (OH^-) grupları içeren amorf TiO_x filmlerin iyi fotokatalitik aktivite özellik gösterdiğinin belirtildiği çalışmalar vardır (Pei-Yu Li 2016). Bu sebeple elde edilen filmlerin band aralığının tespiti ve fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi bu çalışmanın hemen sonrasında yapılması önerilen çalışmalardır.

KAYNAKLAR

- Amotchkina T, Trubetskov M, Tikhonravov A, Angelov B and Pervak V** (2013) Reliable optical characterization of e-beam evaporated TiO₂ films deposited at different substrate temperatures. *Optical Society of America*, 53(4): 8-15.
- Andronic L, Manolache S and Duta A** (2007) TiO₂ thin films prepared by spray pyrolysis deposition (SPD) and their photocatalytic activities. *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*, 9(5): 1403 - 1406.
- Anthoniumamma S C and Prabu H G** (2015) Photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by sol-gel and electrodeposition on the decolourization of monoazo dyes. *J Sol-Gel Sci Technol*, 73(1): 118–126.
- Arslan Y** (2011) Anti-bakteriyel Filmlerin Cam Üzerine Sol-gel Yöntemi ile Kaplanması. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara, 53 s.
- Baker M A, Fakhouri H, Grilli R, Pulpytel J, Smith W and Khonsari F A** (2014) Effect of total gas pressure and O₂/N₂ flow rate on the nanostructure of N-doped TiO₂ thin films deposited by reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 552:10–17.
- Basman N, Aslan N, Uzun O, Cankaya G and Kolemen U** (2015) Electrical characterization of metal/diamond-like carbon/inorganic semiconductor MIS Schottky barrier diodes. *Microelectronic Engineering*, 140: 18-22.
- Basman N, Uzun R, Gocer E and Bacaksiz E** Electrodeposition of Si-DLC nanocomposite film and its electronic application. *Microsystem Technologies*, 24(5): 2287-2294
- Bedikyan L, Zakhariev S and Zakharieva M** (2013) Titanium Dioxide Thin Films: Preparation And Optical Properties. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48(6): 555-558.
- Bharti B, Kumar S, Lee H N and Kumar R** (2016) Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Scientific Reports*, 6: Article number: 32355.
- Biçer, E D** (2015) Sol – Jel Yöntemi İle Hazırlanan TiO₂ – SiO₂ Nanokompozit İnce Filmlerin Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 101 s.
- Chen X, Kuo D H and Lu D** (2017) Visible light response and superior dispersed S-doped TiO₂ nanoparticles synthesized via ionic liquid. *Advanced Powder Technology*, 28(4): 1213-1220.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chu P K and Li L** (2005) Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*, 96(2006): 253-277.
- Chunyu C, Zeng L, Fang W and Muqin L** (2016) Structural and Hydrophilic Characteristics of N-doped TiO_x Films Deposited by RF-Magnetron Sputtering. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45(9): 2232-2236.
- Ennaceri H, Boujnah M, Taleb A, Khaldoun A, Saez-Araoz R, Ennaoui A, El Kenz A and Benyoussef A** (2017) Thickness effect on the optical properties of TiO₂-anatase thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis: Experimental and ab initio study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(30): 19467-19480.
- Hashimoto K, Irie H and Fujishima A** (2005) TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *The Japan Society of Applied Physics*, 44(12): 8269–8285.
- He Z, Que W, Chen J, He Y and Wang G** (2013) Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(7): 924–928.
- Hiroshi I, Yuka W and Kazuhito H** (2003) Carbon-doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst. *Chem. Lett.*, 32(8): 772-773.
- Hoang S, Berglund S P, Hahn N T, Bard A J and Mullins C B** (2012) Enhancing visible light photo-oxidation of water with TiO₂ nanowire arrays via cotreatment with H₂ and NH₃: synergistic effects between Ti³⁺ and N. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(8): 3659–3662.
- Horprathum M, Eiamchai P, Chindaudom P, Pokaipisit A and Limsuwan P** (2012) Oxygen Partial Pressure Dependence of the Properties of TiO₂ Thin Films Deposited by DC Reactive Magnetron Sputtering. *Procedia Engineering*, (32): 676 – 682.
- Huang C C, Hsu H C, Hu C C, Chang K H and Lee Y F** (2010) Morphology control of cathodically deposited TiO₂ films. *Electrochimica Acta*, 55(23): 7028–7035.
- Huang Y, Ho W, Lee S, Zhang L, Li G and Yu J C** (2008) Effect of Carbon Doping on the Mesoporous Structure of Nanocrystalline Titanium Dioxide and Its Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of NO_x. *Langmuir*, 24(7): 3510-3516.
- Iatsunskiy I, Kempinska M, Nowaczyka G, Jancelewicza M, Pavlenko M, Zaleska K and Jurga S** (2015) Structural and XPS studies of PSi/TiO₂ nanocomposites prepared by ALD and Ag-assisted chemical etching. *Applied Surface Science*, 347: 777–783.
- Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B** (2002) Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*, 297(5590): 2243-2245.
- Kment S, Gregora I, Kmentova H, Novotna P, Hubicka Z, Krysa J, Sajdl P, Dejnek A, Brunclikova M, Jastrabik L and Hrabovsky M** (2016) Raman spectroscopy of dip-coated and spin-coated sol–gel TiO₂ thin films on different types of glass substrate. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2016: 63(3): 294–306.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Li P Y, Liu H W, Chen T H, Chang C H, Lu Y S and Liu D S** (2016) Characterization of an Amorphous Titanium Oxide Film Deposited onto a Nano-Textured Fluorination Surface. *Materials*, 9(6): 429.
- Lin Y T, Weng C H, Lin Y H, Shiesh C C and Chen F Y** (2013) Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst. *Separation and Purification Technology*, 116: 114-123.
- Ma Y, Han L, Ma H, Wang J, Liu J, Cheng L, Yang J and Zhang Q** (2017) Improving the visible-light photocatalytic activity of interstitial carbon-doped TiO₂ with electron-withdrawing bidentate carboxylate ligands. *Catalysis Communications*, 95: 1-5.
- Nagaveni K, Hegde M S, Ravishankar N, Subbanna G N and Madras G** (2004) Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. *Langmuir*, 20(7): 2900-2907.
- Nagaveni K, Sivalingam G, Hegde M S and Madras G** (2004) Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48(2): 83-93.
- Nezar S, Saoula N, Sali S, Faiz M, Mekki M, Laoufi N A and Tabet N** (2017) Properties of TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering on biased substrates. *Applied Surface Science*, 395: 172-179.
- Nie X and Sohlberg K** (2003) The Influence of Surface Reconstruction and C-impurities on Photocatalytic Water Dissociation by TiO₂. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 801: 198.
- Özler F B** (2007) Titanyum ve Alaşımlarının Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Yüzey modifikasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 58 s.
- Öztürk, Sevdije** (2011) TiO₂ İnce Filmlerin Üretilmesi Ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul, 84 s.
- Pansila P, Witit-anun N and Chaikakun S** (2012) Influence of sputtering power on structure and photocatalyst properties of DC magnetron sputtered TiO₂ thin film. *Procedia Engineering*, 32: 862 – 867
- Park Y, Kim W, Park H, Tachikawa T, Majima T and Choi W** (2009) Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2): 355–361.
- Patrocínio A O T, Paniago E B, Paniago R M and Iha N Y M** (2008) XPS characterization of sensitized n-TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cell applications. *Applied Surface Science*, 254(6): 1874-1879.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Peng S, Yang Y, Li G, Jiang J, Jin K, Yao T T, Zhang K, Cao X, Wang Y, Xu G** (2016) Effect of N₂ flow rate on the properties of N doped TiO₂ films deposited by DC coupled RF magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 678: 355-359.
- Pingsuthiwong C** (2004) Investigation of the Structure and Properties of Diamond-Like Carbon Films Deposited Electrochemically at Low Temperatures. *Ph.D.Thesis*, University of North Texas, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry, Texas, 265 p.
- Sakthivel S, Kisch H** (2003) Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angew Chem Int Ed Engl.*,42: 4908-4911.
- Sarıgül H and Sorar İ** (2016) Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO₂ Filmlerin Optik ve Elektrokromik Özellikleri. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 2: 81-88 .
- Shao J, Sheng W, Wang M, Li S, Chen J, Zhang Y and Cao S** (2017) In situ synthesis of carbon-doped TiO₂ single-crystal nanorods with a remarkably photocatalytic efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209: 311–319.
- Shao P, Tian J, Zhao Z, Shi W, Gao S and Cui F** (2015) Amorphous TiO₂ doped with carbon for visible light photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol. *Applied Surface Science*, 324: 35–43.
- Sönmezoğlu S** (2010) Nano Tanecikli TiO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Tokat, 113 s.
- Sullivan J A, Neville E M and Herron R** (2014) Routes to visible light active C-doped TiO₂ photocatalysts using carbon atoms from the Ti precursors.» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 289: 60–65.
- Şahin P C** (2013) TiO₂ Katkılı ZnO İnce Filmler. *Yüksek Lisans Tezi*, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Giresun, 51 s.
- Warkhade S K, Gaikwad G S, Zodape S P, Pratap U, Maldhure A V Atul, Wankhade A V** (2017) Low temperature synthesis of pure anatase carbon doped titanium dioxide: An efficient visible light active photocatalyst. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 63: 18–24.
- Wu X, Yin S, Dong Q, Guo C, Li H, Kimura T and Sato T** (2013) Synthesis of high visible light active carbon doped TiO₂ photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143: 450-457.
- Xia J, Masaki N, Jiang K and Yanagida S** (2006) Deposition of a Thin Film of TiO_x from a Titanium Metal Target as Novel Blocking Layers at Conducting Glass/TiO₂ Interfaces in Ionic Liquid Mesoscopic TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, 110(50): 25222-25228.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Xu C, Killmeyer R, Gray M L and Khan S U M** (2006) Photocatalytic effect of carbon-modified n-TiO₂ nanoparticles under visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(3-4): 312–317.
- Yan X B, Xu T, Chen G, Liu H W and Yang S R** (2004) Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37(17): 2416–2424.
- Yu Y and Zhang J** (2009) Electrodeposition and characterization of Pd nanoparticles doped amorphous hydrogenated carbon films. *Solid State Sciences*, 11(11): 1929–1932.
- Yurddaskal M, Dikici T, Yildirim S, Yurddaskal M, Toparli M and Celik E** (2015) Fabrication and characterization of nanostructured anatase TiO₂ films prepared by electrochemical anodization and their photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 651: 59-71.
- Zhang Q** (1993) Chemical Vapor Deposition to TiO₂ Thin Films. *PhD Thesis*, The Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, The Department of Chemical Engineering, Louisiana, 256 p.
- Zuo F, Wang L, Wu T, Zhang Z Y, Borchardt D and Feng P Y** (2010) Self-doped Ti³⁺ enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 132(34): 11856-11857.
- URL-1** <[http://alanassad.com/sabbath/Elements/Inorganic/TiO₂-Titanium%20Dioxide.pdf](http://alanassad.com/sabbath/Elements/Inorganic/TiO2-Titanium%20Dioxide.pdf)>, Ziyaret tarihi: 15.04.2018.
- URL-2** <<http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/tiwhite.html>>, Ziyaret tarihi: 15.04.2018.
- URL-3** <<http://www.hardmaterials.de/html/tio2.html>>, Ziyaret tarihi: 20.04.2018.
- URL-4** <<https://www.slideshare.net/Zzmmrrtt/kimyasal-buhar-biriktirme-cvd>>, Ziyaret tarihi: 15.03.2018



ÖZGEÇMİŞ

16.05.1977 tarihinde Adana’da doğan Mehmet GÖKÇEN, ilkokulu Celalettin Sayhan İlkokulu’nda, ortaokulu 24 Kasım ortaokulu’nda, lise öğrenimini ise Çukurova Elektrik Anadolu Teknik Lisesi’nde tamamladı. 1997 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü’nde lisans eğitimine başladı. 2004 yılında merkezi yerleştirme ile Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Bilgi İşlem Daire Başkanlığı’na Teknisyen olarak atandı. 2007 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2014 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Hala aynı bölümde çalışmalarına ve eğitime devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres : Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Kdz. Ereğli Turizm Fakültesi.
Telefon : 05511350035
E-posta : mehmet.gokcen@beun.edu.tr