

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN TiO₂ İNCE
FİLMLEİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serdar BARDAKÇI

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf KARAKUŞ

Ocak 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN TiO₂ İNCE
FİLMLEİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serdar BARDAKÇI

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 22/01/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Yusuf KARAKUŞ
Jüri Başkanı

Prof. Dr. Recep AKKAYA
Üye

Doç. Dr. Mehmet KANDAZ
Üye

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tezi hazırlamamda en büyük paya sahip danışmanım Yrd. Doç. Dr. Yusuf KARAKUŞ'a, deneysel çalışmalarımı yapmam için bana laboratuvarlarını açan ve geç saatlere kadar benimle çalışan Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nden çok değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL'a ve Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ'a şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. H.Murat TÛTÛNCÛ'ye, Doç. Dr. İbrahim OKUR'a Yrd. Doç. Dr. Erdoğan ŞENTÛRK'e, Yrd. Doç. Dr. Mehmet BEKTAŞOĞLU'na, Fizik Bölümü araştırma görevlilerine ayrıca ölçümlerimi almamda benden yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mehmet KANDAZ'a ve kimya bölümü araştırma görevlilerine sonsuz teşekkür ederim.

Tezimi hazırlarken bana her konuda destek olan eşim Hale'ye ve gülücükleriyle bana moral kaynağı olan canım kızım Nisa'ya da teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
TiO ₂ 'YE GENEL BAKIŞ.....	3
2.1. TiO ₂ Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.2. TiO ₂ 'nin Uygulama Alanları.....	5
2.2.1. Foto katalizör olarak TiO ₂	6
BÖLÜM 3.	
İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	8
3.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri.....	8
3.1.1 Buharlaştırma.....	8
3.1.1.1 Vakum içinde buharlaştırma	8
3.1.1.2 Reaktif Buharlaştırma.....	8
3.1.2. Sputtering	9
3.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri.....	9
3.2.1 Sol-jel yöntemi.....	9

3.2.2 Anadizasyon.....	9
3.2.3 Kimyasal buhar birikimi.....	9
3.2.4 Elektro kaplama.....	9
3.2.5 Kimyasal banyo birikimi.....	10
3.3 Termophoresis Yöntemi.....	10
3.4 Elektrophoresis Yöntemi.....	10
3.5 Yerleştirme Yöntemi.....	10
3.6 Püskürtme Yöntemi.....	10
BÖLÜM 4.	
SOL-JEL YÖNTEMİ.....	12
4.1. Sol-Jel Yöntemi.....	12
4.2. İnce Film Oluşum Fiziği.....	13
4.2.1. Daldırma Yöntemi ile Film Kaplama.....	13
4.2.2 Döndürme Yöntemi ile Film Kaplama.....	17
BÖLÜM 5.	
İNCE FİMLERDE OPTİK BAĞINTILAR.....	20
5.1. Saydam Bir Ortamda Işığın Yansıması ve Geçirmesi.....	20
5.2. Tek Bir Filmden Işığın Yansıması ve Geçışı.....	24
5.3 Film Kalınlığının ve Dalga Boyuna Bağlı Kırma İndisinin Deneysel Olarak Tanımlanması.....	28
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL İŞLEMLER.....	33
6.1. Taşıyıcı Seçimi ve Temizlenmesi.....	33
6.2. Başlangıç Materyalleri.....	34
6.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	35
6.4. Filmin Kaplanması.....	36
6.5 Yapısal Analiz.....	37
6.6 Optik Ölçümler	39
6.7. Hazırlanan Filmlerin Geçirgenlik Dalga Boyu (T-λ) Değişimleri.....	41

6.7.1. Katman Sayısına Bağlı Olarak Geçirgenlik Değişimi.....	41
6.7.2. Dalga Boyuna Bağlı Kırma İndisinin Bulunması.....	45
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR.....	51
EKLER.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	60

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ρ	: Sıvı yoğunluğu
ω	: Açısal hız
ν	: Gönderilen ışığın frekansı
η	: Sıvının viskozitesi
\vec{E}	: Elektrik alan
σ	:Yük yoğunluğu
ϵ	: Işığa eşlik eden dalğanın frekansındaki dielektrik sabiti
φ_n	: n. ortama gelen ışının normalle yaptığı açı
\vec{S}	: Poynting vektörü
δ	: Faz farkı
$^{\circ}\text{C}$: Santigrad derece
AR	: Yansıtımayıcı Film (Antireflective film)
C_1	: Newton sıvı sabiti
d	: Film kalınlığı
e^-	: Elektron
E_g	: Yasak bant genişliği
E.M.D	: Elektro manyetik dalga
g	: Yerçekimi ivmesi
h	: Planck sabiti
h^+	: Boşluk
k	: Deneysel kütle geçiş katsayısı
m	: Buharlaşma oranı
MIS	: Metal-yalıtkan-yarıiletken (Metal-insulator-semiconductor)
MISFET	: Alan etkili transistör
n	: Kırma indisi
N	: Filmin 550 nm ışık için kırma indisi
p_e	: Yüzeyde denge durumunda oluşan basınç

p_i	: Yüzeyden 1mm uzaktaki kısmi basınç
R	: Yansıtma
T	: Geçirgenlik
U	: Taşıyıcının çekilme hızı
UV	: Spektrofotometre (Ultra Violet)
XRD	: X ışınları kırınım cihazı
λ	: Dalga boyu
γ_{LV}	: Sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim oranı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	TiO ₂ 'nin iki farklı birim hücresi; a) rutile, b) anatase, c) rutile yapı içinde bir oktahedronun yerleşimi.....	4
Şekil 2.2.	Işıkla uyarılmış yarı iletkenin dış ortamla elektron değiş tokuşu...	7
Şekil 4.1.	Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi.....	14
Şekil 4.2.	Kaplama sırasındaki oluşan kuvvet çizgileri.....	16
Şekil 4.3.	Döndürme yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterimi.....	18
Şekil 5.1.	Farklı ortamlar arasına gelen yansıyan ve geçen e.m.dalga.....	21
Şekil 5.2.	Tek katlı filme gelen ışının çoklu yansıması ve geçişleri.....	25
Şekil 5.3.	Dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrisi.....	28
Şekil 6.1.	Standart mikroskop camının kullanılabilir boyutlarda kesimi...	34
Şekil 6.2.	Titanyum çözeltisi hazırlama akış şeması.....	35
Şekil 6.3.	Taşıyıcının tutturucuya yerleştirilmesi.....	36
Şekil 6.4.	Daldırma yöntemiyle ince film kaplama akış diyagramı.....	37
Şekil 6.5.	Cam üzerine hazırlanmış 550 ⁰ C ısı işlem görmüş 5 kat ve 8 kat TiO ₂ ince filmlerin XRD grafiği.....	38
Şekil 6.6.	5 ve 8 kat TiO ₂ ince filmlerin standart pik ve şiddet değerleri ile karşılaştırılması.....	40
Şekil 6.7.	84mm/dak daldırma hızında 8 kat olarak hazırlanan TiO ₂ ince filmin λ-T grafiği.....	41
Şekil 6.8.	84mm/dak daldırma hızında 10 kat olarak hazırlanan TiO ₂ ince filmin λ-T grafiği.....	42
Şekil 6.9.	84mm/dak daldırma hızında 12 kat olarak hazırlanan TiO ₂ ince filmin λ-T grafiği.....	43
Şekil 6.10.	84mm/dak daldırma hızında; a) 13 kat b)14 kat olarak hazırlanan TiO ₂ ince filmin λ-T grafiği.....	44

Şekil 6.11. 84mm/dak daldırma hızında 8, 10, 12, 13 ve 14 kat olarak hazırlanmış ve 550 ⁰ C ısıtılmış TiO ₂ ince filmlerin λ -T grafiklerinin karşılaştırılması.....	45
Şekil 6.12. 84mm/dak daldırma hızında 14 (a), 13 (b), 12 (c), 10 (d), ve 8 (e) kat olarak hazırlanmış ve 550 ⁰ C'de ısıtılmış TiO ₂ ince filmlerin kırma indisinin dalga boyuna bağlı değişim grafikleri.....	47

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	TiO ₂ 'nin yapı parametreleri.....	3
Tablo 2.2.	TiO ₂ 'nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve E _g değerleri.....	5
Tablo 4.1.	Daldırma yönteminin avantajları.....	14
Tablo 6.1.	5 ve 8 katlı TiO ₂ filmlerin XRD sonuçları.....	39
Tablo 6.2.	Katman sayısına bağlı olarak elde edilen film kalınlıkları.....	46

ÖZET

Anahtar Kelimeler; Sol-Jel yöntemi, TiO₂, ince film, optik geçirgenlik, kırma indisi

Bu çalışmada TiO₂ ince filmler sol-jel yöntemi kullanılarak cam taşıyıcı üzerine kaplanmıştır. Bu işlem için gerekli çözelti uygun miktarlarda titanyum(IV) n-butoksit, etanol, asetik asit ve deiyonize su içermektedir. Filmlerin cam taşıyıcı üzerine kaplanması 84mm/dak düşey hızla daldırma yöntemi kullanılmıştır ve çok katmanlı filmler hazırlanmıştır. Her kaplama sonunda 10 dakika süresince 110 °C'de kurutma işlemi yapılan filmler son olarak 550 °C'de 1 saatlik ısıtma işlemine tabii tutulmuştur. Film kalınlığı, katman sayısı ve son ısıtma işlemi öncesi yapılan kurutma işlemlerine bağlı olarak değişmektedir.

Filmlerin kristal yapı analizleri X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılarak yapılmıştır. Bu analizler neticesinde TiO₂ filmlerin anatase yapıda olduğu görülmüştür.

UV spektrometre ölçüm sonuçları TiO₂ ince filmlerde kalınlığa bağlı olarak belli bir dalga boyunda geçirgenliğin %99-100 olduğunu, UV bölgesinde ise ışığın soğrulduğunu göstermiştir. Elde edilen geçirgenlik eğrisindeki minimumlar kullanarak yapılan hesaplamalarda kırma indisinin 2,08-2,13 arasında değiştiği ortaya konulmuş, film kalınlığı ile kırma indisi arasında kesin bir ilişki gözlenmemiştir.

DETERMINATION OF THE OPTICAL PROPERTIES OF TiO₂ THIN FILMS PREPARED BY SOL-GEL TECHNIQUE

SUMMARY

Keywords: Sol-Gel processing, TiO₂, thin film, optical transmittance, refractive index

In this study thin films of TiO₂ are prepared on glass substrates by sol-gel technique. The solution used was mixture of titanium (IV) n-butoxide, ethanol, acetic acid and deionized water. The films are prepared by dipping the substrates into the solution. In each time the substrates withdrawn from the solution with the speed of 84mm/min. After each coating the film allowed to dry at 110 °C for 10 minutes. The film thickness varies with the number of layer and final drying process. Multilayer films were prepared.

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

TiO₂ has 99-100 % transparency at certain wavelengths. In UV region absorption of TiO₂ is high. The refractive index of films were determined from transmission spectra and it changes between 2,08 and 2,13. We have not observed any relationship between the film thickness and refractive index.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda TiO_2 (titanyum dioksit) farklı kimyasal, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı araştırmalarda çok sık kullanılmaya başlanmıştır [1,2]. TiO_2 ince filmler amorf ve üç farklı kristal yapıda hazırlanabilmektedir [3]. Bir yarıiletken olarak geniş bir yasak bant aralığına ve yüksek kırma indisine sahiptir. Dalga boyu spektrumu geniş bir aralıkta ve yüksek bir geçirgenliğe sahiptir [4]. Bu özelliklerinden dolayı elektrokromik devre elemanı [5] ve termokromik devre elemanı olarak devrelerde, güneş pillerinde [6] ve optik devrelerde yansıtıcı kaplamalar (antireflective-AR) [7], koruyucu kaplamalar, gaz sensörlerinde [8,4] ve yine farklı optiksel özelliklere sahip filmler olarak uygulama ve araştırmalarda yer almaktadır [9]. Yüksek bir dielektrik sabite sahip olması ve iyi bir yalıtkan olmasından dolayı MIS (metal-insulator-semiconductor) ve alan etkili transistor (MISFET) uygulamaları için de iyi bir adaydır [10].

TiO_2 'yi diğer yarıiletkenlere üstün kılan bir özelliği de foto katalizör (photocatalysis) olarak benzersiz oluşudur [11]. 1969'da Honda-Fujishima tarafından aydınlatılan titanyum dioksit elektrotun suyu bileşenlerine ayırdığının keşfedilmesi ve 1977'de su içindeki siyanürün aynı yöntemle ayrıştırılabileceğinin ortaya konulmasından sonra organik atıklardan dolayı oluşan çevre problemlerinin çözümlenmesinde büyük bir kurtarıcı olarak görülmektedir [12,13]. Bu yöntemle zararlı organik bileşikler karbon dioksit ve su gibi bileşiklere dönüştürülmektedir [14,15,16]. Aynı zamanda foto aktivite sırasında yüzey üzerinde korozyon meydana geldiğinden özellikle otomotiv ve inşaat sektöründe aynalarda, camlarda ve benzer yapılarda kendini temizleyen yapılar olarak kullanılmaktadır [15,17].

TiO_2 ince filmler başlangıç malzemelerine göre püskürtme, kimyasal buhar biriktirme ve sol-jel yöntemi gibi farklı yöntemlerle hazırlanabilmektedir [14,18,19]. Bununla birlikte, sol-jel yöntemi ile homojen filmler elde edilebilmesi, film kaplama

sürecinin kolay kontrol edilebilmesi, düşük çalışma sıcaklığı, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi, düşük donanım giderleri gibi birçok üstün özelliği ile çok katlı oksit filmler hazırlamak için en uygun yöntemdir [20].

Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile hazırlanmış olan TiO_2 ince filmlerin dalga boyuna göre geçirgenliği ve kırma indisi incelenmiştir. Katman sayısı 8'den az olan filmlerin geçirgenlik grafiklerinde minimum yakalanamadığından, kullandığımız yöntem gereği optik sabitler hesaplanamamıştır.

Tezin ikinci bölümünde TiO_2 'nin genel özellikleri ve kullanım alanlarına ver verilmiştir. Üçüncü bölümde ince film kaplama yöntemlerine kısaca değinilmiş dördüncü bölümde çalışmamızın temelini oluşturan sol-jel yöntemi ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

İnce film optiğinin temel ifadeleri ve deneysel sonuçların yorumlanmasında kullandığımız denklemler beşinci bölümde kısaca açıklanmıştır. Oluşturulan filmlerin geçirgenlik dalga boyu ($T-\lambda$) spektrumlarından optik sabitlerin elde edilmesi için kullandığımız yöntem de bu bölüm içinde yer verilmiştir.

TiO_2 ince filmlerin nasıl hazırlandığı, hazırlanan TiO_2 ince filmlerin spektrofotometre grafikleri ve bu grafikler yardımı ile hesaplanan optik sabitleri ve yorumları deneysel çalışma bölümü altında toplanmıştır.

BÖLÜM 2. TiO₂'NİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. TiO₂ Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

TiO₂ amorf ve üç farklı kristal yapıda bulunabilir; rutile, anatase, brookite [21]. Literatürde şimdiye kadar rutile, anatase ve amorf yapılar ayrıntılı olarak incelenmiştir [22].

Anatase ve rutile yapı TiO₆ oktahedra zincirlerinin düzeni ile tanımlanır. Her iki yapıda da her bir Ti⁺⁴ iyonu, 6 tane O⁻² iyonundan oluşan oktahedron tarafından çevrelenir. Bir oksijen atomu 3 tane titanyum atomu ile bağ kurmuştur yani üç tane oktahedraya aittir. Şekil2.1'de rutile ve anatase yapının birim hücresi gösterilmiştir.

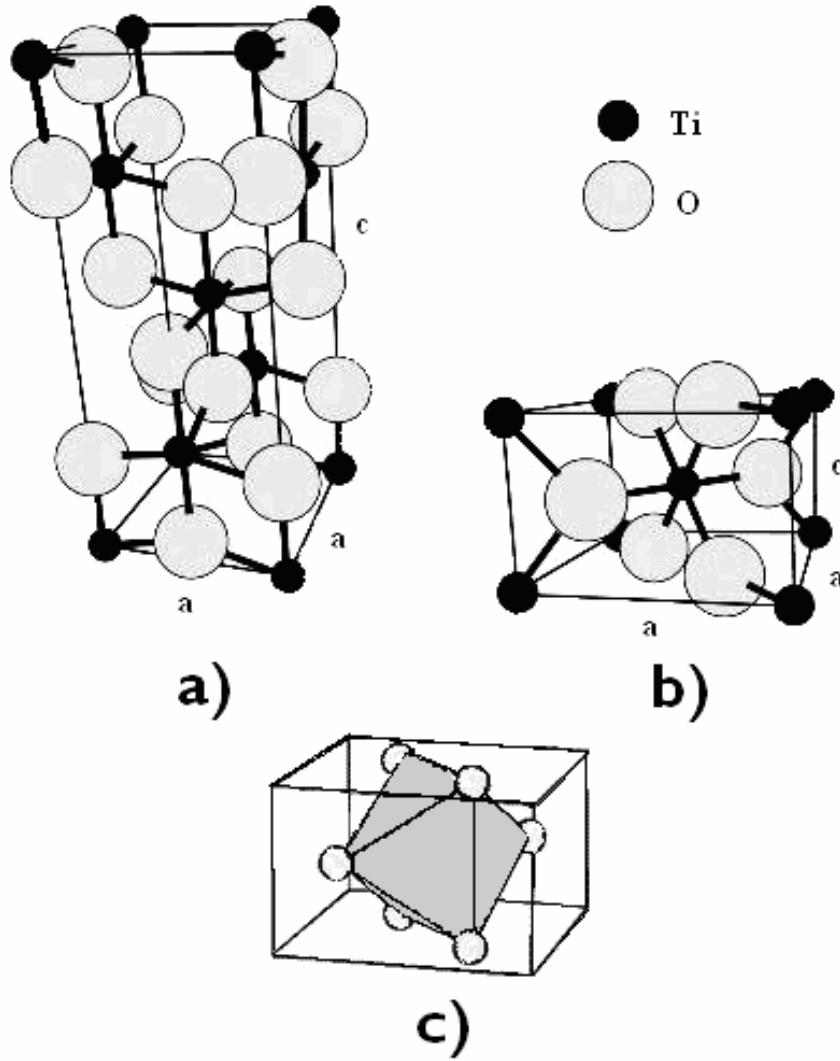
Anatase ve rutile yapının her ikisi de tetragonal, brookite ise ortorombik kristal yapıdadır. Anatase ve rutile yapı birim hücre başına sırasıyla 12 ve 6 atom içerir. İki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları farklıdır. Ti-Ti arasındaki uzaklık, anatase yapıda rutile yapıdan daha kısa iken, Ti-O arasındaki uzaklık rutile yapıdan daha uzundur [18]. Kristal parametreleri, Ti-O ve O-Ti-O arası açıları her üç yapı için de Tablo 2.1'de özet olarak verilmiştir.

Tablo 2.1. TiO₂'nin yapı parametreleri (Mo 1995)

	Rutile	Anatase	Brookite
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü sabitleri (Å ⁰)	a= 4,5936 c=2,9587	a=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,145
Molekül/Birim hücre	2	4	8
Hacim/Molekül (Å ⁰³)	31,2160	34,061	32,172
Yoğunluk (g/cm ³)	4,13	3,79	3,99
Ti-O bağ uzunluğu(Å ⁰)	1,949(4 tane) 1,980(2 tane)	1,937(4 tane) 1,965(2tane)	1,87~2,04
O-Ti-O bağ açısı	81,2 ⁰ ;90,0 ⁰	77,7 ⁰ ; 92,6 ⁰	77,0 ⁰ ~105 ⁰

Bir Ti atomunun oksijen atomlarıyla yaptığı 6 bağdan iki tanesinin uzunluğu daha büyüktür. Her iki yapıda da Ti-O ve O-Ti-O arasında iki farklı bağ açısı vardır [23].

Anatase yapıdaki oktahedra komşuluk sayısı rutile yapının komşuluk sayısından azdır. Anatase yapıda her bir oktahedron 4 kenarda 4 köşede olmak üzere 8 komşuluğa sahip iken, rutile yapı 2 kenarda ve 8 köşede olmak üzere toplam 10 komşuluğa sahiptir.



Şekil 2.1. TiO_2 'nin iki farklı birim hücresi a) rutile b) anatase c) rutile yapı içinde bir oktahedronun yerleşimi

Tablo 2.2. TiO₂'nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve Eg değerleri (Fahmi 1993)

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

Bu iki kristal yapının örgüleri arasındaki farklılıklar kütle yoğunluğunu, elektronik bant yapısını ve dolayısıyla da kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirir (Tablo2.2).

2.2. TiO₂'nin Uygulama Alanları

Titanyum dioksit ince filmler üstün optik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahiptir [2,24].

Titanyum dioksit 1850⁰ C gibi çok yüksek erime sıcaklığına sahip olduğundan dolayı optik kaplama malzemesi olarak kullanılır. Bu şekildeki kaplamalar birçok optik uygulamalarda ve optik devrelerde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca bu tür kaplamalar sıcaklığa duyarlı optik uygulamalar içinde iyi bir alternatif olabilir. Titanyum dioksitin sıcaklığa duyarlı optik devrelerde kaplama malzemesi olarak kullanılmasının birçok avantajı vardır:

- 1- Yüksek sıcaklıklara dayanma kapasitesi,
- 2- Görünür ve yakın görünür bölgede düşük soğurma,
- 3- Dikkate değer termo-optik etkisi,
- 4- Yüksek ve belirli bir kırma indisine sahip olması (626 nm'de $n \cong 2$) [25].

Son zamanlarda yansıtıcı filmler (AR) fotovoltaik devrelerde verimliliği artırdığından güneş pillerinin en çok araştırılan kısımlarındandır. Kırma indisi farklı iki materyalden oluşan bir sistemin ara yüzeyine gelen ışık, ortamlar arasındaki kırma indisi farklılığından dolayı yansıma kayıplarına uğrar. Yansıma kayıplarını

önlemek için, kaplama maddesi olarak kullanılacak madde ile kaplanacak maddenin kırma indisleri arasında doğru bir ilişki kurulmalıdır. Kaplama materyali olarak kullanılan maddelerin kırma indisi 1,5 ile 4 arasında değişmektedir.

Doğru kalınlık ve kırma indisine sahip tek bir kaplama malzemesi kullanılarak belirli bir dalga boyunda yansıma kaybı sifıra yakın bir değere düşürülebilir. Normal geliş doğrultusunda, t_c kalınlığındaki bir kaplama ve havadan gelen ışık için λ_0 dalga boyunda minimum yansıtma istendiğinde aşağıdaki eşitlikler kullanılır.

$$n_c = (n_1 \cdot n_2)^{1/2} \quad (2.1)$$

$$t_c = \lambda_0 / 4n_c \quad (2.2)$$

Burada n_c kaplamanın, n_1 havanın, n_2 kaplanan malzemenin kırma indisidir. 2.1 ve 2.2 bağıntıları kullanılarak silikon güneş pilleri için 600nm dalga boyunda 72nm kalınlığındaki bir film için kaplama malzemesinin kırma indisi 2,0 olarak hesaplanmıştır. Bu değer TiO_2 ince filmlerin kırma indisine uygunluk gösterir. Bu yönüyle TiO_2 ince filmler silikon güneş pilleri için iyi bir AR filmidir [7].

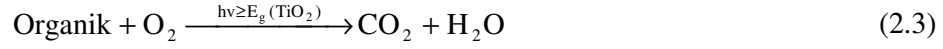
2.2.3. Foto katalizör olarak TiO_2

Son yıllarda, özellikle sanayide gelişmiş uluslar zararlı çevresel atıklardan dolayı ciddi çevresel kirlilik ile karşı karşıyadır. TiO_2 foto katalizör (photocatalysis) olarak bu sorunların yanı sıra sıvı ve havanın temizlenmesinde de büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca bakteri, virüs gibi mikro organizmaları yok etmede, su içindeki hidrojeni ayırmada da kullanılmaktadır.

TiO_2 , ZnO_2 , Fe_2O_3 , CdS , ZnS gibi foto katalizörler üzerine düşürülen ışıkla kendisini çevreleyen organik ve inorganik bileşiklerin kimyasal tepkimeler sonucu parçalanmasında katalizör olarak görev yaparlar.

Yarıiletkenlerin bant yapısında değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji seviyesi bulunmaz. Bu bölgeye yasak bant aralığı (E_g) denir. TiO_2 için yasak bant aralığı 3,2eV civarındadır. Yarıiletken üzerine ışık düşürülürse iletkenlik bandındaki bir elektron (e^-) değerlik bandına ardında bir boşluk (h^+) bırakarak geçer. Oluşan bu hol elektron çifti yarıiletkenin etkileşimde bulunduğu bir ortam tarafında adsorbe

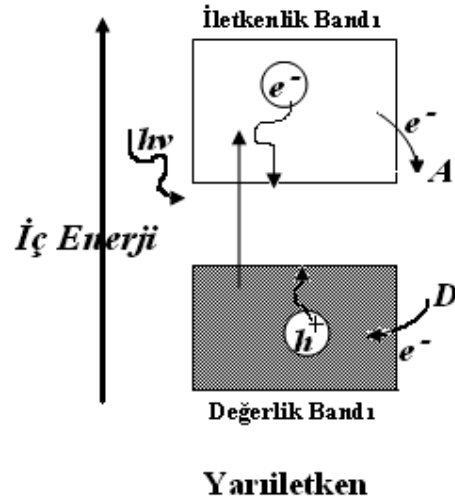
edilmezse belli bir süre sonra birleşir. Foto katalizör yarıiletkenlerin bu elektron hol çiftleri dış ortam tarafından adsorbe edilir. (Şekil 2.2) Photocatalytic aktivite 2.3 denklemi ile özetlenebilir [26]:



TiO₂ yüzeyi aydınlatıldığında yarıiletken içinde oluşan elektron hol çiftlerinden elektronlar su içindeki oksijeni indirger, holler ise organik bileşiği oksitler. Sonuçta H₂ ve •OH radikali oluşur.



TiO₂ yüzeyi ile temas halindeki okside olabilen her bileşik foto aktivite sonucu oluşan kimyasal reaksiyonlar tarafından oksitlenerek zararsız hale getirilir [10].



Şekil 2.2. Işık ile uyarılmış bir yarı iletkenin dış ortamla elektron değiş tokuşu

BÖLÜM 3. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

İnce film kaplama yöntemleri fiziksel ve kimyasal yöntemler olmak üzere ikiye ayrılabilir.

3.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri

3.1.1. Buharlaştırma

3.1.1.1. Vakum içinde buharlaştırma

Tüm sistem kapalı bir kap içinde bulunur. Kap basınca ve ısıya dayanıklı, genellikle camdan yapılır. Sistemin basıncı iki kademeli olarak değiştirilir. Basınç öncelikle mekanik olarak sonrada turbo pompa kullanılarak 10^{-6} Torr'a düşürülür. Kabin alt kısmında film yapımında kullanılacak malzemenin bulunduğu kap ısıtılarak (elektriksel yöntemlerle) malzemenin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan malzeme taşıyıcıya yapışarak üzerinde birikir. Bu kaplama yönteminde film kalınlığını etkileyen üç etken vardır:

- Buharlaşma basıncı,
- Buharlaşan malzemenin bulunduğu kap ile taşıyıcı arasındaki uzaklık,
- Buharlaşma hızı.

3.1.1.2. Reaktif buharlaştırma

Tüm sistem bu yöntemde de kapalı bir kap içinde bulunur. Kaplaması yapılacak malzemeye ısı verilerek buharlaştırılır. Malzeme buharlaşırken 10^{-2} Torr basınç altında ortama oksijen verilir. Böylece buharlaşan malzemenin oksitlenmesi sağlanır. Optiksel ölçümleri yapılacak metal malzemelerin saydam filmlerini oluşturmada kullanılır.

3.1.2. Sputtering

Bu yöntemin uygulanabilmesi için ortamda yüksüz bir gaz olmalıdır. Bu ortam içindeki bir yüzey yüksek enerjili parçacıklarla bombardıman edilerek yüzeyden atom sökülmesi sağlanır. Ortamdaki gazda pozitif iyonlar oluşturur. Bu iyonlar bir elektrik devresinin katodunu oluşturan hedef metalin yüzeyine gönderilerek taşıyıcının malzeme ile kaplanması sağlanır.

3.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri

3.2.1. Sol-jel yöntemi

Bu yöntem çalışmamızda kullandığımız yöntemdir. Dördüncü bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.2.2. Anadizasyon

Özellikle madeni kaplamalarda çözeltilerin iyon iletkenliğini kullanarak yapılan bu kaplamada, kaplamayı oluşturacak malzeme çözelti içerisinde çözülmüş olarak bulunur. Kaplanacak malzeme, yani taşıyıcı bu sistemde anodu oluşturur [9]. Devreye bir akım uygulanırsa zamanla çözelti içerisinde iyon durumunda bulunan malzeme anoda ulaşarak kaplamayı oluşturur.

3.2.3. Kimyasal buhar birikimi

Vakum içerisinde kaplanacak malzemenin buharlaştırılarak taşıyıcı üzerinde yoğunlaşması esasına dayanan bir yöntemdir. Fiziksel kaplama yöntemlerinde vakumda buharlaştırmaya benzer fakat vakumda buharlaştırma yönteminden farklı olarak çözeltilerden buhar elde edilmesinde dışardan ısı verilmez. Buhar kimyasal tepkimeler sonucunda elde edilir.

3.2.4. Elektro kaplama

Metal taşıyıcıların kaplanmasında kullanılır. Kaplanacak metal katoda, taşıyıcının kaplanacağı kaplama malzeme anoda bağlanır. Kaplanan malzemenin kalınlığı çok kolay kontrol edilebilir. Kaplanacak taşıyıcı çözelti içerisinde daldırıldığından şekli önemli değildir. Bu üstünlüklerinden ötürü bu yöntem sanayide ve araştırmalarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.2.5. Kimyasal banyo birikimi

Kaplanacak olan malzemenin çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan çözelti içerisinde kaplanacak malzeme yerleştirilir. Kaplamayı oluşturmak için dışardan akım veya gerilim uygulanmaz. Taşıyıcı üzerinde kaplama zamanla kimyasal tepkimeler sonucu oluşur.

3.3. Termophoresis Yöntemi

Kaplama olarak kullanılacak malzemedan hazırlanan çözeltiye taşıyıcı daldırılır. Çözelti içerisinde bölgeler arasında sıcaklık farkı uygulanarak parçacıkların sıcaktan soğuğa doğru hareket etmeleri sağlanır. Bu yöntemin üstün tarafı iletken bir taşıyıcıya ihtiyaç duymamasıdır.

3.4. Elektrophoresis Yöntemi

Hazırlanan çözeltiye dışardan bir elektrik alan uygulanır. Elektrik alan etkisiyle çözelti içerisindeki yüklü parçacıklar harekete geçirilir. Film kalınlığı elektrik alanın uygulanma zamanı ile değiştirilebilir.

3.5. Yerleştirme Yöntemi

Taşıyıcı yatay olarak yerleştirilir. Bu taşıyıcı üzerine belli bir yükseklikten çözelti dökülür. Film kalınlığını, taşıyıcı ile çözeltinin dökülme yüksekliği arasındaki mesafe tayin eder.

3.6. Püskürtme Yöntemi

Çözeltinin taşıyıcı üzerine püskürtülmesi esasına dayanır. Püskürtme yapılan tabancanın ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapı, çözeltinin yoğunluğu, çözeltinin püskürtülme hızı, ve püskürtme uzaklığı, kaplamanın kalitesini ve kalınlığını etkileyen önemli faktörlerdendir. Genelde sıcak taşıyıcılar kullanılır veya işlem belli bir sıcaklık değerine sahip fırın içinde yapılır.

Tüm bu yöntemler kaplama maddesinin ve taşıyıcının özelliklerine uygun olarak çok katlı filmler hazırlamada birlikte kullanılabilir.

BÖLÜM 4. SOL-JEL YÖNTEMİ

4.1. Sol-Jel Yöntemi

Geleneksel yöntemlerle, cam seramik gibi inorganik maddeler yüksek sıcaklık gerektiren işlemler sonucunda oluşturulur. Bu işlemler sırasında sıcaklık 1500 °C – 1600 °C'ye kadar çıkabilir. Bu sıcaklık çalışmaları zorlaştırır ve taşıyıcıya zarar verebilir. Daha kolay ince film oluşturabilmek için birçok kimyasal yöntem geliştirilmiş ve araştırmalara devam edilmektedir.

Bu kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir solüsyon içerdiği ve bu solüsyon kullanarak jel gibi bir yapı elde edildiği için Sol-Jel yöntemi adı altında toplanmıştır. Sol-Jel yöntemi, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklar (100-600 °C) gerektirir. Sol-Jel yöntemi, özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır [9].

Ayrıca Sol-Jel yönteminin teknolojik olarak en önemli noktası; katılaşmadan önce çözeltinin, daldırma, döndürme ve püskürtme yaygın yöntemleri ile ince film hazırlanmasında ideal olmasıdır [27]. Etkili ince film oluşturma tekniklerinden Sol-Jel yöntemi, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi ve de çok katlı filmlerin homojen şekilde oluşturulabilmesi bakımından geniş kullanım alanına sahiptir. Sol-Jel yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları ve dezavantajlarından bazıları şöyle sıralanabilir.

Sol-Jel yönteminin avantajları:

- 1.Yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmez.
2. Gerekli alet ve makine çok basittir.
3. Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz.
4. Saf kaplama elde edilebilir.

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

Sol-Jel yönteminin bazı dezavantajları;

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

4.2. İnce Film Oluşumun Fiziği

4.2.1. Daldırma yöntemi

Taşıyıcının hazırlanan çözeltiliye belirli bir hız ile daldırılması ve aynı hızla çıkarılması kuralına dayanır. Bu yöntem çoğunlukla saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırma yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Scriven'e göre daldırma ile film kaplama yöntemi beş aşamada gerçekleşir [27]. (Şekil 4.1)

1. Daldırma

2.Çıkarma (yukarı çekme)

3. Kaplama

4.Akıtma (süzülme); Alkole benzer çözücülerle yapılan kaplamalarda, bu maddelerin uçucu özelliğinden dolayı süzülme basamağına gerek yoktur.

5.Buharlaştırma

Tablo 4.1. Daldırma yönteminin avantajları.

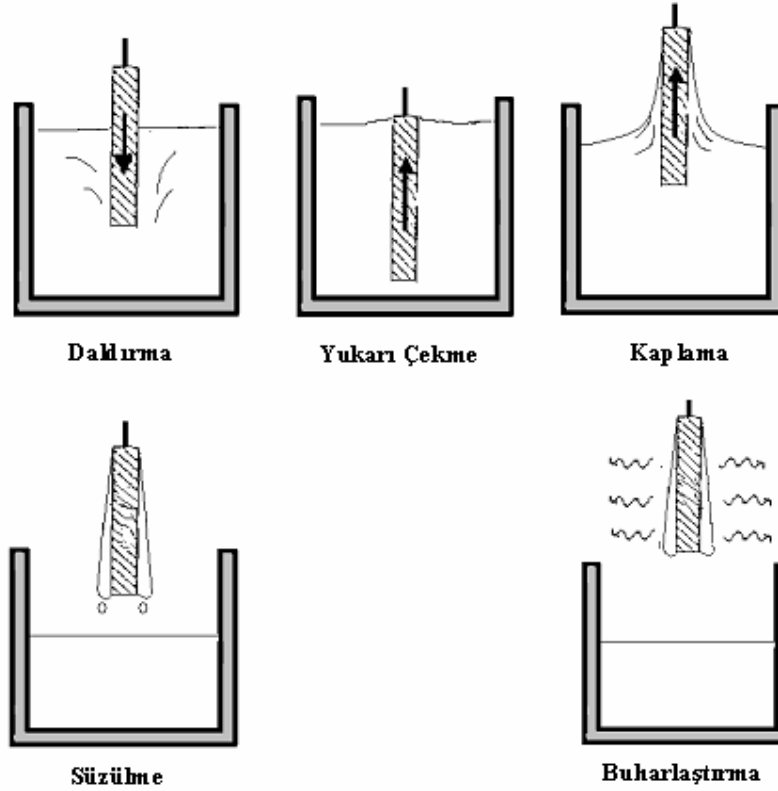
Düzgün bir kaplama elde edilir.

Kaplama kalınlığı kolayca kontrol edilebilir.

Çok katlı kaplama yapılabilir.

Değişik optik özellikleri olan bir yöntemdir.

Kaplanan cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilir.



Şekil 4.1. Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi

Hareketli taşıyıcı, çözeltiye daldırıldığı an taşıyıcının çözelti içinde kalan kısmı üzerinde akışkanlar mekaniği gereği çözelti ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Hareketli taşıyıcı sol içinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını kendisiyle beraber dışarı sürükler. Süzülme aşmasında, kaplama aşmasında meydana gelen sınır tabaka iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte yukarı hareket ederken dış tabaka çözeltiye geri döner. Yukarı ve aşağı hareket eden bu iki tabakayı ayıran ana akıntı (streamline) şiddeti film kalınlığını belirler. İşlemler sırasında ana akıntıyı belirleyen başlıca altı kuvvet vardır [10]. (Şekil 4.2.) Bu kuvvetler şunlardır.

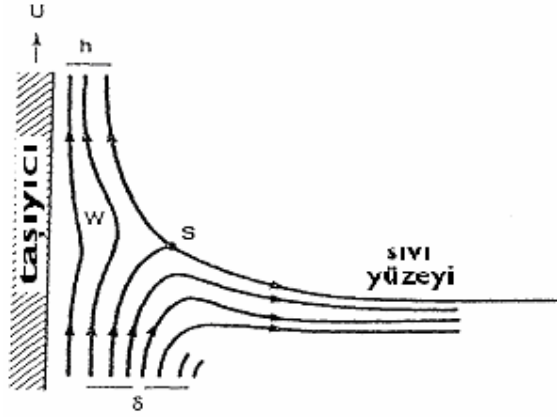
1. Hareketli taşıyıcının yukarı doğru çekilme kuvveti.
2. Yerçekimi kuvveti.
3. Sıvının konkav meniskus eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti.
4. Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti.
5. Yüzey gerilim gradyanı [28]
6. Ayırma ve birleştirme basıncı (kalınlığı $1\mu\text{m}$ 'den ince filmler için).

Sıvının viskozitesi (η) ve taşıyıcının hızı (U) yeteri kadar büyükse kaplanan filmin kalınlığı (h) viskoz sürüklenme hızı $\left(\alpha \frac{\eta U}{h}\right)$ ile yerçekimi kuvveti $(\rho g h)$ dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır [9]:

$$h = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

Bu denklemdeki c_1 orantı sabiti olup Newton sıvıları için 0,8 değerini alır. Eğer taşıyıcı hızı ve sıvının viskozitesi küçük ise kalınlık Landau-Levich bağıntısı ile belirlenir. Bu bağıntıda dengeleme viskoz sürüklenme hızı sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim oranı (γ_{LV}) denkleme katılarak elde edilir [10]:

$$h = \frac{0.94.(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{(\gamma_{LV})^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.2)$$



Şekil 4.2. Kaplama sırasındaki oluşan kuvvet çizgileri (İzgi 1998)

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

Brinker ve Ashley bu bağıntıların doğruluğunu kanıtlamalarına rağmen gerek 4.1 gerekse 4.2 denklemleri deneysel sonuçlarla tam olarak uyum içinde değildir [29]. Yapılan çeşitli deneyler bu denklemlerin uygulanabilirliğinin zayıf olduğunu göstermektedir. Deneysel sonuçlarla elde edilen film kalınlıkları 4.1 ve 4.2 denklemlerinden elde edilen değerlerden daha kalın çıkmaktadır. Bu sorunun sebepleri şöyle sıralanabilir:

1. Buharlaşma etkisinin bağıntılarda gösterilmemesi,
2. Viskozitenin sabit olmaması,
3. Her sıvının Newton sıvısı olmaması (Denklemler 4.1'deki c_1 değerinin sabit olmaması).

Bu üç etkiden en önemlisi buharlaşma etkisidir. Sol-Jel film kaplamalarında, kaplamanın katılaştırılması buharlaşma sayesinde olur. Buharlaşma aralığındaki en önemli faktör film yüzeyinden uzağa yayılan buharın difüzyon aralığıdır. Difüzyon aralığı çok ince bir tabaka (yaklaşık 1mm) içindeki gazın hareketine bağlıdır. Çünkü oluşan ufak bir konveksiyon, difüzyonu çok fazla değiştirir [27].

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

$$m = k \left(p_e - p_i \right) \quad (4.3)$$

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

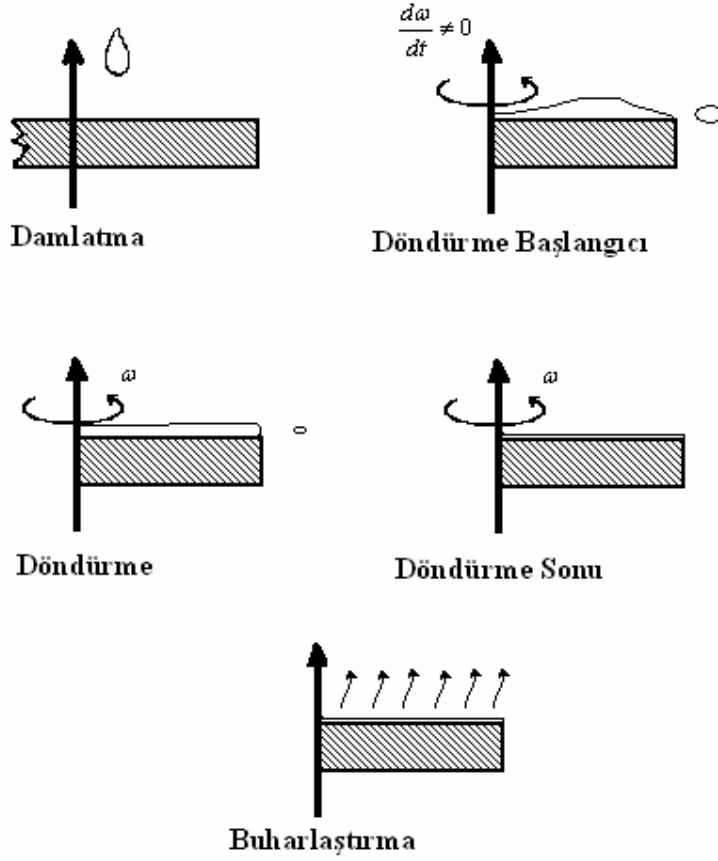
Bağıntıda da görüldüğü gibi buharlaşma oranı sıvının derinliğine bağlı değildir. Fakat işlem boyunca taşıyıcı hareketli olduğundan buharlaşma oranı üzerinde azda olsa etkilidir. Uygulamada taşıyıcı hareketinin buharlaşma oranı üzerinde etkisi k, p_e ve p_i değerlerine göre çok küçük olduğundan ihmal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

4.2.2 Döndürme yöntemi ile film kaplama

Bu yöntem sert yüzeyler veya hafif pürüzlü taşıyıcılar üzerinde ince filmler oluşturmak için kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde taşıyıcılar, çok yüksek dönme hızında, örneğin 1500-4000 devir/ dakika hızla döndürülürler.

Döndürme yöntemi ile film kaplama işlemi 5 aşamaya ayrılabilir [29]. Bu beş aşama birbirini takip eden süreçlerdir. (Şekil 4.3)

1. Birikim (Damlatma)
2. Döndürme Başlangıcı
3. Döndürme
4. Döndürme sonu (Durdurma)
5. Buharlaştırma



Şekil 4.3. Döndürme yöntemi ile film kaplama şematik gösterimi

Birikim aşamasında filmi kaplayabilecek çözüldiden daha fazlası duran veya yavaşça dönen taşıyıcı üzerine damlatılır. Daha sonra taşıyıcı yüksek bir devirle (2000-2500 devir/dakika) döndürülür. Sıvının fazlası film üzerinde merkezci kuvveti yenerek dışarı doğru ilerler ve taşıyıcıyı damlalar halinde terk eder. Üçüncü ve dördüncü aşamada taşıyıcının üzerindeki ıslak film, taşıyıcı üzerine homojen olarak dağılır. Film incelidikçe kalan sıvının akışkanlığı azalır. Beşinci aşamada, film buharlaşmadan dolayı daha da inceler. Bu aşamada gaz haline dönüşmeyen çözüldinin koyulaşması, durdurma sürecinin sonuna kadar devam eder. Film kalınlığı durdurma sürecinden sonra değişimi devralan buharlaşma sürecinin oluşturduğu incelmeye sonucudur. Buharlaşmayan bileşenlerden ne kadar kalırsa kalsın, film oldukça incelmiştir ve yapışkanlık akışı durduğu zaman ince film oluşturulmuş olur.

Film kalınlığının düzgün olmasını sağlayan iki kuvvet vardır; merkezci kuvvet ve buna ters yönde sürtünme kuvveti [9]. Döndürme sonunda oluşan film kalınlığı şu ifade ile verilir:

$$h(t) = \frac{h_{(0)}}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (4.4)$$

Buradaki $h_{(t)}$; ρ yoğunluğundaki, viskozitesi η olan ve ω açısal hızıyla döndürülen filmin t süre sonraki kalınlığıdır.

BÖLÜM 5. İNCE FİLMLERDE OPTİK BAĞINTILAR

5.1. Saydam Bir Ortamda Işığın Yansıması ve Geçirmesi

Tek katlı bir filmde veya çok katlı filmlerden yansıyan ve geçen ışık demetlerinin şiddetlerinin ve genliklerinin belirlenmesi için Maxwell eşitlikleri kurulur ve uygun sınır şartları kullanılarak çözülür.

İzotropik ortamlar için elektromanyetizma kanunları aşağıdaki gibidir:

$$\text{div}\vec{D} = \epsilon \text{div}\vec{E} = 4\pi\rho \quad (5.1)$$

$$\text{div}\vec{B} = \text{div}\vec{H} = 0 \quad (5.2)$$

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{\mu\partial\vec{H}}{c\partial t} \quad (5.3)$$

$$\text{rot}\vec{H} = \frac{4\pi\sigma\vec{E}}{c} + \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \quad (5.4)$$

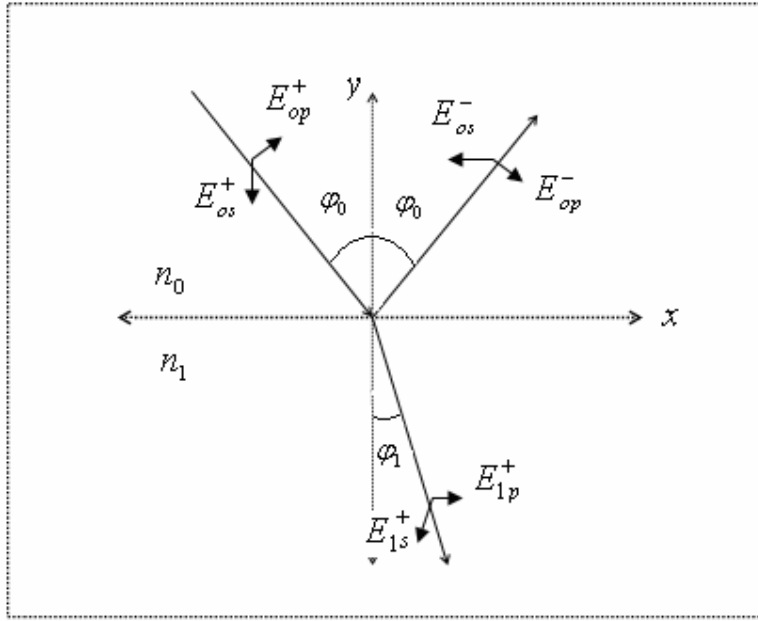
Yükün sıfır ($\sigma = 0$) olduğu bir ortamda elektromanyetik dalgaların yayılmasını ifade eden denklemler doğrudan Maxwell denklemlerine eşittir. Bu denklemler;

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = \nabla^2\vec{E} \quad (5.5)$$

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2\vec{H}}{\partial t^2} = \nabla^2\vec{H} \quad (5.6)$$

Ayrıca bu dalgaların yayılma hızı $\frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon}}$ ile verilir. ϵ ışığa eşlik eden dalgasının frekansındaki dielektrik sabittir. Optik frekanslarda μ 'nün değeri tüm malzemeler için 1'den farklıdır. Kırma indisi ışığın boşluktaki hızının ışığın ortamdaki

hızına oranı olarak tanımlanır. Bu tanımdan $n = \sqrt{\epsilon}$ sonucu elde edilir. Kırma indisleri farklı olan iki ortamı ayıran sınırdaki gelen ve yansıyan ışığın genliğinin hesaplanması Maxwell denklemlerinin sınır koşullarında çözülmesi ile elde edilir. Xy-düzlemindeki ($z=0$) bir ışını inceleyelim. Işının geliş açısı φ_0 , kırılma açısı φ_1 , ışığın geldiği ortamın kırma indisi n_0 ve geçtiği ortamın kırma indisi n_1 ile temsil edilsin. (Şekil 5.1)



Şekil 5.1. Farklı ortamlar arasına gelen yansıyan ve geçen e.m. dalga

Yüzeyle gelen dalganın elektrik alan vektörünün genlikleri, iki bileşen için E_{op}^+ ve E_{os}^+ 'dir. Yansıyan dalganın elektrik alan vektörünün genlikleri E_{op}^- , E_{os}^- ve geçen dalganın genlikleri E_{1p}^+ ve E_{1s}^+ ile gösterilsin. Gelen ve yansıyan dalgalar için ortak olan faz açısı,

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \varphi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \sin \varphi_0}{\lambda}\right)\right] \quad (5.7)$$

şeklindedir. Geçen dalga için ise,

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_1 x \sin \varphi_1}{\lambda} - \frac{2\pi n_1 z \sin \varphi_1}{\lambda}\right)\right] \quad (5.8)$$

şeklinde yazılır. λ , elektrik alana eşlik eden dalganın boşluktaki dalga boyudur. n_0 ortamından n_1 ortamına geçiş noktası koordinat ekseninin orijini kabul edilirse, bu noktada $z=0$ 'dır. x ve y yönündeki elektrik ve manyetik alan vektörlerinin toplam bileşenleri,

$$E_{ox} = (E_{op}^+ + E_{op}^-) \cos \varphi_0 \quad (5.9)$$

$$E_{oy} = E_{os}^+ + E_{os}^- \quad (5.10)$$

$$H_{ox} = n_0 (-E_{os}^+ + E_{os}^-) \cos \varphi_0 \quad (5.11)$$

$$H_{oy} = n_0 (E_{op}^+ + E_{op}^-) \quad (5.12)$$

olarak alınır. Birinci ortam için;

$$E_{ix} = E_{ip}^+ \cos \varphi_1 \quad (5.13)$$

$$E_{iy} = E_{is}^+ \quad (5.14)$$

$$H_{ix} = -n_1 E_{is}^+ \cos \varphi_1 \quad (5.15)$$

$$H_{iy} = n_1 E_{ip}^+ \quad (5.16)$$

yazılır. Geçen ve yansıyan dalgaların genlikleri, gelen dalga vektörüne sınır koşulları uygulanarak bulunur:

$$\frac{E_{op}^-}{E_{op}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_1 - n_1 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = r_{ip} \quad (5.17)$$

$$\frac{E_{ip}^+}{E_{op}^+} = \frac{2n_0 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = t_{ip} \quad (5.18)$$

$$\frac{E_{os}^-}{E_{os}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_0 - n_1 \cdot \cos \varphi_1}{n_0 \cdot \cos \varphi_0 + n_1 \cdot \cos \varphi_1} = r_{is} \quad (5.19)$$

$$\frac{E_{1s}^+}{E_{1s}^-} = \frac{2n_o \cdot \cos \varphi_o}{n_o \cdot \cos \varphi_o + n_1 \cdot \cos \varphi_o} = t_{1s} \quad (5.20)$$

Buradaki r_{1p} ve r_{1s} Fresnel yansıma katsayıları, t_{1s} ve t_{1p} Fresnel geçirme katsayılarıdır. Çok katlı tabakalar için bu katsayılar kullanılır. 5.17-18 denklemlerinde $t_{1p}=1+r_{1p}$, $t_{1s}=1+r_{1s}$ 'dir.

Bir ortamdan diğer bir ortama geçen dalga için enerjinin korunması gerekir. Soğurmanın olmadığı n kırma indisli bir ortamda yayılma düşünüldüğünde, Poynting teoremine göre; S, enerjinin yayılma doğrultusunu gösteren Poynting vektörü,

$$S = \frac{c}{4\pi} [E \times H] \quad (5.21)$$

$$S = \frac{c}{4\pi} n [E]^2 \quad (5.22)$$

yansıyan ve gelen enerjileri olarak tanımlanan yansıma çarpanı,

$$R_p = \frac{(E_{op}^-)^2}{(E_{op}^+)^2} = r_{1p}^2 \quad (5.23)$$

$$R_s = \frac{(E_{os}^-)^2}{(E_{os}^+)^2} = r_{1s}^2 \quad (5.24)$$

ve geçen ve gelen ışınların oranı olarak tanımlanan geçirme çarpanı,

$$T_p = \frac{n_1}{n_o} \frac{(E_{1p}^+)^2}{(E_{op}^+)^2} = \frac{n_1}{n_o} t_{1p}^2 \quad (5.25)$$

$$T_s = \frac{n_1}{n_o} \frac{(E_{1s}^+)^2}{(E_{os}^+)^2} = \frac{n_1}{n_o} t_{1s}^2 \quad (5.26)$$

şeklindedir. İzotropik bir ortam için normal doğrultusunda gelen ışın için $\varphi_0 = \varphi_1 = 0$ ve $\cos \varphi_0 = \cos \varphi_1 = 1$ olduğundan 5.17-20 denklemlerinden kırma indisleri ile ifade edilen yansımaya ve geçirme katsayıları 5.27 ve 5.28 denklemlerindeki gibi yazılabilir:

$$R_p = R_s = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (5.27)$$

$$T_p = T_s = \frac{4n_0n_1}{(n_0 + n_1)^2} \quad (5.28)$$

Geçiş için Snell kanunu kullanılarak 5.17-20 denklemlerinde yerine yazılırsa sadece gelme ve kırılma açıları cinsinden Fresnel katsayıları elde edilebilir:

$$r_{1p} = \frac{\tan(\varphi_1 - \varphi_0)}{\tan(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (5.29)$$

$$t_{1p} = \frac{2 \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_0}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0) \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_0)} \quad (5.30)$$

$$r_{1s} = \frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_0)}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (5.31)$$

$$t_{1s} = \frac{2 \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_0}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (5.32)$$

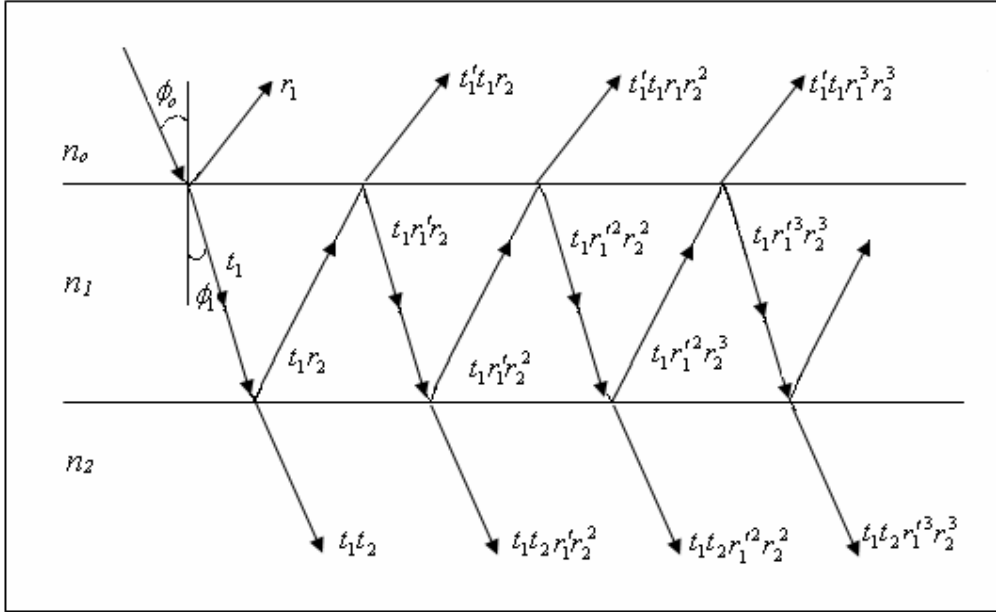
5.2. Tek Bir Filmden Işığın Yansıması ve Geçışı

İki taraftan da soğurucu olmayan yarı sonsuz tabaka ile sınırlı, kendisi de soğurucu olmayan bir tek tabaka film üzerine gelen bir ışın yansıyan ve geçen kısımlarına ayrılabilir. Her seferinde ara yüzeye gelen ışın da böyle bir ayırmanın olması ile yansıyan ve gelen ışınlar, çoklu yansıyan ve çoklu geçen bileşenlerin toplamı ile elde edilir. Yalnız tek katlı durum için toplama kolayca yapılabilir. Sonuçlar Fresnel katsayılarının uygun terimleri ile ifade edilir. Kırma indisi n_2 olan taşıyıcı üzerinde kırma indisi n_1 , kalınlığı d olan film ele alınır. Böyle bir sisteme λ dalga boyu ve birim genlikli paralel ışık demeti düşsün. İlk ortamın kırma indisi n_0 ve ortama geliş

açısı ϕ_0 olsun. 5.17-20 denklemlerinde verilen Fresnel katsayılarına dayanarak ardı ardına gelen, yansıyan ve geçen ışın demetlerinin genlikleri yazılabilir. Bu katsayıların tanımından, verilen sınır için r 'nin ve t 'nin değerlerinin ışığın yayılma doğrultusuna bağlı olduğu açıktır. Kırma indisleri n_0 ve n_1 olan ortamların ara yüzeyine normal geliş doğrultusunda gelen tek katlı tabakaları ele aldığımızda 5.17-20 denklemlerinde Fresnel katsayıları, n_0 'dan n_1 'e geçişte r_1 ve t_1 , n_1 'den n_0 'a geçişte t'_1 ve r'_1 olarak yazılabilir.

Verilen ifadeler, kutuplanmanın her iki yönü için de geçerli olacağından, 5.17-20 denklemlerindeki r_{1s} , r_{1p} ifadeleri r ve t şeklinde yazılabilir. Ayrıca r'_1 'nün de r_1 'e eşit olduğu görülür.

n_0 ortamından yansıyan ardışık ışın demetlerinin genlikleri r_1 , $t_1 t'_1 r_2$, $-t_1 t'_1 r_1 r_2^2$, $t_1 t'_1 r_1^2 r_2^3$, ... ve geçen ışınların genlikleri $t_1 t_2$, $t_1 t_2$, $t_1 t_2 r_1 r_2$, $t_1 t_2 r_1^2 r_2^2$, ... ile verilir. Filmin bir tarafından öbür tarafına kadar yol kat eden ışın için faz değişimi δ_1 ile gösterilirse;



Şekil 5.2. Tek katlı filme gelen ışının çoklu yansıması ve geçişleri

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_1 d_1 \cos \varphi_1 \quad (5.33)$$

yansıyan ışının genliğini gösterir ve ,

$$R = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots = \frac{r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (5.34)$$

şeklinde yazılır (zamana bağlı terim ihmal edilir). Fresnel katsayılarını r_1 ve r_2 şeklinde daha kolay yazabiliriz. r_1' , r_1 'e eşit olduğundan denklem 5.17-20'de enerjinin korunumundan,

$$t_1 t_1' = 1 - r_1^2 \quad (5.35)$$

yazılabilir. Böylece 5.34 denklemi,

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (5.35)$$

olur. Geçen ışının genliği ise

$$T = t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-5i\delta_1} - \dots = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (5.36)$$

ile verilir. Normal olmayan durumda gelen ışın için iki durum vardır ve bu gelen ışığın kutuplanma durumuna bağlıdır.

Geliş düzlemine paralel gelen ışının elektrik alan vektörünün paralel bileşeni için 5.17 ve 5.18 denklemlerinin uygun ifadelerinden r_1 , r_2 , t_1 , t_2 'nin yerine konulması ile yansıyan ve geçen ışının genlikleri elde edilebilir. Kutuplanmış ışının geliş düzlemine dik elektrik alan vektörü için 5.19 ve 5.20'deki Fresnel katsayıları aynen kullanılır. Eğer film soğurucu ise veya iki taraftan soğurucu ortamlarla sınırlıysa n_0 , n_1 , n_2 'nin değerleri kompleks ($n = n - ik$ gibi) olur [9]. Bu durumda filmi sınırlayan

ortamda dalgaların genlikleri ışın demetinin enerjisini verir. Normal geliş doğrultusu için 5.17 ve 5.18 denklemlerinden elde edilen fresnel katsayıları,

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad t_2 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad (5.37)$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (5.38)$$

şeklini alır. R eşleniği R^* , T eşleniği T^* ile çarpılırsa,

$$n_0 R R^* = \frac{n_0 (r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2)}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (5.39)$$

$$n_2 T T^* = \frac{n_2 t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (5.40)$$

olur. n_1 ortamında birim genlikli bir dalga düşünüldüğünde yansıma ve geçirgenlik ile ilgili bağıntılar aşağıdaki şekli alır:

$$R = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (5.41)$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (5.42)$$

5.37 ve 5.38 denklemlerini de film ve filmi sınırlayan ortamlar cinsinden yazarsak,

$$T = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad (5.44)$$

$$R = \frac{(n_0 - n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 + n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad (5.43)$$

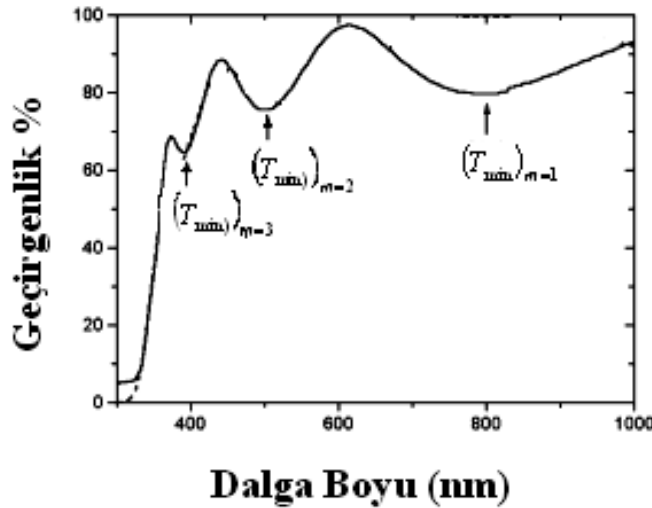
olur. Bu denklemler soğurucu olmayan ya da soğurucu olmayan ortamlarla sınırlı filmler için kullanılır [9].

5.3. Film Kalınlığının ve Dalga Boyuna Bağlı Kırma İndisinin Deneysel Olarak Tanımlanması

Düzgün bir yapıya sahip geçirgen ve homojen ince filmin kalınlığı d ve kırma indisi n , filmi çevreleyen ortamların kırma indisleri n_0 ve n_2 olduğunu bir ortamda gönderilen ışığın dalga boyu λ olmak üzere, normal geliş doğrultusunda geçirgenlik (T), yansıtma (R) denklemleri 5.41 ve 5.42'de ki gibidir [30].

Yeterli kalınlıktaki bir film için, $n_0 < n > n_2$ veya $n_0 > n < n_2$ olması durumunda (sırasıyla havanın, filmin ve taşıyıcının kırma indisi) normal geliş doğrultusunda gönderilen ışığın dalga boyuna bağlı geçirgenlik grafiği Şekil 5.3'e benzer. Geçirgenlik eğrisinde minimumlar ve maksimumlar oluşur.

Geçirgenlik eğrisindeki bu minimumları büyük dalga boyundan küçük dalga boyuna doğru T_{\min} ve R_{\min} , maksimumları için T_{\max} ve R_{\max} ifadeleriyle temsil edilirse;



Şekil 5.3. Dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrisi

$$T_{\min} \text{ için; } nd = \left[\frac{1}{4}(2m+1)\lambda \right] \quad (5.45)$$

$$T_{\max} \text{ için; } nd = \left[\frac{1}{4}(2m+2)\lambda \right] \quad (5.46)$$

$$R_{\min} \text{ için; } nd = \left[\frac{1}{4}(2m+2)\lambda \right] \quad (5.47)$$

$$R_{\max} \text{ için; } nd = \left[\frac{1}{4}(2m+1)\lambda \right] \quad (5.48)$$

şeklinde yazılabilir. Burada m (0,1,2,...) sıra numarasıdır. 5.42 denklemindeki Fresnel katsayılarının değerleri yerine yazılarak düzenlenmiş şekli T_{\min} ve T_{\max} için denklem 5.49 ve 5.50 şeklini alır:

$$T_{\min} = \left[\frac{4n_0 n^2 n_2}{(n_0 n_2 + n^2)^2} \right] \quad (5.49)$$

$$T_{\max} = \left[\frac{4n_0 n_2}{(n_0 + n_2)^2} \right] \quad (5.50)$$

5.49 ve 5.50 denklemlerinde görülmektedir ki, normal doğrultusunda gönderilen ışık için geçirgenliğin minimum değeri (T_{\min}) filmin kırma indisine bağlı olmasına rağmen, geçirgenliğin maksimum değeri (T_{\max}) filmin kırma indisine bağlı değildir.

Bu yüzden, geçirgenlik grafiğinde minimumlara karşılık gelen filmin kırma indisi $n(\lambda)$ 'nin tanımlanabilmesi için n_0 ve n_2 'nin bilinmesi gerekir. n_0 ve n_2 bilindiği takdirde 5.51 denklemini kullanılarak film kalınlığı bulunabilir. T_{\min} 'da;

$$nd = \frac{1}{4}(2m+1)\lambda \quad (5.51)$$

olacaktır. 5.49 denkleminde n çekilerek 5.52 ifadesi elde edilmektedir.

$$n(\lambda) = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right) \right] \quad (5.52)$$

Benzer şekilde normal geliş için R_{\min} ve R_{\max} 'da tanımlanabilir.

$$R_{\max} = \left(\frac{n^2 - n_0 n_2}{n^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad (5.53)$$

$$R_{\min} = \left(\frac{n_0 - n_2}{n_0 + n_2} \right)^2 \quad (5.54)$$

5.53 ve 5.54 denklemleri göstermektedir ki yalnızca R_{\max} değeri filmin kırma indisine bağlıdır. Geçirgenliğin minimum değerinden hesaplanabilen kalınlık ve dalga boyuna bağlı kırma indisi $n(\lambda)$, R_{\max} 'dan veya 5.55 ile 5.56 denklemlerinden hesaplanabilir.

$$nd = \frac{1}{4} (2m + 1)\lambda \quad (5.55)$$

$$n(\lambda) = \left[n_0 n_2 \left(\frac{1 + \sqrt{R_{\max}}}{1 - \sqrt{R_{\max}}} \right) \right]^{1/2} \quad (5.56)$$

Homojen, geçirgen, düzgün kalınlıktaki bir taşıyıcının iki yüzeyi de kaplanmış filmler için toplam yansıtma (R_B); R_F önyüzünden yansıtma, R_R taşıyıcının arka yüzündeki filmde yansıtmayı ifade etmek üzere 5.56 denklemi şeklinde verilir [30]:

$$R_B = \left(\frac{R_F + R_R - 2R_F R_R}{1 - R_F R_R} \right) \quad (5.57)$$

Taşıyıcının her iki tarafındaki filmler hemen hemen aynı özellikte olduğundan, $R_F=R_R=R_S$ şeklinde yazılabilir. Buradaki R_S yalnız bir yüzü kaplı film için yansıtmadır. Böylece 5.57 denklemi 5.58 gibi olur.

$$R_B = \left(\frac{2R_S}{1 + R_S} \right) \quad (5.58)$$

Soğurması sıfıra yakın ve geçirgen bir film için $R + T = 1$ ya da $R = 1 - T$ şeklinde yazılarak 5.58 denkleminde yerine konulursa 5.59 denklemi elde edilir.

$$T_B = \left(\frac{T_S}{2 - T_S} \right) \quad (5.59)$$

5.58 ve 5.59 denklemleri kullanılarak her iki yüzeyi de filmle kaplı bir taşıyıcı için geçirgenlik (T_B) ve yansıtma (R_B) kullanılarak etkin geçirgenlik (T_S) ve etkin yansıtma (R_S) tanımlanabilir.

$$R_S = \left(\frac{2R_B}{2 - R_B} \right) \quad (5.60)$$

$$T_S = \left(\frac{2T_B}{1 + T_B} \right) \quad (5.61)$$

Dalga boyuna (λ) bağlı kırma indisi $n(\lambda)$ için analitik dispersiyon bağıntısı 5.62'deki gibi verilir [30,31]:

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \right) \right] \quad (5.62)$$

Burada a, b ve c sabitler, N 550nm (0,55 μ m) dalga boyundaki kırma indisi olarak tanımlanmıştır.

Bu denklemin çözülebilmesi için a, b, c sabitlerinin bulunması gerekmektedir ki bununda yolu üç farklı dalga boyuna bağlı $n(\lambda)$ 'nın bulunmasından geçer. Film kalınlığı çok ince ise geçirgenlik grafiğinde üç minimum gözlenemez. Bu durumda analitik dispersiyon bağıntısı 5.63'teki gibi kullanılabilir [9].

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(a + \frac{b}{\lambda^2} \right) \right] \quad (5.63)$$

5.52 denklemi kullanılarak geçirgenlik grafiğinden üç farklı $n(\lambda)$ değeri bulunarak 5.63 denklemi sağlanır. Üç sabit bulunduktan sonra dispersiyon bağıntısı kullanılarak dalga boyuna bağlı geçirgenlik grafiği çizilebilir. 5.55 denklemiyle de film kalınlığı hesaplanır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL İŞLEMLER

6.1. Taşıyıcı Seçimi ve Temizlenmesi

Kullandığımız yöntem gereği elde edeceğimiz filmlerin homojen ve düzgün olması gerekir. Bu yüzden taşıyıcı seçimi büyük önem kazanır. Taşıyıcı olarak kullanacağımız cam düzgün olmalı ve çalışma sıcaklığına dayanabilmelidir (Yaklaşık çalışma sıcaklığı 550 °C). Bu çalışmada taşıyıcı olarak mikroskop camı (Isolab Objektträger Microscope Slide - Germany) kullanılmıştır.

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

Camlar önce su ve cama zarar vermeyecek bir temizleyici ile her iki yüzü de ovularak temizlenir. Ovma aşamasında cama zarar verilmemelidir. Yumuşak bir sünger kullanılmalıdır. Ardından camlar iyi bir şekilde tazyikli su ile durulanmalıdır. Durulanan camlar deiyonize edilmiş su içeren beherlere yerleştirilir. Camlar birbirini çizebileceğinden her behere yalnız bir cam konulmalı ve tamamının su içinde olmasına özen gösterilmelidir. Beher ultrasonik banyoda 10–15 dakika tutulur. Bu çalışmada Sonarex Super 10P ultrasonik banyo kullanılmıştır. Ultrasonik banyo çok yüksek genlikli ses dalgaları oluşturur. Bu ses dalgaları sıvı içinde duran dalgalara sebep olur. Girişim neticesinde oluşan düğümler, çukurlar ve tümsekler sıvıyı sıkıştırır ve bırakır. Bu sırada sıvıda birçok küçük baloncuk oluşturur. Sıkıştırma sırasında bu balonlar sönerler. Balonların sönmeye başlamesi sırasında meydana gelen kuvvet taşıyıcı üzerindeki yarıklara ve köşelere sıkışmış kirleri söker. Taşıyıcılar banyo

yapıldıktan sonra püskürtülen deiyonize suyla tekrar durulanır. Bir miktar kuruması için beklenir, iyi bir çözücü olan saf aseton (Extra pure acetone %99,999- Merck) ile yıkanır. Bu işlem temizliğin en son aşamasıdır. Aseton ile yıkanan taşıyıcılar, asetonun uçması için püskürtülen azot gazı ile kurutulur. Temizlenen taşıyıcılar nemden ve dış etkilere uzak tutmak için kapalı bir kaptaki tutulmalıdır. Kullanılacakları zaman son aşama tekrar edilmelidir.

Kullandığımız camların boyutu 76x26mm'dir. Ölçümlerde kullanılabilmesi için belli ebatlarda olması zorunluluğu vardır. UV ölçümleri için yaklaşık 13x45mm, XRD için 16x15mm boyutunda taşıyıcılar gerekmektedir. Temizlenen camlar Şekil 6.1'deki gibi düzgün bir şekilde kesilir. Kesim aşamasında eldiven kullanılmalı ve kesildikten sonra temizleme işlemleri tekrar edilmelidir.

13x45mm	15x15mm	15x15mm
13x45mm		

Şekil 6.1. Standart mikroskop camının kullanılabilir boyutlarda kesimi

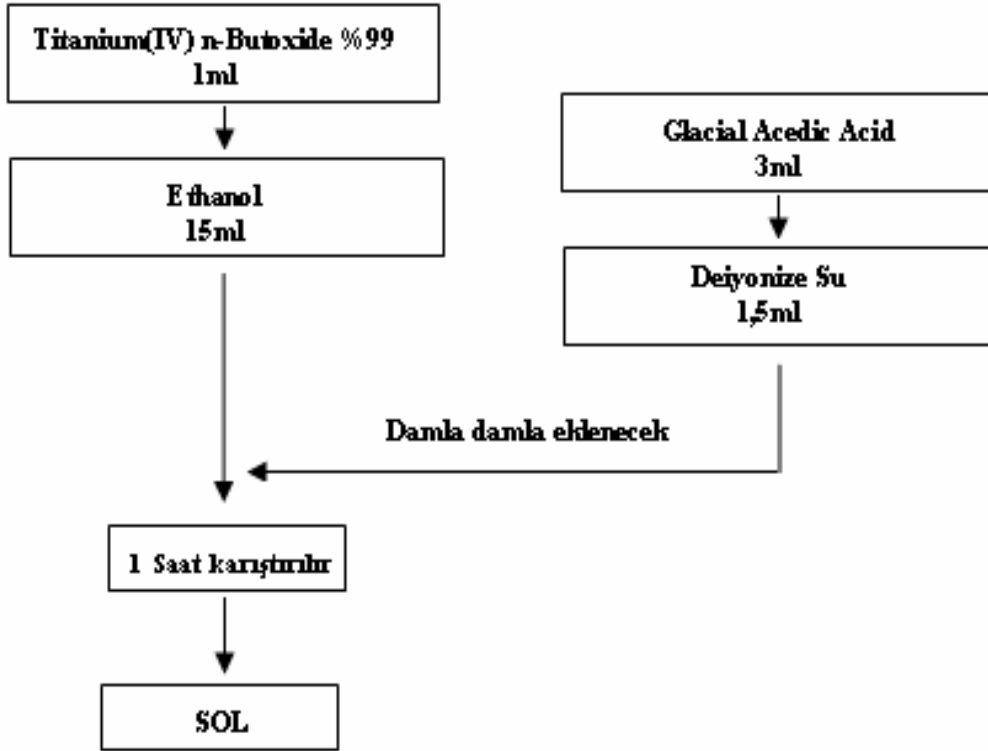
6.2. Başlangıç Materyalleri

TiO₂ film elde etmede çok farklı başlangıç malzemeleri kullanılabilir fakat sonuçta TiO₂ ince film elde edilmelidir. Elde edilen filmlerin kalınlığı başlangıç malzemelerine, kullanılan çözücüye, ortamın nemine, sıcaklığına, ara ısıtma ve son ısıtma işlemlerine bağlıdır. Yapılan çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak titanyum iso-propoksit asit [32,33], titanyum tetra butoksit [34], titanyum ethylate [35], titanyum tetraclorid [36], titanyum(IV) n-butoksit [37,38] sıkça kullanılmıştır. Çözücü olarak kullanılan madde çok uçucu olmamalı, gereken zaman diliminde kararlı olmalıdır.

Bu çalışmada titanyum (IV) n-butoksit %99 (C₁₆H₃₆O₄Ti), etanol (CH₃OH), asetik asit (CH₃COOH) ve deiyonize su kullanılmıştır

. 6.3. Çözeltinin Hazırlanması

Kullanılacak malzemenin temizlik işlemleri yapıldıktan sonra kapaklı cam behere 1ml Titanyum (IV) n-Butoksit, üzerine de 15ml etanol eklenerek manyetik karıştırıcıya konulur ve 10 dakika karışması sağlanır. Başka bir kaptaki 3ml glacial asetik asit ile 1,5ml deiyonize su iyice karıştırılır. Bu karışım bir damlalık yardımıyla karışmakta olan titanyum-etanol karışımına damla damla ilave edilir (Şekil 6.2). Çözeltinin nemden fazla etkilenmemesi için kapağı her aşamada kapalı tutulmalıdır. Çözeltide hiçbir zaman çökme ve bulanıklık olmamalıdır. Manyetik karıştırıcıda 1 saat karışan çözelti kullanım için hazırdır. Kullanılmayan çözelti karıştırıcıda tutulmalı ve ortamın nemine bağlı olarak 6-10 saat içinde kullanılmalıdır. Bozulan çözelti bulanır, içinde çökelmeler çıplak gözle görülebilir.



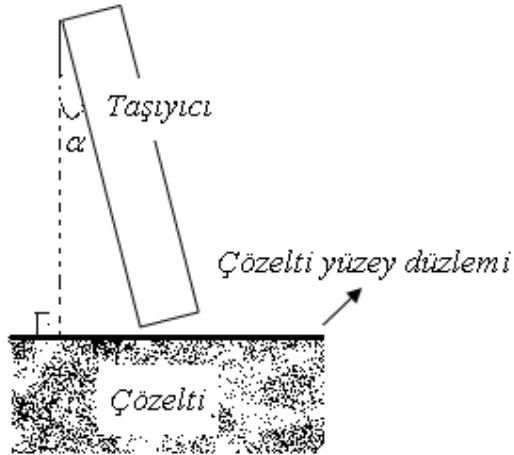
Şekil 6.2. Titanyum çözeltisi hazırlama akış şeması

6.4. Filmin Kaplanması

Bu çalışmada filmi kaplamak için daldırma (dipping) yöntemi kullanılmıştır. Kullandığımız mekanik düzenek, taşıyıcıyı belli bir düşey hızla çözeltiliye daldırıp aynı hızla çıkarma işlevi görmektedir. Düzeneğin daldırma hızı 84 mm/dakikadır.

İşlem şu şekilde yapılır. Film dikkatlice düzeneğe yerleştirilir. Taşıyıcı düzlemi ile çözeltilinin yüzey düzlemi dik olmalıdır. Taşıyıcıya düzlem dikliği bozulmayacak şekilde normalle 5-7 derecelik bir açı verilmelidir (Şekil 6.3). Yaptığımız çalışmada bu eğim verilmez ise 3. kattan sonra filmin alt kısmının bozulduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi şöyle açıklanabilir. Taşıyıcının alt sınırı çözeltiliyi aynı anda terk ettiğinden tam süzülme sağlanamamakta ve bunun neticesinde ara ısıl işlemlerinde tam olarak kurumamaktadır. Sonraki katta taşıyıcı çözeltiliye tekrar daldırıldığında kurumayan bu bölge çözünüp incelmektedir.

Temizlenen cam tutturucuya yerleştirildikten sonra daldırma ve yukarıya çekme işlemi yapılır. Süzülmesi için 1-2 dakika beklendikten sonra ıslak film elde edilmiş olur. Islak filmdeki uçucu maddelerin filmden uzaklaştırılması maddelerin için 110°C de 10 dakika ısıl işleme tabi tutulur. Bu aşama istendiği kadar tekrar edilebilir. Isıtıcıdan çıkarılan filmin sıcaklığı oda sıcaklığına düşene kadar sonraki kat kaplanmamalıdır. Aksi takdirde film üzerinde damla damla görünümünde bozuk bir yapı oluşur.

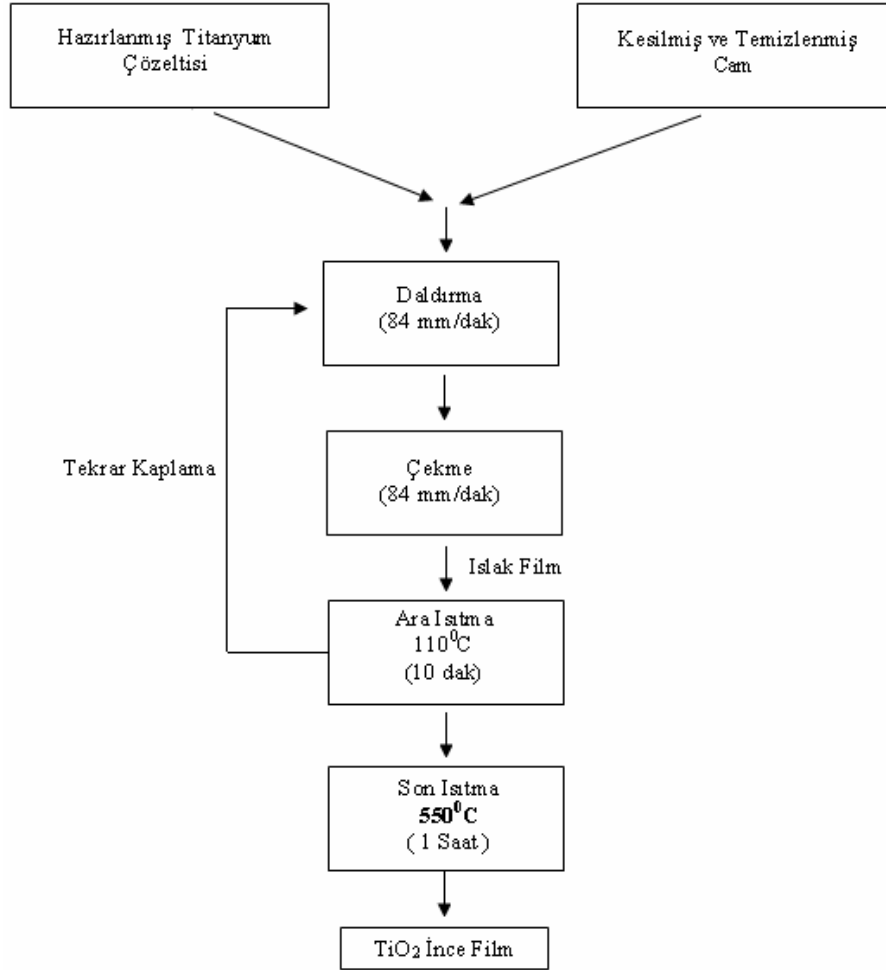


Şekil 6.3. Taşıyıcının tutturucuya yerleştirilmesi

Son katta yukarıdaki işlemler tekrarlanarak yapıldıktan sonra numune oda sıcaklığındaki fırına bırakılır ve 550°C 'de 1 saat ısıtılma tabii tutulur (Şekil 6.4). Bu çalışmada olarak voltaj ayarlı, ortalama $40^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ sıcaklık gradyanlı fırın kullanılmıştır. Bir saat sonunda aynı sıcaklık gradyanıyla oda sıcaklığına kadar soğutulur. Kristal yapıda, çok hafif kahverengi ve şeffaf TiO_2 ince filmimiz ölçümler için hazırdır.

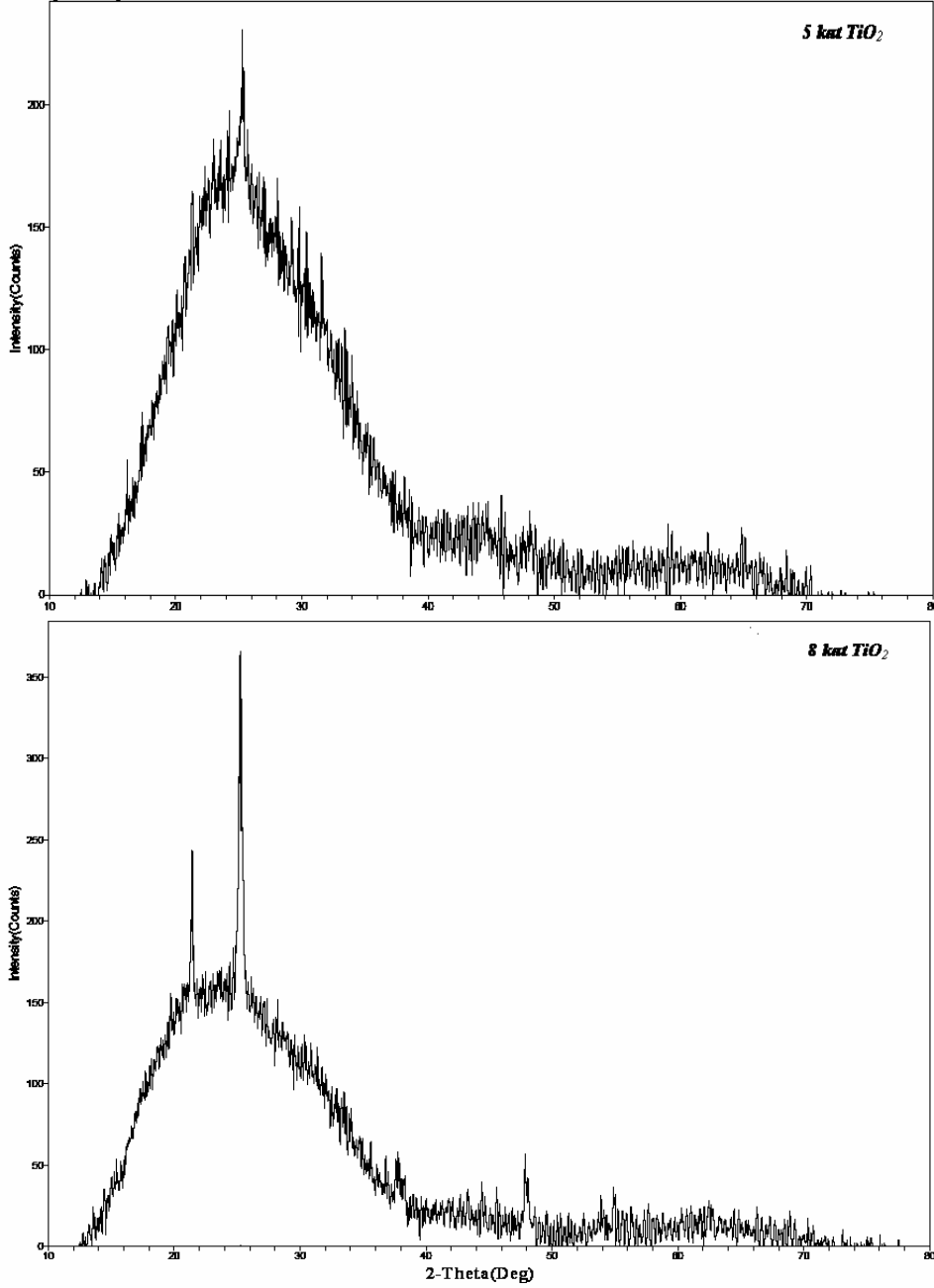
6.5. Yapısal Analiz

Uygun boyutlarda hazırlanan ince film örneklerinin XRD (X-ray diffraction) ölçümleri hazırlanan tüm filmler için yapıldı (Rigaku X-Ray Diffractometer–Japan).



Şekil 6.4. Daldırma yöntemiyle ince film kaplama akış diyagramı

5 ve 8 kat olarak normal cam üzerine hazırlanan ve 1saat 550⁰C ısıt işlem görmüş örnekleri XRD sonuçları Şekil 6.5’de gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Cam üzerine hazırlanmış 550⁰C ısıt işlem görmüş 5 kat ve 8 kat TiO₂ ince filmlerin XRD grafiği

Tablo 6.1. 5ve 8 katlı TiO₂ fillerin XRD sonuçları

Kat Sayısı	2θ	Θ	Sinθ	d(A ⁰)	(hkl)
5 Kat	25,304	12,625	0,21857	3,5200	1 0 1
8 Kat	25,270	12,635	0,2187	3,5215	1 0 1
	37,767	18,883	0,3236	2,3781	0 0 4
	47,914	23,957	0,4060	1,8971	2 0 0

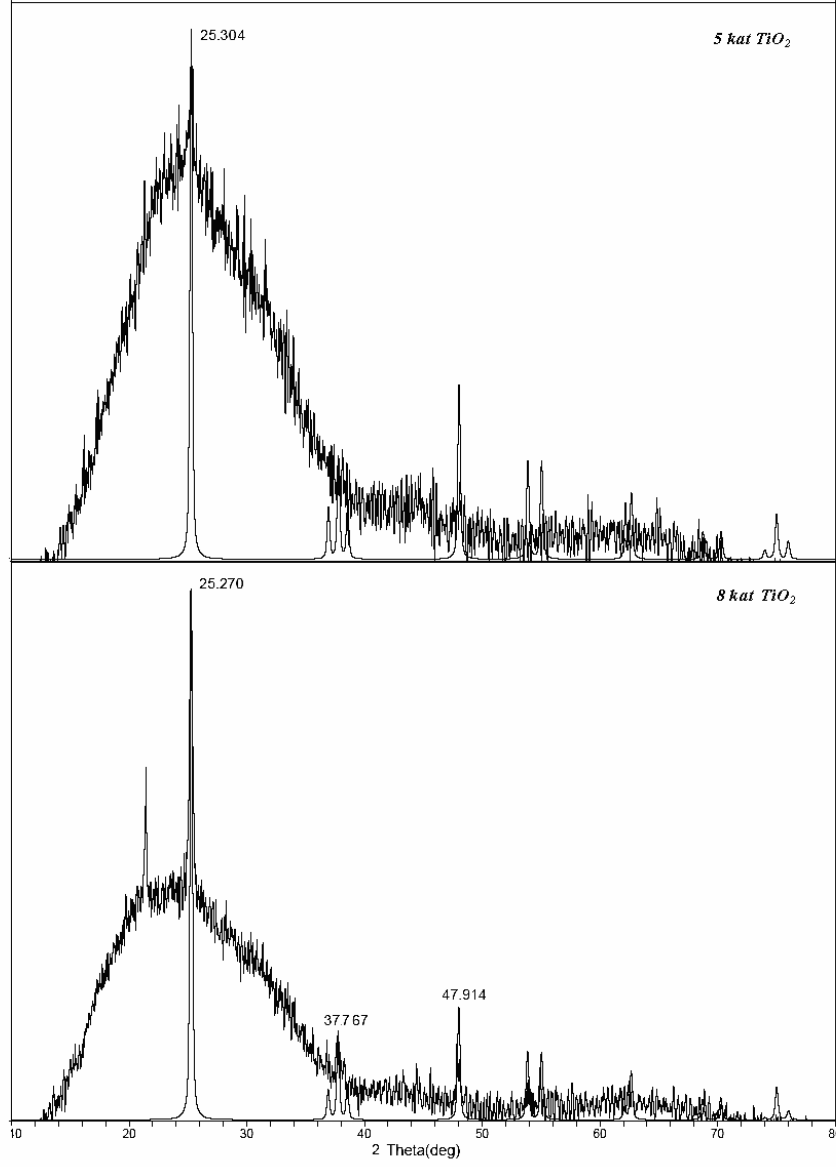
Ölçümlerde monokromatik CuK_α radyasyonu kullanıldı ve 0,02⁰ adımla 10-80⁰ arası ölçüm yapıldı. XRD sonuçları Tablo 6.1 da verilmiştir.

5 katlı hazırlanan filmde 2θ=25,304⁰ için belirgin bir pik görülmektedir. Bu pik değeri anatase yapı için standart örnekle uyumludur [39]. Bu değer anatase yapı için (101) düzlemidir (bkz. Ek-A).

8 katlı TiO₂ film için 2θ=25,270⁰, 2θ=37,767⁰, 2θ=47,914⁰ değerlerinde pikler görülmüştür. 5 kat filmde görülmeyen bu farklı iki pik sırasıyla (004) ve (200) düzlemlerine aittir. XRD grafikleri standart pik açıları ve şiddetleri ile eşleştirilmiştir (Şekil 6.6). Literatürde benzer sonuçlar elde edilmiştir. XRD sonuçlarına göre 550⁰C’de hazırlanan TiO₂ filmlerin anatase yapıda olduğu görülmüştür. Rutile yapı görülemediği çünkü daha önce yapılan çalışmalarda, rutile yapının ortaya çıkması için filmin son ısıl işlemin 600⁰C’nin üzerinde olması gerektiği ortaya konmuştur [21].

6.6. Optik Ölçümler

Cam taşıyıcılar 6.1, 6.2, 6.3 kesimindeki aşamalardan geçtikten sonra Şekil 6.4’deki akış şemasına uygun olarak 8, 10, 12, 13 ve 14 kat olarak kaplanmıştır. Çalışmalar, sıcaklığı 18-20⁰C ve nem oranı %40–45 arasında olan laboratuvar ortamında yapılmıştır. Titanyum çözeltisi nemden çok çabuk etkilenen yapıya sahiptir. Bu yüzden sol çok hızlı bulanmakta ve bozulmaktadır. Kullandığımız laboratuvar şartları dolayısıyla en fazla 14 kat film hazırlanabilmiştir.



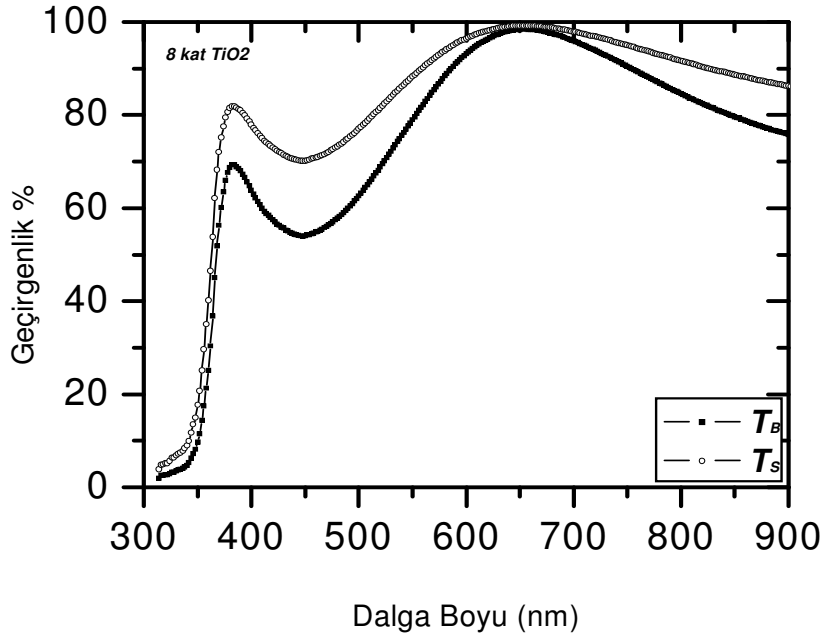
Şekil 6.6. 5 ve 8 kat TiO_2 ince filmlerin standart pik ve şiddet değerleri ile karşılaştırılması

8, 10, 12, 13 ve 14 kat olarak hazırlanan filmlerin geçirgenlik ölçümlerinde UV-Visible (Shimadzu 2401-Japan) spektrometresi kullanılmıştır. Geçirgenlik ölçümleri kullandığımız yöntem gereği normal geliş doğrultusunda, 550°C ısıtıl işlem görmüş cam referans alınarak 300-900 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır.

6.7. Hazırlanan Filmlerin Geçirgenlik Dalga Boyu ($T-\lambda$) Değişimleri

6.7.1. Katman sayısına bağlı olarak geçirgenlik değişimi

8 katlı olarak 84mm/dak daldırma hızıyla hazırlanan TiO_2 ince filmin dalga boyuna bağlı geçirgenlik grafiği Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Taşıyıcının her iki yüzeyi de kaplanmış TiO_2 ince filmin deneysel eğrisi T_B , teorik olarak tek yüzey için 5.59 denkleminde elde edilmiş eğri T_S olarak isimlendirilmiştir. Teori ile elde edilmiş eğrinin deneysel doğruluğu literatürde ispatlanmıştır [30].

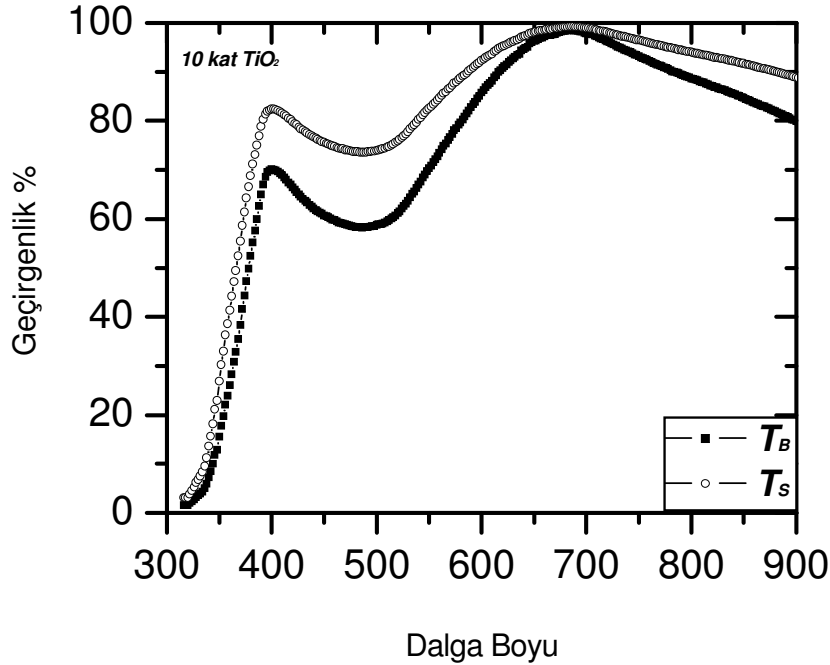


Şekil 6.7. 84 mm/dak daldırma hızında 8 kat olarak hazırlanan TiO_2 ince filmin λ -T grafiği

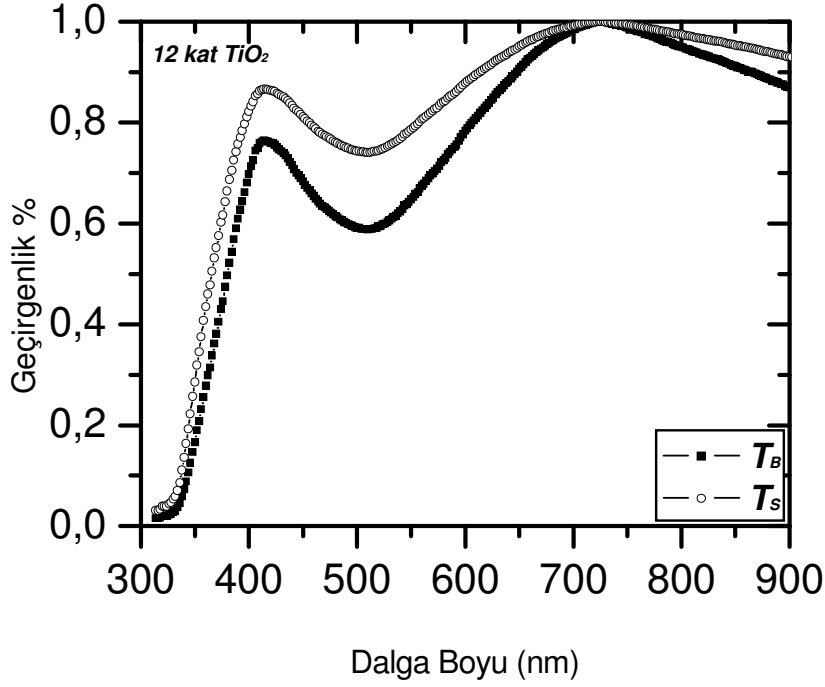
Deneysel geçirgenlik değeri (T_B) 342 nm'den sonra hızlı bir artış göstermiştir. Bu artış 390 nm dalga boyunda en büyük değerine ulaşmıştır. 448 nm'den sonra ilk artış kadar olmasa da tekrar hızlı bir artış meydana gelmiştir. En büyük geçirgenlik değerine 648 nm'de ulaşmıştır. Bu noktadaki geçirgenlik yaklaşık %99 dur.

10 kat olarak hazırlanmış filmin geçirgenlik eğrisi Şekil 6.8'de gösterilmiştir. Deneysel geçirgenlik değeri 344 nm'den sonra hızlı bir artış göstermiştir. Bu artış 400 nm dalga boyunda en büyük değerine ulaşmıştır. 1. minimum 486nm'de meydana gelmiştir. En büyük geçirgenlik değerine 686 nm'de ulaşmıştır. Bu noktadaki geçirgenlik Yaklaşık %98,5 dir.

12 kat olarak hazırlanmış filmin geçirgenlik eğrisi Şekil 6.9'da gösterilmiştir. Deneysel geçirgenlik değeri 346nm'den sonra hızlı bir artış göstermiştir. Bu artış 414nm dalga boyunda en büyük değerine ulaşmıştır. 1. minimum 510nm'de meydana gelmiştir. En büyük geçirgenlik değerine 726nm'de ulaşmıştır.



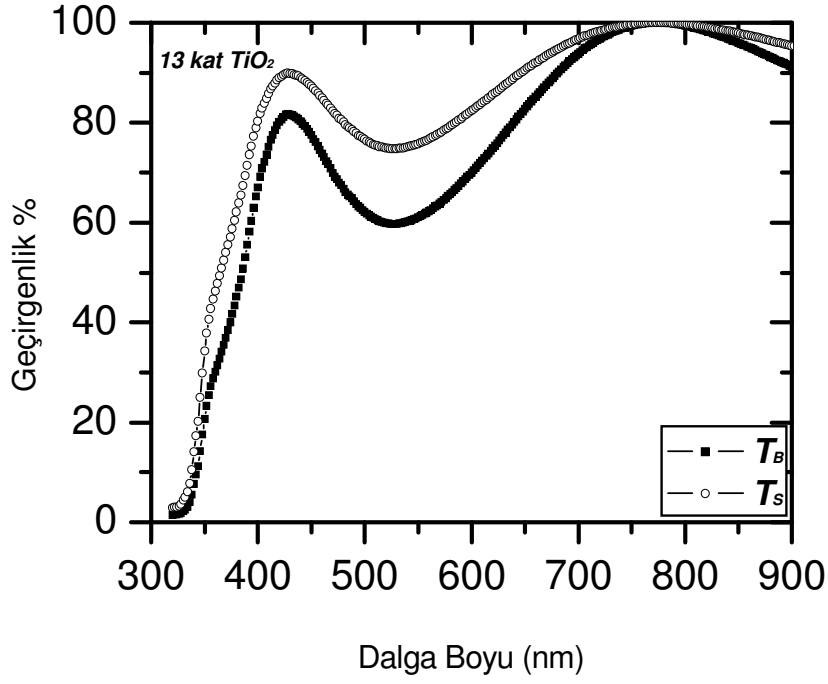
Şekil 6.8. 84mm/dak daldırma hızında 10 kat olarak hazırlanan TiO_2 ince filmin λ -T grafiği



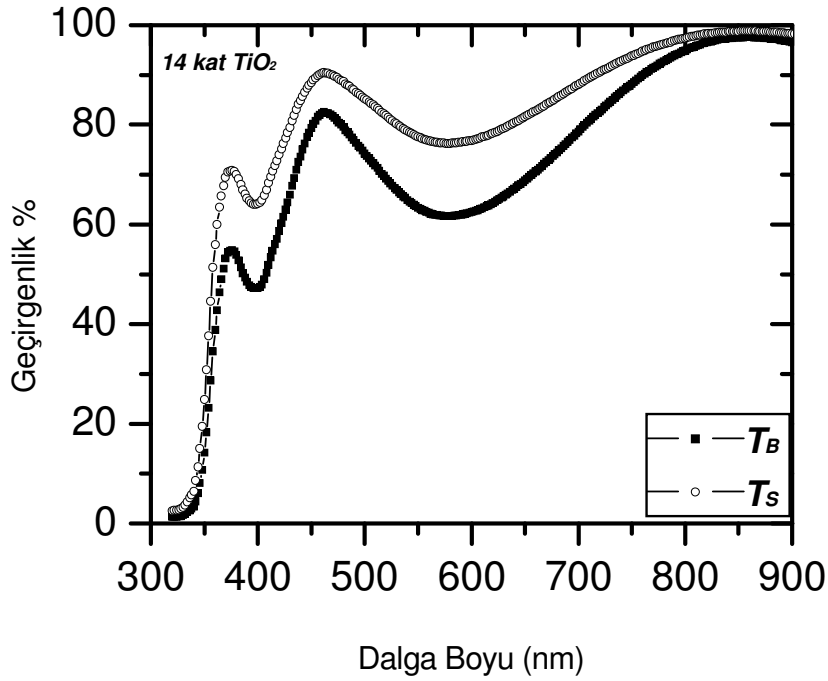
Şekil 6.9. 84mm/dak daldırma hızında 12 kat olarak hazırlanan TiO₂ ince filmin λ -T grafiği

13 kat olarak hazırlanmış filmin geçirgenlik eğrisi Şekil 6.10a'da gösterilmiştir. Deneysel geçirgenlik değeri 338 nm'den sonra hızlı bir artış göstermiştir. Bu artış oranı 360nm dalga boyuna doğru azalmaktadır. Tekrar 380nm'den sonra artış oranı büyümüş ve 428nm dalga boyunda 1.maksimum değerine ulaşmıştır. 1.minimum 528nm'de meydana gelmiştir. En büyük geçirgenlik değerine 773 nm'de ulaşmıştır.

14 kat olarak hazırlanmış filmin geçirgenlik eğrisi Şekil 6.10b'de gösterilmiştir. Deneysel geçirgenlik değeri 344 nm'den sonra hızlı bir artış göstermiştir. Bu artış 376nm dalga boyunda maksimum değere ulaşmıştır. 398nm dalga boyuna kadar azalma görülmektedir. Diğer filmlerden farklı olarak 14 katlı film 2 tane minimum değerine sahiptir. Büyük dalga boyundan küçük dalga boyuna doğru sıralandığında, 1.minimum 578nm'de 2.minimum 398nm'de meydana gelmiştir. Film geçirgenliğinin en büyük değerini 861nm'de almıştır. Bu noktadaki geçirgenlik değeri yaklaşık %97,6'dır.



a.

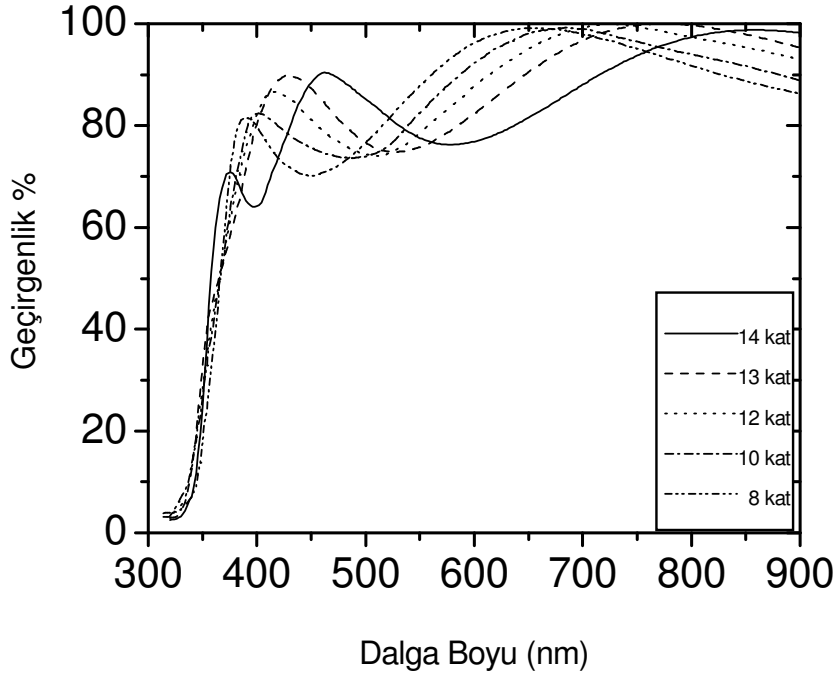


b

Şekil 6.10. 84mm/dak daldırma hızında; a) 13 kat b)14 kat olarak hazırlanan TiO_2 ince filmin λ -T grafiği

8, 10, 12, 13 ve 14 kat olarak hazırlanmış filmlerin çift kat için elde edilen deneysel verilere dayanarak teorik olarak hesaplanmış geçirgenlik eğrileri (T_s) Şekil 6.11'de gösterilmiştir.

Geçirgenlik eğrilerinden yalnız 14 kat olan filmde 2 minimum görülmüştür. Katman sayısı arttıkça hem minimumlar hem de maksimumlar uzun dalga boyuna doğru kaydığı görülmektedir. Katman sayısı arttıkça minimumların geçirgenlik değerleri de artmaktadır. Tüm filmlerde geçirgenlik değerinin yaklaşık olarak %98–100 ulaştığı bir dalga boyu mevcuttur. Bu dalga boyu katman sayısı arttıkça uzun dalga boyuna doğru kaymaktadır.



Şekil 6.11. 84mm/dak daldırma hızında 8, 10, 12, 13 ve 14 kat olarak hazırlanmış ve 550°C ısıtılmış TiO₂ ince filmlerin λ -T grafiklerinin karşılaştırılması

6.7.2. Dalga boyuna (λ) bağlı olarak kırma indisinin (n) değişimi ve film kalınlığının hesaplanması

14 katlı olarak hazırlanan filmin geçirgenlik eğrisinde (Şekil 10.b) iki minimum görülmektedir. Bu iki minimum değerine karşılık gelen geçirgenlik değerleri Denklem 5.52'de yerine konularak iki farklı dalga boyuna ait kırma indisi bulunur. Bulunan bu değerler 5.63 denkleminde karşılaştırılarak a ve b sabitleri belirlenir (bkz. Ek B). Dalga boyuna bağlı olarak kırma indisini veren genel dispersiyon denklemi 6.1'de verilmiştir.

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(0,7355 + \frac{0,0800}{\lambda^2} \right) \right] \quad (6.1)$$

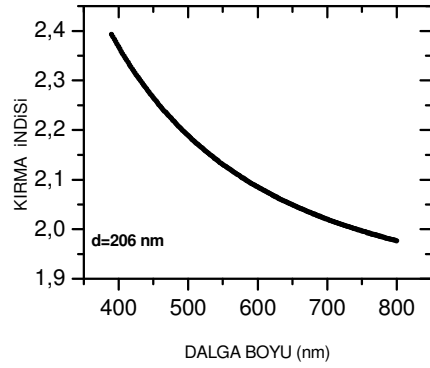
8, 10, 12, 13, 14 katlı filmlere ait dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrilerinin minimumları kullanılarak Denklem 5.52'den elde edilecek kırma indisleri ($n(\lambda)$) Denklem 6.1'de yerine konularak 550nm'deki kırma indisi olarak tanımlanan N değeri hesaplanır. Bulunan N değeri yine 6.1'denkleminde yerine konularak istenilen λ değerine karşılık $n(\lambda)$ değeri hesaplanabilir.

Şekil 6.11'de 14, 13, 12, 10 ve 8 kat olarak hazırlanmış TiO_2 ince filmlere ait dalga boyuna bağlı kırma indisinin değişimi grafikleri verilmiştir.

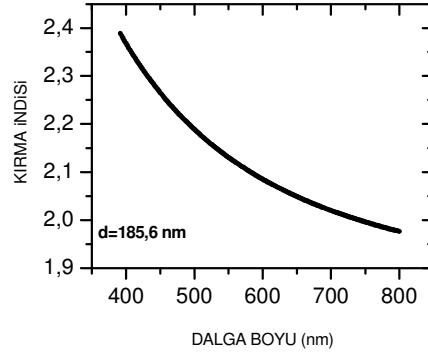
Film kalınlığını hesaplamak için 5.51 denklemini kullanılır. λ 'ya karşılık gelen kırma indisi grafikten okunarak denklemde yerine yazılarak film kalınlığı hesaplanır (bkz. Ek-B). Katman sayısına bağlı olarak elde edilen film kalınlıkları ve kalınlığa karşılık gelen kırma indisi Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2. Katman sayısına bağlı olarak elde edilen film kalınlıkları ($\lambda=550$ nm)

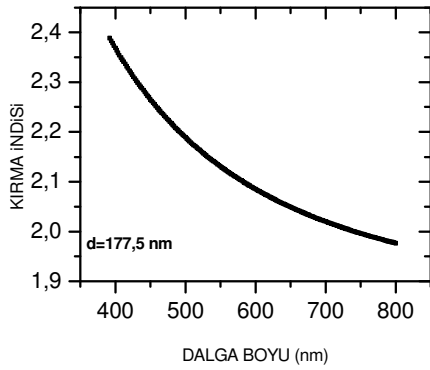
Kat Sayısı	Film Kalınlığı (d) nm	Kırma indisi(N)
8	165,5	2,130
10	174,9	2,111
12	177,5	2,109
13	185,6	2,084
14	206	2,133



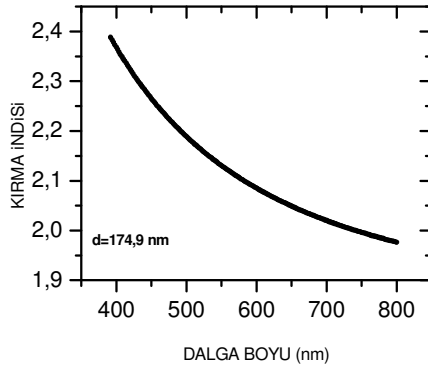
(a)



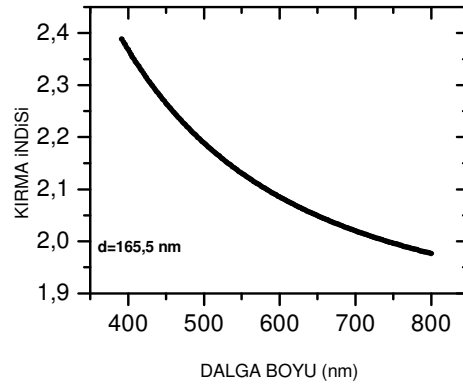
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 6.12. 84mm/dak daldırma hızında 14 (a), 13 (b), 12 (c), 10 (d) ve 8 (e) kat olarak hazırlanmış ve 550⁰C ısıtıl işlem görmüş TiO₂ ince filmlerin kırma indisinin dalga boyuna bağlı değişim grafikleri

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada titanyum (IV) n-butoksit ($C_{16}H_{36}O_4Ti$), asetik asit (CH_3COOH) ve deiyonize su, etanol (CH_3OH) başlangıç malzemeleri kullanılarak TiO_2 ince filmler hazırlanmıştır. Film hazırlamada sol-jel yöntemi kullanılmış ve filmlerin cam taşıyıcı üzerine kaplanmasında 84mm/dak düşey hızla daldırma yöntemi tercih edilmiştir. Kalınlığa bağlı olarak da değişimin incelenebilmesi için çok katmanlı filmler hazırlanmıştır.

Optik geçirgenlik ölçümleri yapılan filmlerin kırma indisleri ve kalınlıklarının hesaplanmasında spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. İndis değerleri katman ve kalınlığa bağlı olarak değerlendirilmiştir.

Çalışmalar sırasındaki gözlemler ve çalışmalar sonrasında elde edilen veriler yorumlanarak çıkarılan sonuçlar şöyle özetlenebilir.

1. Kullanılan kimyasal maddelerin saflığı önemlidir. Çözelti hazırlanırken yüksek saflıkta başlangıç malzemeleri kullanılmalıdır.

2. Laboratuvar ortamının sıcaklığı ve nemi çözeltinin ömrü açısından çok önemlidir. Yaklaşık 20-25 °C sıcaklık ve %40'ın altındaki nem film oluşturmak için uygun koşullardır. Ortamın nem değerini düşürmek solün ömrünü uzattığından özellikle çok katlı film oluşturmada film kalitesini artırır.

3. Taşıyıcı olarak kullanılacak camın kalitesi ve temizliği homojen ve düzgün bir film oluşturmak için çok önemlidir. Taşıyıcılar kesinlikle çıplak elle tutulmamalı, ultrasonik banyo sırasında birbirini çizmemeleri için önlem alınmalıdır. Temizliğin son aşaması yüksek saflıkta aseton ile yapılmalıdır. Aseton ile temizlenen camlar basınçlı azot gazı ile kurutulmalıdır.

4. Çok katlı filmler aynı solden ve aynı laboratuvar koşullarında hazırlanmalıdır. Bu durum çalışmanın tutarlılığı için önemlidir.
5. Çözeltinin hazırlanması sırasında akış şemasına ve maddelerin oranlarına uyulmalı, özellikle deiyonize suyun çözeltiliye eklenmesi sırasında çok dikkatli davranılmalıdır.
6. Taşıyıcının çözeltiliye daldırılması sırasında çözelti yüzeyi ile taşıyıcı yüzeyi birbirine dik olmalıdır. Yüzeylerin birbirine dikliği bozulmadan taşıyıcının yan yüzeyinin normalle $5-6^{\circ}$ açı yapması sağlanırsa taşıyıcı üzerindeki çözeltinin fazlası kolayca süzülme ve daha düzgün film elde edilebilmektedir.
7. Filmlerin gerek XRD gerekse UV-Visible ölçümlerinin alınmasında belli boyutlarda filmler gerekmektedir. Taşıyıcılar bu ebatlarda hazırlanmalıdır. Fakat, küçük boyutlu film hazırlamak güç olduğundan büyük boyutlu olarak hazırlanmış filmler istenilen ebatlarda film kaplamaya zarar vermeden kesilebilir.
8. Filmlerin XRD analizinin yapılmasında mevcutsa ince film aparatı kullanılmalıdır. UV ölçümü alınacak her filmin XRD analizi de yapılmalıdır. Aynı şartlarda, aynı orandaki maddelerle hazırlanmasına rağmen bazı filmlerde kristal yapı görülmeyebilmektedir.
9. Film kalınlığı, katman sayısı ve son ısıl işlem öncesi yapılan kurutma işlemlerine bağlı olarak değişmektedir. Katman sayısına ile film kalınlığındaki artış arasında tam bir doğru orantılı yoktur. Bunun sebebi, ara ısıl işlem (kurutma) sonunda filmin tam olarak kurumaması sonucu bir sonraki daldırma işleminde taşıyıcı üzerinde ıslak filmin bir kısmının tekrar çözünmesi şeklinde açıklanabilir. Kurutma sıcaklığı veya zamanı artırıldığında elde edilen filmlerde kristal yapı oluşturulamamıştır. Kristal yapıya sahip TiO_2 ince filmler hazırlamada en uygun kurutma sıcaklığı $110^{\circ}C$ ve en uygun kurutma zamanı 10 dakikadır. Filmlere uygulanacak son ısıl işlem ise 1 saat süreyle $550^{\circ}C$ veya bu sıcaklığın üzerindeki bir değerde olmalıdır.

10. Oluşturulan en kalın film 206nm'dir. Laboratuvar ortamının yüksek neminden dolayı hazırlanan çözeltiler 5-6 sat içinde bulanıp kullanılamaz hale geldiğinden daha kalın film hazırlanamamıştır. Çözeltinin hızlı bozulmasını önlemek için kalın filmlerin hazırlanmasında düşük nem oranına sahip laboratuvar ortamı kullanılmalıdır.

11. XRD analiz sonuçlarına göre TiO_2 'in anatase yapıda olduğu görülmüştür. Rutil ve brookite yapı gözlenmemiştir.

12. Dalga boyu geçirgenlik (λ -T) grafikleri incelendiğinde, film kalınlığı ne olursa olsun filmin geçirgenliğinin %98-100 olduğu bir dalga boyunun mutlaka var olduğu görülmektedir. Film kalınlığı arttıkça bu dalga boyu uzun dalga boyuna doğru kaymaktadır.

13. Dalga boyu geçirgenlik eğrisindeki minimum ve maksimumların sayısı film kalınlığı arttıkça artmaktadır. 14 katlı filmde 2 minimum diğer filmlerde tek minimum gözlenmiştir.

14. 314-324nm dalga boyunun altındaki bölgede gönderilen ışık film tarafından soğrulmaktadır. Film kalınlığı arttıkça soğurma kesim değeri uzun dalga boyuna kaymaktadır.

15. Görünür bölgeden (400-800nm) elde edilen geçirgenlik eğrisindeki minimumlar kullanarak yapılan hesaplamalarda kırma indisinin 2,08-2,14 arasında değiştiği ortaya konulmuş, film kalınlığı ile kırma indisi arasında kesin bir ilişki gözlenmemiştir. Bulunan bu değerler ışığın dalga boyunun 550nm olduğu kırma indisi değerleridir. Hesaplamalar 400-800nm arasındaki dalga boyu aralığında yapılmıştır. Kısa dalga boyuna inildikçe kırma indisi 2,4'e kadar yükselmekte, uzun dalga boyuna çıkıldıkça 1,98'e kadar düşmektedir.

Sonuç olarak yukarıda parametrelerin değiştirilmesi ile optik bakımdan amaca uygun filmlerin elde edilebileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] LIU, X., YIN, J., LIU, G.Z., YIN, Z.B., CHEN, G.X., WHANG, M., Structural characterization of TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition on GaAs (100) substrates. *App. Surf. Sci.* 2001; 174:35-39
- [2] KAIITVICHVANUKUL, P., ANANPATTARACHAI, J., PANGPOM, S., Sol-Gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photo catalytic reduction of chromium (VI) in photo catalysis process. *Science Tech. of Adv. Mater.* 2005; 6:352-358
- [3] LEPRINCE-WHANG, Y., YU-ZHANG, K., Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM. *Surf. and Coat. Tech.*, 2001; 140:155-160
- [4] KARUNAGARAN, B., CHUNG, S.J., SUH, E.K., MANGALARA, J., Dielectric and transport properties of magnetron sputtered titanium dioxide thin films. *Physica B*, 2005; 369:129-134
- [5] WALID, A.D., JOHN, H.X., YI-HE, Z., KAIHONG, Q., Surface characterization of titania films prepared at low temperatures. *Journal of Non-Crystalline solids* 2005;351:1486-1490
- [6] KARUPPUCHAMY, S., JEONG, J.M., Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electro deposition. *Mater. Chem. and Phys.*, 2005; 93:251-254
- [7] VISENTE, G. S., MARALES, A., GUTIERREZ M. T., Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coating for silicon. *Thin Solid Films* 2001; 391:133-137
- [8] ROTHSCHILD A., LEVAKOV A., SHAPIRA Y., ASHKENASY N., KOMEM Y., Surface photovoltage spectroscopy study of reduced and oxidized nanocrystalline TiO₂ films, *Surf. Sci.* 2003; 532:456-460
- [9] TÜRHAN İ., TiO₂ ve katkılı TiO₂ ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans*, İstanbul Teknik Üniv. 2000
- [10] KAYA Ö., Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-gel processing. *Yüksek Lisans*, Orta Doğu Teknik Üniv. 2002

- [11] WAUTHOZ P., RUWET M., MACHEJ T., GRANGE P., Influence of the preparation method on the $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$ catalysts in selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl. Catal.* 1999; 69:149-167
- [12] WATANABE, T., NAKAJIMA, A., WANG, R., MINABE, M., KOUZIMI, S., FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K., Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films* 1999;351:260-263,
- [13] IKEZAVA, S., HOMOYARA, H., KUBOTA, T., SUZIKI, R., KOH, S., MUTUGA, F., YOSHIOKA, T., NISHIWAKI, A., NINOMIYO, Y., Application of TiO_2 film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. *Thin Solid Films* 2001;386:173
- [14] DING Z.,HU X., YUE P.L., LU G.Q.,GREENFIELD P.F., Synthesis of anatase TiO_2 supported on porous solids by chemical vapor deposition, *Catal. Today* 2001;68:173-182
- [15] BAHNEMAN, D., Photocatalytic water; solar energy applications. *Solar Energy* 2004; 77:44-459
- [16] LINDNER, M., BAHNEMANN, D.W., HIRTHER, B., GRIEBLER, W., Solar water detoxification: novel TiO_2 powders as highly active photocatalysis. *Solar Energy* 1995;1:399-408,
- [17] KATSUMATA, K., NAKAJIMA, A., SHIOTA, T., YOSHIDA, N., WATANABE, T., KAMESHIMA, Y., OKADA, K., Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline TiO_2 thin films. *J. Photochem. Photobiology A: Chem* 2005;180(2):75-79
- [18] FAHMI, A., MINOT, C., SILVI, B., CAUSA, M., Structure of titanium dioxide. *Physical Review B* 1993; 47:717
- [19] SONAWANE, R.S., HEGDE, S.G., DONGARE, M.K., Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. *Mater. Chem. Phys.* 2002; 77:744-750
- [20] KAJITVICHYANUKUL, P., AMORNCHAT, P., Effects of diethylene glycol on TiO_2 thin film properties prepared by sol-gel process. *Sci. and Tech. of Mater.*, 2005; 6:344-347
- [21] RINO, J.P., STUDART, N., Structural correlations in titanium dioxide. *Physical Review* 1999; 59(2):6643
- [22] HOU, Y.Q., ZHUANG, D.M., ZHANG, G., ZHAO, M., WU, M.S., Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. *App. Surface Sci.* 2003; 218:97-105
- [23] Mo, S.D., Ching, W.Y., Electronic and optical properties of three phases of

- titanium dioxide; rutile, anatase, *Physical ReviewB* 1995; 51:23-32
- [24] TİNG, C.C., CHEN, S.Y., The effect of CO₂ on the structure and colour of silica gel derived materials. *Jour. and Mater. Research* 2001; 16:1712-1719
- [25] GÜLŞEN, G., İNCİ, M. N., Thermal optical properties of TiO₂ films. *Optic. Mater.* 2002;18:373-381
- [26] MELLOTT, N.P., DURUCAN, C., PANTANO, C.G., GUGLIELMI, M., Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses: Photocatalytic performance and chemical durability. *Thin Solid Films* 2006;502(1):112-120
- [27] TIĞLI, S., ZrO₂ ve TiO₂ ince filmlerinin oluşturulması ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans*, İTÜ, 2000
- [28] İZGİ, E., Characterization of superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O system prepared by sol-gel processing. *Yüksek Lisans*, Orta Doğu Teknik Üniv. 1998
- [29] BORNSİDE, D. E., MACOSKO, C. W., SCRİVEN, L. E., Photocatalysis of TiO₂ as a semiconductor. *J. Imaging Tech.* 1997;13:122-129
- [30] SREEMANY M., SEN, S., A simple spectrophotometric method for determination of the optical constant and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films. *Mater. Chem. And Phys.*, 83; 2004:169-177
- [31] FRANTA, D., OHLIDAL, I., PETRIDES, D., Optical characterization of TiO₂ thin films by the combined method of spectroscopic ellipsometry and spectroscopic photometry. *Vacuum* 2005; 80:159-162
- [32] SEN, S., MAHANTY, S., ROY, S., HEİNTZ, O., BOURGEOİS, S., CHAUMONT D., Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films. *Thin Solid Films* 2005; 474:245-249
- [33] ABDELMALEK, F., LACROIX, M., CHOVELAN, J.M., JAFFREZİC-RENAULT, N., BERKOVA, D., MATEJEC, V., KASIK, I., CHOMAT, M., GAGNAİRE, H., Consequences of TiO₂ doping on the optical properties of porous silica layers coated on silica opticals fibers. *Thin Solid Films* 1999; 340:280-287,
- [34] JİEFANG, Z., ZHANG, J., CHEN, C., ANPO, M., Preparation of hight photocatalytic activity TiO₂ with a bicrystalline phase containing anatase and TiO₂ (B). *Mater. Lett.*2005; 59: 3378-3381
- [35] IVANOVA, T., HARİZANOVA, A., SURTCHEV, M., Formation and investigation of sol-gel TiO₂-V₂O₅ system. *Mater. Lett.* 2002; 55:327-333

- [36] FUCHS, T.M., HOFFMAN, R.C., NIESEN, T.P., TEW, H., BILL, J., ALDINGER, F., *J. Mater. Chem.* 2002; 12(5):1597-1598
- [37] KLONGDEE, J., PETCHKROH, W., PHUEMPOONSATHAPORN, K., PRASERTHDAM, P., VANGNAI, A.S., PAVARAJARN, V., Activity of nanosized titania synthesized from thermal decomposition of titanium(IV) n- butoxide for the photocatalytic degradation of diuron. *Sci. and Tech. of Adv. Mater.* 2005; 6:290-295
- [38] PAYAKGUL, W., MEKASUWANDUMRONG, O., PARAVAJARN, V., PRASERTHDAM, P., Effects of reaction medium on the synthesis of TiO₂ nanocrystals by thermal decomposition of titanium (IV) n-butoxide. *Ceramics International* 2005; 31:391-397
- [39] HOWARD, C.J., SABINE, T.M., DICKSON, F. *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science* 1991; 47:462

EK A

Tablo A.1. Anatase yapı için standart pik değerleri [Howard 1991]

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)
25.307	3.5165	100	(1 0 1)	12.653	0.1422
36.950	2.4308	5.9	(1 0 3)	18.475	0.2057
37.791	2.3786	18.5	(0 0 4)	18.896	0.2102
38.570	2.3323	7.0	(1 1 2)	19.285	0.2144
48.043	1.8922	24.3	(2 0 0)	24.021	0.2642
51.966	1.7583	0.1	(2 0 2)	25.983	0.2844
53.885	1.7001	14.9	(1 0 5)	26.943	0.2941
55.068	1.6663	15.2	(2 1 1)	27.534	0.3001
62.113	1.4932	2.6	(2 1 3)	31.056	0.3349
62.689	1.4808	11.0	(2 0 4)	31.344	0.3377
68.756	1.3642	4.6	(1 1 6)	34.378	0.3665
70.297	1.3380	5.2	(2 2 0)	35.149	0.3737
74.052	1.2792	0.4	(1 0 7)	37.026	0.3909
75.050	1.2646	7.7	(2 1 5)	37.525	0.3954
76.043	1.2506	2.0	(3 0 1)	38.022	0.3998
78.661	1.2154	0.1	(2 0 6)	39.330	0.4114
80.736	1.1893	0.3	(0 0 8)	40.368	0.4204
82.166	1.1722	0.5	(3 0 3)	41.083	0.4266
82.681	1.1662	3.8	(2 2 4)	41.341	0.4288
83.166	1.1606	1.6	(3 1 2)	41.583	0.4308

Tablo A.2. Rutile yapı için standart örnek pik değerleri[Mo 1995]

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)
27.445	3.2472	100.0	(1 1 0)	13.723	0.1540
36.080	2.4873	43.6	(1 0 1)	18.040	0.2010
39.203	2.2961	6.4	(2 0 0)	19.602	0.2178
41.243	2.1871	17.0	(1 1 1)	20.622	0.2286
44.058	2.0537	6.0	(2 1 0)	22.029	0.2435
54.331	1.6872	48.0	(2 1 1)	27.166	0.2964
56.646	1.6236	13.7	(2 2 0)	28.323	0.3080
62.751	1.4795	6.5	(0 0 2)	31.376	0.3380
64.070	1.4522	6.4	(3 1 0)	32.035	0.3443
65.526	1.4234	0.5	(2 2 1)	32.763	0.3513
69.023	1.3596	15.4	(3 0 1)	34.511	0.3678
69.799	1.3463	7.7	(1 1 2)	34.900	0.3714
72.438	1.3037	0.8	(3 1 1)	36.219	0.3835
74.428	1.2737	0.2	(3 2 0)	37.214	0.3926
76.540	1.2437	1.6	(2 0 2)	38.270	0.4020
79.835	1.2004	0.9	(2 1 2)	39.917	0.4165
82.362	1.1699	2.9	(3 2 1)	41.181	0.4274
84.282	1.1480	2.0	(4 0 0)	42.141	0.4355
87.515	1.1138	0.7	(4 1 0)	43.758	0.4489
89.561	1.0936	4.8	(2 2 2)	44.780	0.4572

EK-B**a) λ 'ya bağılı olarak $n(\lambda)$ 'nın hesaplanması**

Analitik dispersiyon eşitliği $n(\lambda)$ herhangi bir dalga boyuna karşılık gelen kırma indisi, N ise 550nm dalga boyundaki kırma indisi olarak tanımlanırsa,

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(a + \frac{b}{\lambda^2} \right) \right] \quad (5.63)$$

ifadesindeki a ve b sabitleri belirlenmelidir. 550nm (0,55 μ m) dalga boyunda $n(\lambda)=N$ olmalı buradan,

$$a + \frac{b}{\lambda^2} = 1 \quad \text{ve} \quad a + \frac{b}{(0,55)^2} = 1$$

$$a + 3,3058b = 1 \quad (I)$$

a ve b sabitlerinin bulunabilmesi için geçirgenlik grafiğinde iki minimum bulunmalıdır. 14 katlı film için Şekil 6.10'dan iki minimum değeri için iki $n(\lambda)$ değeri 5.52 formülüyle bulunur. Burada $n_0=1$ havanın kırma indisi ve $n_2=1,51$ taşıyıcı camın kırma indisi.

14 kat için;

$$\lambda_1 = 0,578\mu\text{m} \text{ için } T_1 = 0,7585$$

$$\lambda_2 = 0,398\mu\text{m} \text{ için } T_2 = 0,6408$$

$$n(\lambda) = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right) \right]$$

$$n(578) = \left[\sqrt{1 \cdot 1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,7585}}{\sqrt{0,7585}} \right) \right]$$

$$\boxed{n(578) = 2,104}$$

$$n(368) = \left[\sqrt{1 \cdot 1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,6408}}{\sqrt{0,6408}} \right) \right]$$

$$\boxed{n(368) = 2,454}$$

Bu iki değer (5.63) denkleminde yerine konularak a ve b sabitleri N^2 cinsinden hesaplanır.

$$N^2(a + 2,9932b) = 4,4268 \quad (\text{II})$$

$$N^2(a + 7,3844b) = 6,0221 \quad (\text{III})$$

(I), (II) ve (III) eşitliklerinden,

$$N^2 = 4,540 \text{ ve } N = 2,130$$

$$a = 0,7355$$

$$b = 0,0800$$

Sabitler yerine yerleştirilirse

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(0,7355 + \frac{0,0800}{\lambda^2} \right) \right]$$

dispersiyon eşitliği bulunur. N değeri bilindiğinden her λ değeri için kırma indisi hesaplanır.

b) Film Kalınlığı Hesabı

Formül 5.45 den 1. minimum için ($m=1$)

$$n \cdot d = \frac{1}{4} (2m + 1) \lambda$$

$$\lambda = 578 \text{ nm için } n(578) = 2,104$$

$$d = 206,03 \text{ nm}$$

13 kat için;

T- λ grafiğinden,

$$\lambda = 528 \text{ nm}$$

$$T = 0,74802$$

$$n(528) = \left[\sqrt{1,151} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,74802}}{\sqrt{0,74802}} \right) \right]$$

$$n(528) = 2,134$$

5.63 denkleminde

$$[2,134]^2 = \left[N^2 \left(0,7355 + \frac{0,0800}{0,528^2} \right) \right]$$

$$N^2=4,454 \quad N=2,111$$

Formül 5.45'den 1. minimum için (m=1)

$$n.d = \frac{1}{4}(2m+1)\lambda$$

$$\lambda=528 \text{ nm için } n(528) = 2,134$$

$$d=185,6 \text{ nm}$$

12 kat için

T- λ grafiğinden,

$$\lambda=510 \text{ nm}$$

$$T=0,74088$$

$$n(510) = \left[\sqrt{1,1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,74089}}{\sqrt{0,74089}} \right) \right]$$

$$n(510) = 2,154$$

$$[2,154]^2 = \left[N^2 \left(0,7355 + \frac{0,0800}{0,510^2} \right) \right]$$

$$N^2=4,448 \quad N=2,109$$

Formül 5.45'den 1. minimum için (m=1)

$$n.d = \frac{1}{4}(2m+1)\lambda$$

$$\lambda=510 \text{ nm için } n(510) = 2,154$$

$$d=177,5 \text{ nm}$$

10 kat için

T- λ grafiğinden,

$$\lambda=486 \text{ nm}$$

$$T=0,7391$$

$$n(486) = \left[\sqrt{1,1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,7391}}{\sqrt{0,7391}} \right) \right]$$

$$n(486) = 2,159$$

5.63 denkleminde

$$[2,159]^2 = \left[N^2 \left(0,7355 + \frac{0,0800}{(0,486)^2} \right) \right]$$

$$N^2=4,400 \quad N=2,084$$

Formül 5.45'den 1. minimum için (m=1)

$$n \cdot d = \frac{1}{4} (2m + 1) \lambda$$

$$\lambda=486 \text{ nm için } n(486) = 2,084$$

$$d=174,9 \text{ nm}$$

8 kat için

T- λ grafiğinden,

$$\lambda=448 \text{ nm}$$

$$T=0,70079$$

$$n(448) = \left[\sqrt{1,1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,70079}}{\sqrt{0,70079}} \right) \right]$$

$$n(448) = 2,271$$

5.63 denkleminde,

$$[2,271]^2 = \left[N^2 \left(0,7355 + \frac{0,0800}{(0,448)^2} \right) \right]$$

$$N^2=4,550 \quad N=2,133$$

Denklemler 5.45'den 1. minimum için (m=1)

$$n \cdot d = \frac{1}{4} (2m + 1) \lambda$$

$$\lambda=486 \text{ nm için } n(486) = 2,202$$

$$d=165,5 \text{ nm}$$

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Uşak'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kütahya Gediz'de tamamladı. 1995 yılında girdiği Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi'ni 1999'da tamamladı ve aynı yıl Ağrı'da öğretmen olarak göreve başladı. Şanlıurfa ve Sakarya illerinde öğretmen olarak görev yaptı. Halen Sakarya Yenikent Anadolu Lisesi'nde Fizik öğretmeni olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir kız çocuğu sahibidir.