

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BRUKİT TiO_2 VE TiO_2 NANO KOMPOZİT FİMLERİN ÜRETİMİ
VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Ümit Özlem AKKAYA ARIER**

Anabilim Dalı : Fizik Mühendisliği

Programı : Fizik Mühendisliği

ARALIK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BRUKİT TiO_2 VE TiO_2 NANO KOMPOZİT FİLMLEİN ÜRETİMİ
VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Ümit Özlem AKKAYA ARIER
(509042107)**

Tezin Enstitüye Verildiğı Tarih : 22 Ağustos 2011

Tezin Savunulduğı Tarih : 9 Aralık 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma Zehra TEPEHAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Emel ÇINGİ (YTÜ)
Doç. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM (İTÜ)
Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Prof. Dr. Yani SKARLATOS (BÜ)**

ARALIK 2011

Doğa'ya,

ÖNSÖZ

Bu çalışma, nano brukit TiO_2 ve TiO_2 nano kompozit filmlerin üretimi ile filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin üretim parametrelerine olan bağımlılığının belirlenmesini içermektedir.

Söz konusu bu çalışma, İTÜ Fizik Bölümü İnce Film Laboratuvarında (İFL) gerçekleşmiştir.

Çalışmanın her aşamasında bana verdiği destek ve yardımlarından dolayı çok kıymetli danışman Hocam Prof. Dr. Fatma Tepehan'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasındaki, Raman ölçümleri için İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e, SEM analizleri için İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Gültekin Göller'e, FTIR ölçümleri için İTÜ Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Ahmet Gül'e çok teşekkür ederim.

Çalışmayı yapmamda bana verdiği destek ve yardımlarından dolayı kıymetli hocam Prof. Dr. Ender Aktulga'ya çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca beni hep destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen canım aileme emeklerinden ve varlıklarından dolayı sonsuz teşekkürler.

Her koşulda yanımda olan, sabrını hiç esirgemeyen eşime ve yaşama sevincim, canım kızım Doğa'ya Sonsuz teşekkürler.

Ağustos 2011

Ümit Özlem AKKAYA ARIER
(Araştırma Görevlisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. NANOTEKNOLOJİ	1
1.1 Nanoteknolojiye Giriş	1
1.2 Nano Malzemeler	2
2. NANO PARÇACIKLAR.....	5
2.1 Nano Parçacıkların Oluşumu	5
2.2 Çekirdeklenme	6
2.3 Çekirdek Büyümesi	7
2.4 Ostwald Olgunlaşması	7
2.5 Çekirdeklenme ve Büyüme Bağlılıları	8
2.6 Parçacık Etkileşimleri	12
3. NANO YAPILARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	15
3.1 Nano Yapıların Fiziği.....	15
3.2 Nano Kusurlar	17
3.3 Kuantum Boyut Etkisi.....	18
4. NANO YAPILARIN OPTİK ÖZELLİKLERİ	21
4.1 Absorpsiyon Etkisiyle Band Kayması	21
4.2 Yasak Band Aralığının Belirlenmesi	22
5. NANO YAPILI FİLMER	25
5.1 İnce Filmlerin Oluşumu	25
5.2 İnce Filmlerin Optik Bağlılıları	26
6. TiO₂ NANO YAPILAR	31
6.1 TiO ₂ 'nin Kristal Yapısı	31
6.2 TiO ₂ 'nin Optik Özellikleri	33
7. NANO YAPILARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	35
7.1 Sol-Jel Yöntemi.....	35
7.1.1 Daldırarak kaplama	36
7.1.2 Damlatarak kaplama.....	37
7.1.3 Döndürerek kaplama	37
7.2 Kaplama Parametrelerinin Etkisi	37
7.2.1 Su etkisi	38
7.2.2 Asit etkisi	38
7.2.3 Alkol etkisi	38
7.2.4 Isıl işlem etkisi	39
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
8.1 Amaç	41
8.2 Uygulama	41
8.3 Altlık Seçimi ve Temizlenmesi.....	42
8.4 Filmlerin Karakterizasyonu.....	42
8.5 Nano Parçacıklı TiO ₂ Filmlerin Hazırlanması	43

8.6 Farklı Su:Asit Oranında Hazırlanan Nano Parçacıklı TiO ₂ Filmlerin Karakterizasyonu.....	44
8.6.1 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano parçacıklı TiO ₂ filmlerin XRD analizi	44
8.6.2 Farklı Su:Asit Oranında Hazırlanan Nano brukit TiO ₂ Filmlerin Raman Spektroskopisi	46
8.6.3 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin TEM analizi	46
8.6.4 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin SEM analizi	47
8.6.5 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin AFM analizi	48
8.6.6 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin FTIR analizi	49
8.6.7 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin absorpsiyon değişimleri	49
8.6.8 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değişimleri.....	50
8.6.9 Farklı su:asit oranındaki solden hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değişimleri	52
8.6.10 Farklı su:asit oranındaki solden hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin yasak band aralığının belirlenmesi	53
8.7 Farklı Sıcaklıklarda Isıl İşlem Uygulanan TiO ₂ Filmlerin Karakterizasyonu	54
8.7.1 Farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan TiO ₂ filmlerin XRD analizi.....	54
8.7.2 Farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan nano brukit TiO ₂ filmlerin SEM analizi	56
8.7.3 Farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan nano brukit TiO ₂ filmlerin AFM analizi	57
8.7.4 Farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan nano brukit TiO ₂ filmlerin FTIR analizi	57
8.7.5 Farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan nano brukit TiO ₂ filmlerin absorpsiyon değişimleri.....	58
8.7.6 Farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan nano brukit TiO ₂ filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değişimleri.....	59
8.7.7 Farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan nano brukit TiO ₂ filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değişimleri.....	60
8.7.8 Farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan nano brukit TiO ₂ filmlerin yasak band aralığının belirlenmesi	62
8.8 TiO ₂ -SiO ₂ Nano-Kompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu ..	63
8.8.1 Farklı SiO ₂ :TiO ₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO ₂ -SiO ₂ nano-kompozit filmlerin XRD analizi.....	63
8.8.2 Farklı SiO ₂ :TiO ₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO ₂ -SiO ₂ nano-kompozit filmlerin Raman spektroskopisi	64
8.8.3 Farklı SiO ₂ :TiO ₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO ₂ - SiO ₂ nano-kompozit filmlerin SEM analizi	65
8.8.4 Farklı SiO ₂ :TiO ₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO ₂ -SiO ₂ nano-kompozit filmlerin AFM analizi.....	65
8.8.5 Farklı SiO ₂ :TiO ₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO ₂ - SiO ₂ nano-kompozit filmlerin FTIR analizi.....	66

8.8.6 Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano- kompozit filmlerin absorpsiyon değerleri	67
8.8.7 Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano- kompozit filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri	68
8.8.8 Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano- kompozit filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri.....	69
8.8.9 Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano- kompozit filmlerin yasak band aralığının belirlenmesi.....	71
8.9 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Nano-Kompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	72
8.9.1 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano- kompozit filmlerin XRD analizi	72
8.9.2 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano- kompozit filmlerin Raman spektroskopisi	73
8.9.3 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano- kompozit filmlerin SEM analizi.....	74
8.9.4 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano- kompozit filmlerin AFM analizi	75
8.9.5 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano- kompozit filmlerin FTIR analizi	76
8.9.6 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano- kompozit filmlerin absorpsiyon değerleri	77
8.9.7 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano- kompozit filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değişimleri	77
8.9.8 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano- kompozit filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değişimleri.....	79
8.9.9 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano- kompozit filmlerin yasak band aralığının belirlenmesi.....	80
8.10 MWCNT-Nano brukit TiO_2 filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	81
8.10.1 Farklı katkılama oranlarında hazırlanan MWCNT-nano brukit TiO_2 filmlerin XRD analizi.....	81
8.10.2 MWCNT - nano brukit TiO_2 filminin SEM analizi	82
8.10.3 Farklı katkılama hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- katkılı nano brukit TiO_2 filmlerinin AFM analizi	83
8.10.4 MWCNT - nano brukit TiO_2 filminin FTIR analizi.....	84
8.10.5 Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT - TiO_2 filmlerin absorpsiyon özellikleri	84
8.10.6 Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- TiO_2 filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değişimleri.....	85
8.10.7 Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- TiO_2 filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değişimleri	86
8.10.8 Farklı katkılama oranlarında hazırlanan MWCNT katkılı nano brukit TiO_2 filmlerin yasak band aralığının belirlenmesi.....	88
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
9.1 Sonuçlar	89
KAYNAKLAR	93

KISALTMALAR

TiO₂	: Titanyum Oksit
SiO₂	: Silisyum Oksit
Al₂O₃	: Aluminyum oksit
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirgen elektron mikroskobu
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
TEOS	: Tetraetoksi ortosilikat
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi
XRD	: X-ışını Difraksiyonu
FWHM	: Difraksiyon Pikinin Yarı yüksekliğinin Genişliği
EDS	: Elektron Kırınımı Simülasyonu
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
eV	: Elektron volt
rpm	: Dakika Başına Devir Sayısı
NaCl	: Sodyum Klorür
HCl	: Hidrojen Klorür
CVD	: Kimyasal Buhar Kaplama
PVD	: Fiziksel Buhar Kaplama

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Farklı boyutlardaki nano yapılar.	15
Çizelge 6.1 : TiO_2 'nin kristal fazların özellikleri	32
Çizelge 8.1 : Farklı su:asit hacim oranlarında hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin ortalama parçacık boyutları.....	45
Çizelge 8.2 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin ortalama parçacık boyutları.....	55
Çizelge 8.3 : Farklı $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin ortalama parçacık boyutları.....	64
Çizelge 8.4 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin ortalama parçacık boyutları.....	73
Çizelge 8.5 : Farklı MWCNT: TiO_2 hacim oranlarında hazırlanan nano brukit TiO_2 filminin ortalama parçacık boyutları.....	82

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 : Tek duvarlı karbon nanotüpler.....	3
Şekil 2.1: Ostwald Olgunlaşması.....	8
Şekil 2.2 : Boyut dağılımının kontrol süreci.....	9
Şekil 2.3 : Gibbs serbest enerjisinin değişimi.....	10
Şekil 2.4 : Lamer Diyagramı.	11
Şekil 3.1 : İnce filmlerin sonsuz kare kuyu potansiyeli yardımıyla incelenmesi.	17
Şekil 3.2 : Kristal örgüdeki yapısal kusurlar	18
Şekil 3.3 : Kuantum boyut sınırlama etkisinin gösterimi.	19
Şekil 3.4 : Nano yapılarda boyutla değişen seviye yoğunlukları.....	19
Şekil 3.5 : Nano parçacığın yarıçapının (R), eksiton yarıçapı (r) ile kıyaslanması... ..	20
Şekil 5.1 : İnce filmlerin büyüme biçimleri.....	25
Şekil 3.2 : İnce filmlerde poynting vektörünün gösterimi	27
Şekil 6.1 : TiO ₂ 'nin kristal faz yapıları.....	31
Şekil 8.1 : Nano parçacıklı TiO ₂ filmin hazırlanması diyagramı	43
Şekil 8.2 : Su:asit oranı 1 olan nano TiO ₂ solü	43
Şekil 8.3 : Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano parçacıklı TiO ₂ filmlerin X-ray difraksiyon desenleri: (a) 0.125, (b) 0.25, (c) 0.5, (d)1.....	44
Şekil 8.4 : Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin parçacık boyutlarının su:asit hacim oranına bağlı değişimleri	45
Şekil 8.5 : Su:asit hacim oranı 0.5 olan nano brukit TiO ₂ filmin Raman spektrumu ..	46
Şekil 8.6 : Su:asit hacim oranı 0.5 olan nano brukit TiO ₂ tozunun TEM resmi.....	47
Şekil 8.7 : Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin SEM resimleri: (a)1, (b)0.5.....	47
Şekil 8.8 : Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin AFM resimleri: (a)1, (b)0.5.	48
Şekil 8.9: Farklı su:asit oranlarındaki solden hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin FTIR spektrumları: (a)1, (b)0.5, (c) 0.25.....	49
Şekil 8.10 : Farklı su:asit oranlarındaki solden hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin absorpsiyon değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	50
Şekil 8.11 : Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.	51
Şekil 8.12 : Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin yansıtma değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	51
Şekil 8.13 : Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin kırma indislerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	52
Şekil 8.14 : Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	53
Şekil 8.15 : Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO ₂ filmlerin yasak band aralığı değerlerinin değişimi.....	54
Şekil 8.16 : Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem uygulanan nano brukit TiO ₂ filmlerin x-ışını kırınım desenleri.....	55
Şekil 8.17 : Nano brukit TiO ₂ filmlerin aktivasyon enerjisini belirlemek için lnd'nin (1000/T)' ye bağlı değişimi.....	56

Şekil 8.18 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin SEM resimleri: (a) 450, (b) 500, (c) 550 $^\circ\text{C}$	56
Şekil 8.19 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin AFM resimleri: (a) 450, (b) 500, (c) 550 $^\circ\text{C}$	57
Şekil 8.20 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin FTIR spektrumları: (a) 450, (b) 500, (c) 550 $^\circ\text{C}$	58
Şekil 8.21 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin absorpsiyon değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	59
Şekil 8.22 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri	59
Şekil 8.23 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin yansıtma değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	60
Şekil 8.24 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indislerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	61
Şekil 8.25 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	61
Şekil 8.26 : Farklı ısıtıl işlem sıcaklıkları uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin yasak band aralığı değerlerinin değişimi.....	62
Şekil 8.27 : Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin x-ışını kırınım desenleri: (a) SiO_2 , (b) 0.2, (c) 0.1, (d) 0.05, (e) 0.025.....	63
Şekil 8.28 : $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı 0.1 olan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmin Raman spektrumu.....	64
Şekil 8.29 : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin SEM resimleri: $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı (a) 0.2, (b)0.1.....	65
Şekil 8.30 : Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin AFM resimleri: (a) 0.2, (b)0.1, (b)0.05.....	66
Şekil 8.31 : Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin FTIR spektrumları: (a) 0.2, (b)0.1, (c)0.05.....	67
Şekil 8.32 : Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin dalgaboyuna bağlı absorpsiyon değişimleri.....	68
Şekil 8.33 : Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	68
Şekil 8.34 : Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin yansıtma değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	69
Şekil 8.35 : Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin kırma indislerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	70
Şekil 8.36 : Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	70
Şekil 8.37 : Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin yasak band aralığı değerlerinin değişimi.....	72
Şekil 8.38 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin x-ışını kırınım desenleri: (a) Al_2O_3 , (b) 0.2, (c) 0.1, (d) 0.05, (e) 0.025.....	73
Şekil 8.39 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranı 0.1 olan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmin Raman spektrumu.....	74

Şekil 8.40 : $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin SEM resimleri: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranları (a) 0.1, (b)0.05.....	74
Şekil 8.41 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin farklı bir büyütmedeki SEM resimleri: (a) 0.1, (b) 0. 025.....	75
Şekil 8.42 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin AFM resimleri: (a) 0.2, (b)0.1, (b) 0.05.....	76
Şekil 8.43 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin FTIR spektrumları: (a) 0.2, (b)0.1, (c)0.05, d)0.025.....	76
Şekil 8.44 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin absorpsiyon değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	77
Şekil 8.45 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin geçirgenliklerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	78
Şekil 8.46 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin yansıtma değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	78
Şekil 8.47 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin kırma indislerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri....	79
Şekil 8.48 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	80
Şekil 8.49 : Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin yasak band aralığı değerlerinin değişimi.....	81
Şekil 8.50 : Farklı MWCNT: TiO_2 hacim oranlarında hazırlanan filmler ile nano brukit TiO_2 filminin x-ışını kırınım desenleri: (a) 0.1, (b) 0.025, (c) nano brukit TiO_2	82
Şekil 8.51 : MWCNT: TiO_2 hacim oranı 0.025 olan MWCNT - TiO_2 filminin iki farklı büyütmedeki SEM resimleri.....	83
Şekil 8.52 : MWCNT: TiO_2 hacim oranı 0.025 olan MWCNT - TiO_2 filminin AFM resmi.....	83
Şekil 8.53 : MWCNT: TiO_2 hacim oranı 0.025 olan MWCNT - TiO_2 filminin FTIR spektrumu.....	84
Şekil 8.54 : Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT - TiO_2 filmler ile saf filmin absorpsiyon değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	85
Şekil 8.55 : Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- TiO_2 filmler ile saf filmin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	85
Şekil 8.56 : Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT - TiO_2 filmler ile saf filmin yansıtma değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	86
Şekil 8.57 : Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- TiO_2 filmler ile saf filmin kırma indislerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	87
Şekil 8.58 : Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- TiO_2 filmler ile saf filmin sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimleri.....	87
Şekil 8.59 : Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- TiO_2 filmler ile saf filmin yasak band aralığı değerlerinin değişimi.....	88

NANO BRUKİT TiO_2 VE TiO_2 NANO KOMPOZİT FİLMLEİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Günümüzde yaygın olarak kullanılan nanoteknolojide, parçacık boyutu önemli bir parametredir. Malzemelerin boyutu nano mertebesine indirgendiğinde, fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli şekilde değişir. Nano malzemelerin en önemli özelliği parçacık boyutunun küçülmesiyle yüzey alanının artmasıdır. Bu sayede bileşenlerin temas yüzeyleri artış göstermektedir. Bu çalışmadaki amaç öncelikle nano parçacıkların boyutlarını kontrol parametrelerini belirlemek ve farklı boyutlarda nanoparçacıklardan oluşan sollar, nano brukit ince filmler elde edebilmek ve elde ettiğimiz bu filmlerin yapısal ve optik özelliklerini ortaya koyabilmektir. Pek çok araştırmada yaygın olarak kullanılan TiO_2 (titania), n-tipi, geniş band aralıklı, elektrot olarak kullanılabilen bir yarıiletkenidir. Nano yapı TiO_2 filmler, güneş pili, hidrojen depolama, fotokatalitik sistemler gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatürde TiO_2 'nin brukit fazı, üretiminin zor olmasından dolayı araştırmalarda az kullanılmıştır. Bunun yanı sıra TiO_2 'nin brukit fazının fotokatalitik, güneş pili gibi uygulamalarda anataz ve rutil fazdan daha verimli olduğu bazı çalışmalarda belirtilmektedir.

Bu çalışmada, ayrıca sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile TiO_2 - SiO_2 ve TiO_2 - Al_2O_3 nano kompozit filmler ile karbon nanotüp katkılı nano brukit TiO_2 filmlerin, yapısal ve optik parametrelerinin, üretim parametrelerine bağlılığı incelenmiştir.

TiO_2 filmlerinde su:asit hacim oranı ve ısı işlem sıcaklığı gibi üretim parametrelerinin değişiminin, nano brukit TiO_2 filmlerinin parçacık boyutları üzerindeki etkisi belirlendi. Su:asit oranı 0.125 ile 1 arasında değişirken tanecik boyutu sırasıyla 4.1 ile 11.9 nm arasında değişti. Isıl işlem sıcaklığının 400°C 'dan 550°C 'a artarken tanecik boyutunun da sırasıyla 6.1 nm den 12.9 nm'ye arttığı XRD sonuçları ile belirlenmiştir. Böylece üretim parametreleriyle yapılan optimizasyonla nano parçacık içeren filmlerin parçacık boyutunun kontrolü sağlanmıştır.

Söz konusu filmlerde parçacık boyutunun azalmasıyla, bütün filmlerin absorpsiyon spektrumunda kuantum boyut etkisinden dolayı maviye kayma, optik geçirgenlik değerlerinde artış belirlenmiştir. Nano kompozit filmlerin tümünde farklı malzemelerle olan karışımlar TiO_2 'in tanecik boyutunu küçültmüştür. Ayrıca farklı hacim oranlarında yapılan deneylerde SiO_2 : TiO_2 , Al_2O_3 : TiO_2 , MWCNT: TiO_2 hacim oranlarının azalmasıyla, parçacık boyutlarında artış gözlenmiştir. Bunun aglomerasyon nedeniyle olduğu düşünülebilir.

Söz konusu filmlerde parçacık boyutunun azalmasıyla, bütün filmlerin absorpsiyon spektrumunda görülen kaymanın taneciklerin kuantum boyut etkisinden olabileceği gibi kompoziti oluşturan iki malzemenin özelliklerinden kaynaklanabileceği de düşünülmektedir. Hazırlanan filmlerin optik özelliklerinin değerlendirilmesinde söz konusu iki değişimin de dikkate alınması gerektiği belirlenmiştir.

THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NANOBROOKITE TiO_2 AND TiO_2 NANO COMPOSITE FILMS

SUMMARY

Particle size is a very important parameter for nano systems in the field of nano-technology which is commonly used today. When the material size is reduced to nano-size, the physical and chemical features of materials change significantly. The most significant characteristic of nano materials is that as the particle size decreases, the surface area increases. Owing to this fact, contact surfaces of components show an expansion.

The purpose of this study is to be able to control the material size, to produce nanobrookite thin films out of the sols that consist of different size of nanoparticles, and display the structural and optical characteristics of these films we produce. TiO_2 (titania) which is widely used in many researches is a semiconductor oxide that can be used with wide band gap, and as n-type and electrode. Nanostructured TiO_2 films are commonly used in many fields such as solar cells, hydrogen storage and photocatalytic systems. In literature, brookite phase of TiO_2 is rarely used in researches since it is difficult to produce it purely. On the other hand, in some researches, it is stated that brookite phase of TiO_2 is more efficient than anatase and rutile phases in applications such as photocatalysis and solar cells.

Also, in this study, the interaction of the structural and optical parameters of pure nanobrookite TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano composite films and MWCNT (Multi-Walled Carbon Nano Tube) doped nanobrookite films which are produced with the sol-gel coating technique has been observed in relation to the process parameters.

The effect of the change in the process parameters in TiO_2 films such as the water:acid volume ratio and heat treatment temperature over the particle sizes of nanobrookite films has been determined. While the water:acid ratio changed between 0.125 and 1, the particle size changed between 4.1 and 11.9 nm in order. By the XRD results it is determined that the particle size increased from 6.1 nm to 12.9 nm in order while the heat treatment temperature increased from 400 $^{\circ}\text{C}$ to 550 $^{\circ}\text{C}$. Thus, particle size of films which contain nanoparticles has been controlled with the optimization conducted with process parameters. With the decrease in the particle size of these films, a blue shift effect has been observed in the absorption spectra of all films due to a quantum size effect as well as an increase in the optical transmission values. In all nano composite films, the mixtures of different materials decreased the particle size of TiO_2 . The increase in the water:acid volume ratio and heat treatment temperature caused the increase in the particle size.

Also, an increase in the particle size of films was observed with the decrease in the $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$, MWCNT: TiO_2 volume ratios in the experiments conducted with different volume ratios. It can be assumed that this is due to agglomeration. In these films, it can also be thought that the shift observed in the absorption spectrum of all films could be due to the quantum size effect of particles as well as the characteristics of two materials that form the composite. It has been determined that these two changes should be considered in the evaluation of the optical properties of the prepared films.

1. NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji, kimyasal yöntemler kullanarak atomların, moleküllerin işlenmesi ve yeniden düzenlenmesiyle yeni nano yapılar elde edilmesi ve nano yapılarla katkılanarak işlevsel hale getirilen malzemelere kazandırılan özellikleri kullanarak yeni sistemler oluşturmaktadır.

1.1 Nanoteknolojiye Giriş

Malzemelerin boyutu nano mertebesinde indirgendiğinde yeni özellikler kazanır, fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli şekilde değişir. Nanoteknolojinin amaçları, nanometre boyutlu yapıların üretimi ve analizi, bu yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılması, nano ölçekli cihazların geliştirilmesi şeklinde sıralanabilmektedir. 21. yüzyıla damgasını vuran nanoteknoloji ile ilgili olarak, 1959 yılında Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde Richard Feynmann yaptığı "Aşağıda biraz daha yer var" başlıklı konuşmasıyla maddeyi her bir atomuyla kontrol edilebileceğini ve böyle bir kontrolün getireceği avantajları dile getirmiştir. Bu konuşmayı takiben 80'lerde SEM, AFM gibi cihazların geliştirilmesi ve 1985 yılında R.Smally C_{60} ile Nobel ödüllü kazanmasının ardından Eric Drexler 1986 yılında ilk nanoteknoloji terimini kullanmıştır. Bu gelişmelerle birlikte Lijima'nın, 1991'de çok duvarlı karbon nanotüpleri, 1993'de tek duvarlı karbon nanotüpleri keşfetmesiyle, nanoteknoloji konusunda yapılan çalışmalar hızlı bir şekilde artarak devam etmektedir [1]. Yunanca da 'cüce' anlamına gelen nano kelimesi herhangi bir ölçünün milyarda birini göstermektedir, örneğin; insan saç telinin kalınlığı yaklaşık olarak 105 nm, on tane yan yana konulmuş hidrojen atomunu yaklaşık 1 nm, 3-5 atomlu bir kristalin boyutu yaklaşık olarak 1-100 nm dir. Teknolojide önemli bir yere sahip olan nanoteknoloji özellikle sağlık, savunma, tekstil, enerji, elektronik, fotonik ve bilişim teknolojileri gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. Bu uygulamalar, bilgisayarların güç ve kapasitelerin artırılması, kuantum bilgisayarlar, sensörler, gelişmiş silah sistemleri, kamuflaj, akıllı giysiler, tıkanmayan stentler, kanser ilaçları, kolesterol parçalayan cihazlar, nano malzemeler kullanılarak temiz

enerji eldesi, tarım ürünlerinde iyileştirme ve geliştirme, suyu seven (süperhidrofilik) ve suyu iten (süperhidrofobik) yüzeyler, ve kumaşlara işlenen nano sensörler şeklinde sıralanabilmektedir.

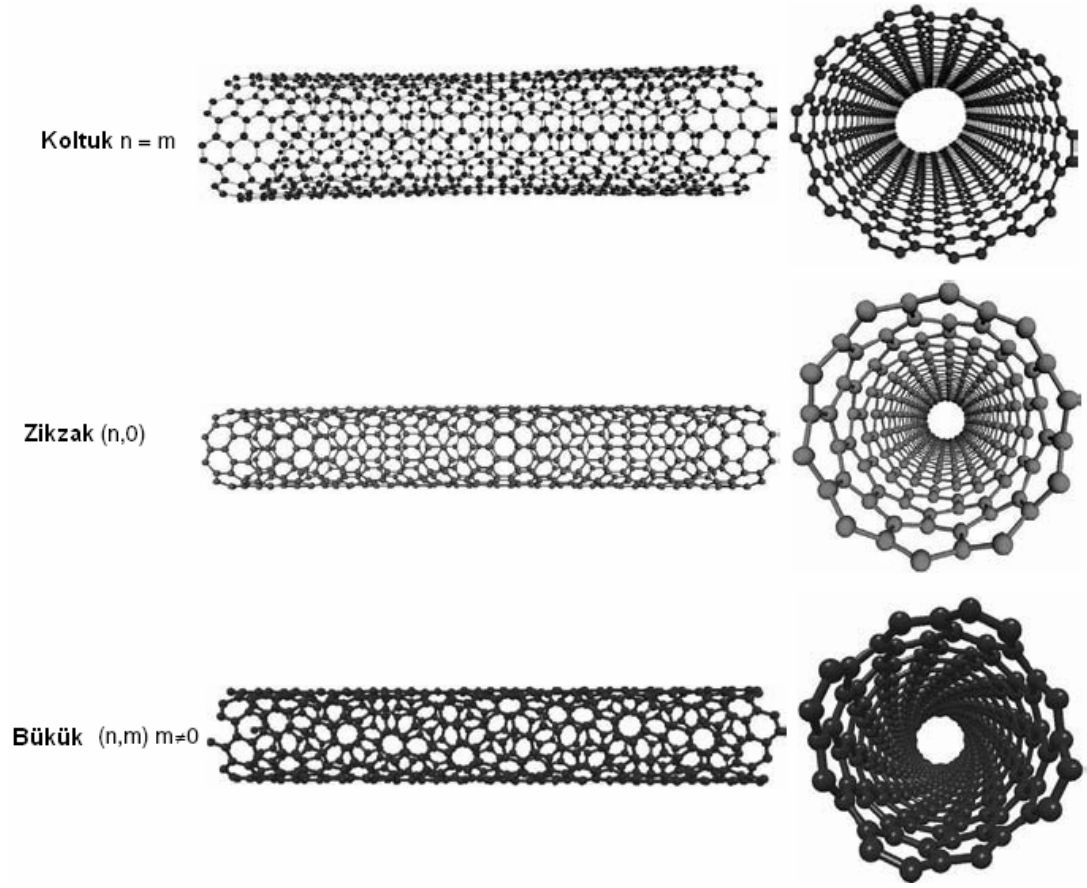
1.2 Nano Malzemeler

Nanometre boyutlarında malzeme daha işlevsel, dayanıklı, küçük (az yer kaplama), hafif, sessiz, düşük maliyetli (az enerji harcama), temiz ve hızlı işlem yapma gibi özellikler kazanmaktadır. Nano malzemeler, metaller (Zn, Ti, Al, vb.), seramikler (oksit, nitrür vb.), yarıiletkenler (SiO_2 , TiO_2 , CdSe vb.), alaşımlar, kompozit malzemeler şeklinde sıralanabilmektedir. Nano yapıları malzemeler kristal ve amorf fazlar içerebilirler, kristal boyutları en az tek boyutta 1-100 nanometredir. Moleküllerin farklı bağlanma ve kristal yapıları, farklı bandlara ve elektronik özelliklerine yol açmaktadır. Nano boyuttaki malzemelerin iletkenlik, renk, magnetik ve optik özellikleri önemli ölçüde değişebilmektedir.

Nano malzemeler, sıfır boyutlu ise kuantum nokta, nano parçacıklar, bir boyutlu ise nanotel, nanotüp, iki boyutlu ise ince filmler, üç boyutlu ise kristal yapılar ve nano kompozitler şeklinde sınıflandırılmaktadır. Malzemelerin özellikleri meydana geldikleri atomların yapısına, dizilişlerine ve parçacık boyutlarına bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Nano kompozitler, malzemelerin nano yapılarla katkılanması sonucu elde edilir.

Nano kristal ince filmler, malzemelerin çeşitli kaplama yöntemleri kullanılarak cam, plastik, çelik vb. altlık yüzeyler üzerine nano boyutta parçacık içeren malzemelerle kaplama yapılması sonucu elde edilmektedir. Kaplama işlemiyle yüzey, daha dayanıklı, daha işlevsel ve istenilen özellikte üretilebilir.

Karbon nanotüpler, grafit yapılarının belirli bir çapta bir silindir üzerine sarılması durumunda elde edilmektedir. Karbon nanotüplerde tüpün yarıçapı, sarmal açısı önemli parametrelerdir, bu parametrelerin değişmesi malzemenin elektronik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Nanotüpler çelikten daha serttir ve plastik kadar esnektir. Tek duvarlı (SWCNT), çok duvarlı (MWCNT) olmak üzere ,iki farklı karbon nanotüp yapısı vardır. Çok duvarlı (MWCNT) karbon nano-tüpler , tek duvarlı nano tüplerin eş merkezli olanıdır. Genel olarak 3 tip nanotüp vardır, koltuk (armchair), zikzak (zigzag) ve bükük (chiral) yapı olarak adlandırılır. [2-4].



Şekil 1.1: Tek duvarlı karbon nanotüpler [4].

2. NANO PARÇACIKLAR

Nano parçacıklar, üretildikleri maddelerin karakteristik özelliklerini içermeyen, kendine özgü özelliklere sahip olan yeni bir malzeme sınıfını oluştururlar. Nano parçacıklar, 100 nm'den daha küçük boyuta sahip olup geniş bir boyut ve şekil aralığında bulunabilirler. Metal, yarıiletken yada yalıtkan şeklinde üretilebilen nano parçacıklar değişik optik, elektronik ve kimyasal özellikleriyle, yaygın olarak kullanılmaktadır. Nano parçacıkların özellikleri, boyutlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Nano parçacıkların ayırt edici özelliği, hacimlerine bağlı olarak büyük bir yüzey alanına sahip olmalarıdır ve hacimli katı yapı ile kıyaslandığında düzenleme altındaki atomların geniş bir kesitine sahiptirler [5]. Parçacık boyutu azaldığında malzemenin yüzey alanında artış meydana gelmektedir. Parçacık boyutu, kullanılan malzemenin cinsi, miktarı, sıcaklığı gibi üretim parametrelerine (sıcaklık vb.) bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin büyük parçacık boyutu, malzemeye uygulanan yüksek ısı işlem sıcaklıklarında meydana gelir.

2.1 Nano Parçacıkların Oluşumu

Nano parçacıkların boyut ve şekli, üretim sürecinin kinetiği ve termodinamiği tarafından üretim aşamasında kontrol edilebilmektedir. Nano malzemelerin üretilmesi, sıvı, katı veya gaz halinde yapılabilir. Nano parçacıkların oluşum aşamaları, tepkiye giren malzemelerin konsantrasyonunun hızla artması ile ayrık çekirdeklenme, artan sıcaklıklarda meydana gelen Ostwald olgunlaştırması ve çökelti oluşumu şeklinde sıralanabilir. Nano parçacıkların oluşumunda çökeltme işlemi önemlidir. Çökeltme, genellikle üç temel adımda meydana gelmektedir; bunlar çekirdeklenme, büyüme ve olgunlaşmadır. Reaksiyonların tekrarlanması için, sıcaklık, pH, tepkime konsantrasyonu, çekirdeklenme ve büyüme oranları, yüzey enerjisi ve difüzyon katsayısı önemli parametrelerdir. Katı yada sıvı malzemenin bileşenlerinin karışması ve çözünmesiyle meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, difüzyon kontrollünü kolaylaştırmakta, bunu takiben yüksek sıcaklıklarda ısı işlem uygulanmasıyla parçacık oluşumu tamamlanmaktadır.

2.2 Çekirdeklenme

Çekirdeklenme, en küçük birim yapı yada çekirdeklerin meydana gelmesi olarak ifade edilmektedir. Çekirdeklenme süreci kendiliğinden oluşabilir yada aşırı doymun çözeltide katı malzemenin çökmesiyle meydana gelir. Çekirdeğin oluşumu için; yüksek başlangıç konsantrasyonu ya da aşırı doymunluk, düşük viskozite ve düşük kritik enerji engeli gerekmektedir. Çözeltinin doymunluğu, çekirdeklenme işleminde önemli bir rol oynamaktadır. Çözelti düşük doymunlukta ise parçacıklar küçük, kompakt ve iyi oluşmuştur. Parçacıkların şekli, kristal yapısı ve yüzey enerjilerine bağlıdır. Çözelti aşırı doymun olduğunda, büyük boyuta sahip parçacıklar oluşmaktadır. Çözeltinin daha da çok aşırı doymunluğunda, daha küçük ama sıkışmış, topaklanmış parçacıklar oluşmaktadır [6].

Homojen çekirdeklenme, çekirdekler çökelti elemanlarından oluştuğunda meydana gelmektedir. Homojen çekirdeklenme için, malzemelerin uygun konsantrasyonlarda kullanılması gerekir. Eğer tüm çekirdeklerin oluşumu, nerdeyse aynı zamanda aşırı doymun çözeltide olursa, boyutları çok dar bir aralıkta olan parçacıkların oluşumu sağlanır. Homojen çekirdeklenme, çekirdeklenmeye yardımcı olarak yabancı türler içermez. Heterojen çekirdeklenmede, yabancı türler üzerinden çekirdek oluşumu sağlanır. Heterojen çekirdeklenme, parçacıkların boyut dağılımının genişlemesine neden olmaktadır. Boyut dağılımının kontrolü için çekirdeklenme işleminin kontrol edilmesi gerekir. Homojen çekirdeklenme reaksiyonu, heterojen çekirdeklenme ile kıyasla çok yüksek bir enerji bariyerine sahiptir.

Homojen çekirdeklenme, kontrollü bir çekirdeklenme sürecinde belirli bir boyut dağılımının kontrolü için ön koşuldur [7]. Yüksek aşırı doymunluk düzeyi homojen çekirdeklenme sürecinin başlaması için gereklidir. Çekirdeklenme patlaması, kısa sürede çok şiddetli çekirdeklenme anlamına gelmekte olup homojen çekirdeklenme işlemi kısa bir sürede gerçekleşmektedir. Çekirdeklerin çok sayıda oluşumuna neden olan hızlı ve şiddetli çekirdeklenme nano parçacıkların oluşumu için önemlidir.

Parçacıkların oluşumunda, parçacık boyutunun dar bir aralıkta elde edilebilmesi için, homojen çekirdeklenme patlaması ve difüzyon kontrollü büyümenin sağlanması gerekir [7, 8]. Nano parçacıkların oluşumunda çekirdeklenmeyi takiben sırasıyla büyüme, Ostwald olgunlaşması ve çökme meydana gelmektedir. Bu işlemlerin tümü nano parçacıkların yüzey enerjisi üzerinde etkilidir.

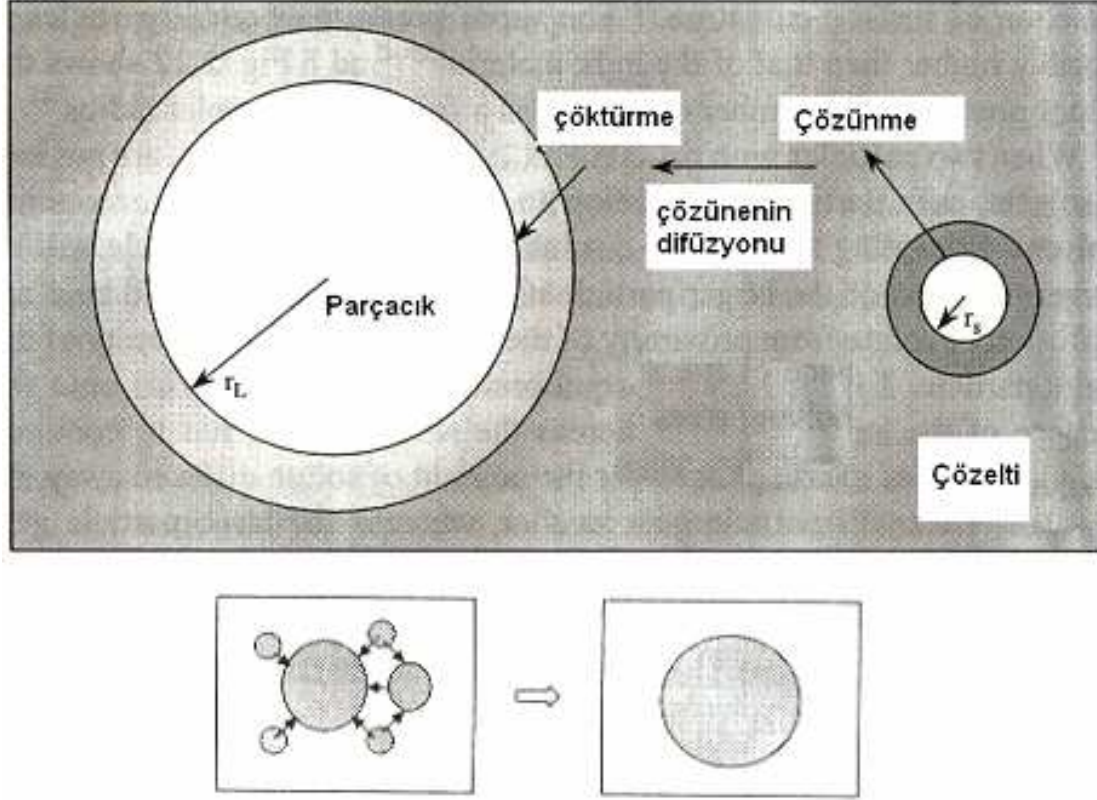
2.3 Çekirdek Büyümesi

Çekirdek büyümesi, oluşan çekirdekler üzerine çökelti elemanlarının kaplanmasıyla çekirdeklerin biçimlendirilmesi olarak ifade edilmektedir. Büyüme genellikle iki şekilde oluşmaktadır, bunlar arayüz reaksiyon kontrollü büyüme ve difüzyon kontrollü büyüme şeklinde sıralanabilmektedir. Arayüz reaksiyon kontrollü büyümede, difüzyon kontrollü büyümeden farklı olarak, uzun aralıklarda difüzyonel taşıma içermeyen değişimler gözlenmektedir. Boyut dağılımının kontrolü, difüzyon kontrollü büyüme ile sağlanmaktadır. Nano parçacıklar için parçacıkların taşınması, boyut ve şeklinin değiştirilmesi için atomik difüzyon etkin bir mekanizma olabilir. Düşük reaksiyon sıcaklıkları, istenmeyen tane büyümesini engellemektedir. Çözelti içindeki bir küçük parçacığın arayüzü kontrollü büyümesi, parçacık kritik bir boyutunu aşıtıktan sonra difüzyon kontrollü olarak gerçekleşir [6, 7].

Reaksiyon hızı, çözeltideki elemanların konsantrasyonu, sıcaklık, pH değeri, çözelti elemanlarının karışma oranı ve sırasından etkilenmektedir. Çökeltme, çekirdeklenme ve büyüme hızları gibi faktörler, parçacığın boyutunu ve yapısını etkilemektedir. Çekirdek büyümesinin süreçleri, çekirdeklenme, büyüme yüzeyine difüzyon, absorpsiyon ve yüzey büyümesi şeklinde sıralanabilir.

2.4 Ostwald Olgunlaşması

Çoğu sistemlerde, Ostwald olgunlaşması olarak isimlendirilen ikinci bir büyüme fazı meydana gelmektedir. Bu süreç, çok sayıda küçük parçacıkların çözünmesi ve büyük parçacıkların çözünen parçacıklardan monomer adı verilen birim yapıları olarak büyümesini içermektedir [9, 10]. Bu durumda çökeltinin kristal boyutunda artış gözlenmektedir. Kristal yapıdaki bu değişimler zaman geçtikçe genelde olgunlaşma olarak isimlendirilir. Bu yüzden zaman içinde, nano parçacıkların ortalama boyutu artarken genel olarak parçacıkların sayısında azalma gözlenmektedir. Aşırı doygunluk seviyesi düşükse, boyut dağılımı genişletilmesi Ostwald olgunlaşma süreciyle ortaya çıkmaktadır [8]. Dar bir aralıkta meydana gelen boyut dağılımı, çözelti içinde parçacıkların Ostwald olgunlaşması çözelti içinde meydana gelmediği sürece devam edebilir. Ancak, başlangıçta parçacık boyut dağılımının çok geniş olduğu bazı durumlarda, Ostwald olgunlaşması, daha küçük parçacıkları ortadan kaldırarak boyut birliğinin sağlanmasına katkıda bulunabilmektedir.



Şekil 2.1: Ostwald Olgunlaşması [9].

Ostwald olgunlaşması, farklı boyutlarda parçacıkların hazırlanması işlemini yürütebilir. Kararlı dağılım gerektiren pek çok sistemde aglomerasyona uğramayan parçacık gerekebilir. Bu tür parçacıkları üretmek veya üretilmiş olanları dağıtmak için kimyasal sentez sürecince dispersiyon kontrolü sağlayan yüzey aktif maddeler kullanılabilir. Bir yüzey aktif madde, genellikle organik bir bileşik içinde çözülür ve ortamın yüzey gerilimini düşürür. Brownian hareketi tarafından parçacık diğerlerinden ayrılabilir ama parçacıkların çözelti dışına yerleşmesi meydana gelmez [6]. Parçacıklar arasında rastgele yığılma, Brownian hareketi tarafından oluşturulur.

2.5 Çekirdeklenme ve Büyüme Bağlantıları

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi çekirdeklenme sürecinde parçacıkların sayısı hızlı bir artış göstermektedir. Bu artış boyut dağılımındaki genişlemeye eşlik etmekte ve çekirdeklenme periyodunun sonunda boyut dağılımı, maksimum değerine ulaşmaktadır. Ardından parçacık sayısının kararlı olduğu ve boyut dağılımının darlaştığı büyüme periyodu gelmektedir. Boyut dağılımının kontrol mekanizması, büyüme periyodu içinde çalışmaktadır.

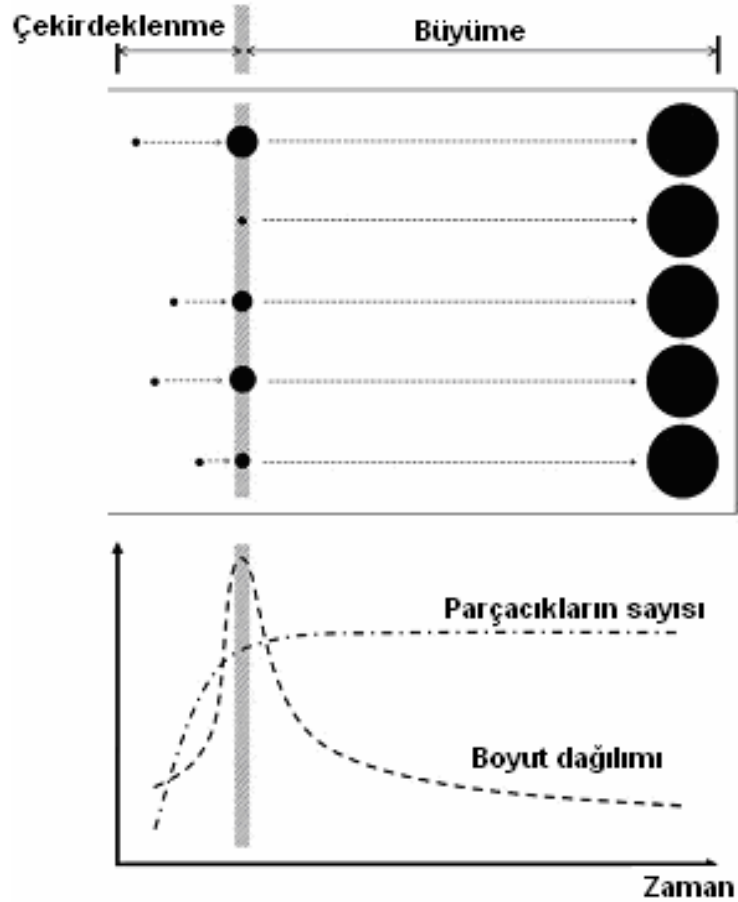
Çekirdeklenme reaksiyonu, çözültiden kristal faza geçiş olarak kabul edilebilir. Çekirdeklenme reaksiyon hızı, Arrhenius denklemi formunda yazılabilir [8].

$$\frac{dN}{dt} = A \exp \left[-\frac{\Delta G_N}{kT} \right] \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)'de, N çekirdek sayısı, A eksponansiyel faktör, k Boltzmann sabiti ve T sıcaklık olmak üzere ΔG , çekirdekleşme serbest enerjisidir. Homojen çözültide çekirdeğin r yarıçapta biçimlendirilmesiyle serbest enerjide değişiklik olur. Bu değişiklik, birim yüzeydeki serbest enerji ile kristalin hacim başına serbest enerjisinin toplamı şeklinde yazılabilir.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (2.2)$$

Denklem (2.2)'de γ birim yüzey başına serbest enerjiyi, ΔG_V ise birim hacim başına serbest enerjiyi ifade etmektedir [7].

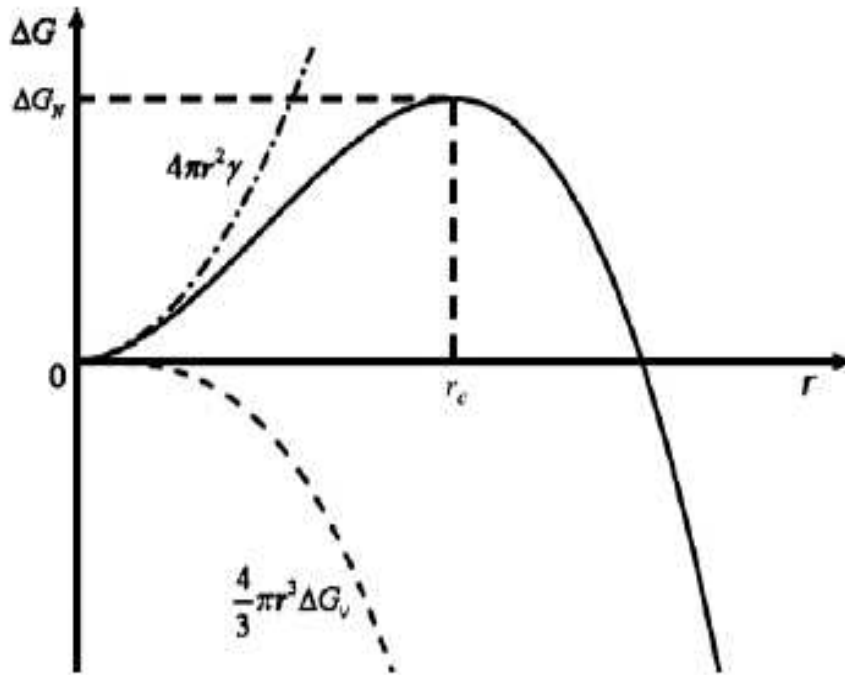


Şekil 2.2: Boyut dağılımının kontrol süreci [8]

Denklem (2.3)'de, ΔG_v çözelti ve kristal içindeki serbest enerji arasındaki farklılık olmak üzere; V_m kristal içindeki molar hacim, S aşırı doymunluk oranı olarak ifade edilmektedir [8]. Homojen çözeltideki serbest enerji artışı, kristal ve çözelti arasındaki arayüzündeki çekirdeklenme oluşumuyla birlikte olmaktadır .

$$\Delta G_N = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \quad (2.3)$$

Denklem (2.3) denklemi, enerji bariyerini ifade etmektedir. Çekirdek reaksiyonu için arayüzün serbest enerjisi, enerji bariyer gibi davranır.



Şekil 2.3: Gibbs serbest enerjisinin değişimi [7].

Homojen çekirdeklenmede, Gibbs serbest enerjisinin değişimi, r yarıçaplı parçacığın kristalleşme serbest enerjisi şeklinde ifade edilebilir. Çekirdeklenme hızı, N_A avagadro sayısı olmak üzere (2.4) denklemi şeklinde yazılabilir.

$$\frac{dN}{dt} = A \exp \left[\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 N_A^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.4)$$

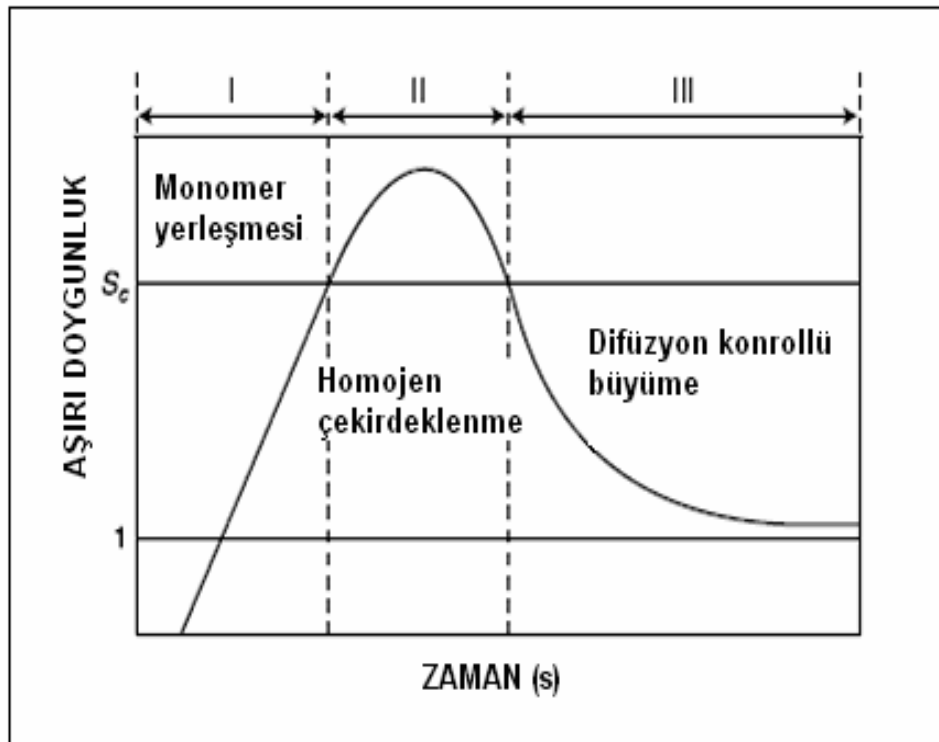
Bir parçacığın kimyasal potansiyeli ve yarıçapı arasındaki ilişki Gibbs-Thomson ilişkisi olarak bilinir. En küçük parçacık en yüksek kimyasal potansiyele sahiptir ve çökeltme reaksiyonu, çözünme reaksiyonundan daha yüksek bir enerji engeli ile karşı karşıya kalır.

Parçacık boyutu arttıkça, parçacığın kimyasal potansiyeli azalır ve tam tersine, çözünme için olan enerji bariyeri, çökeltme için olan bariyerden daha yüksek bir değer alır.

Genel büyüme hızı, (2.5) denklemi şeklinde ifade edilmektedir. Büyüme hızı birim zaman başına yarıçaptaki artış olarak tanımlanır. Büyük parçacıklar daha yavaş büyürken küçük parçacıklar daha hızlı büyür, sonunda aynı boyuta ulaşırlar. Kristal yapının büyümesi, ısıtıl işlem sırasında oluşan difüzyon mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Difüzyon hızı ile çökeltme arasındaki oran K , transfer katkayısı α , yarıçap r^* olarak ifade edilmektedir [8].

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - \exp(1/r^*)}{r^* + K \exp(\alpha / r^*)} \quad (2.5)$$

Büyüme hızı fonksiyonunun özellikleri, boyut dağılımının kontrol mekanizmasını anlamak için çok önemlidir. Boyut ayarlaması için en uygun koşul, çökeltme reaksiyonu, difüzyon hızından çok daha hızlı olduğunda ($K \ll 1$) ve aşırı doygunluk seviyesi çok yüksek olduğunda ($S \gg 1$) gerçekleşmektedir. Bununla birlikte boyut ayarlaması, bu koşullardan ilkinin sağlanmasıyla da yapılabilir.



Şekil 2.4: Lamer Diyagramı [8].

Lamer diyagramı sistematik olarak hızlı çekirdeklenme ve büyüme ayrımlarının, nasıl sağlandığını göstermektedir. Bu diyagramda parçacıkların oluşumu, çekirdeklenme öncesi, çekirdeklenme ve büyüme şeklinde üç aşamaya bölünmüştür. Lamer ve Dinegar'a göre, tek tip dağılımlı kolloidlerin üretimi için, mevcut çekirdeğin büyümesinin yavaş kontrol edilmesi ve bunu takip eden ayrık ilk çekirdeklenme gereklidir.

2.6 Parçacık Etkileşimleri

Çözelti içindeki parçacıklar arasında çeşitli etkileşimler olabilmektedir. Sulu yüzeylerde parçacıklar uygun koşullar altında elektriksel olarak yüklenebilirler. Uygun bir çözücüde parçacıkların çevresinde elektriksel çift katmanları oluşur ve yüklü parçacıkların, çevresindeki iyon katmanlarına karşı Coulomb potansiyeli etkili olur.

Sentezleme sırasında parçacık yığılmasını engellemek ve parçacıkları ayırmak için parçacıkları çevreleyen elektrik çift katmanları arasındaki elektrostatik itmenin sonucu olarak parçacıklar dağıtılır. Bu durum çözelti pH'ının ayarlanması veya parçacık yüzeyindeki yüzey aktif moleküllerin adsorbasyonu tarafından elde edilebilir.

Aynı yükü taşıyan iki parçacık arasında elektrostatik itme meydana gelir. Çözelti içindeki parçacıklar arasında net çekici veya itici kuvvet, elektrostatik itme ve çekici Van der Waals kuvvetlerinin toplamıdır [6, 8].

Van der Waals potansiyeli ile eşleşen bu etkileşimler, klasik DLVO potansiyeline karşılık sağlamaktadır. DLVO teorisinde (Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek) mesafe ayrılmasının bir fonksiyonu olarak parçacıkların itme ve çekici etkileri anlatılmaktadır.

London-Vander Waals çekim kuvvetleri, parçacıkları oluşturan mazlemelerin ve etrafındaki çözücülerin dielektrik sabitlerine bağlıdır. Hamaker sabiti, metaller için yaklaşık olarak 2 eV olup metal olmayan malzemeler için bu değer yaklaşık olarak iki kat daha büyüktür. Van der Waals potansiyeli, (2.6) denklemi ile ifade edilmektedir. (2.6) denkleminde, yarıçapı $R=d/2$ olan iki küre için, A parçacığın Hamaker sabiti, r merkezden merkeze uzaklık, x ise r'nin d'ye oranı ($x=r/d$) olarak tanımlanmaktadır. Van der Waals çekim kuvvetleri uzaklığın tersi ile orantılıdır [8].

$$V_{\text{rdw}}(r) = -\frac{A}{12} \left[\frac{1}{x^2 - 1} + \frac{1}{x^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{1}{x^2} \right) \right] \quad (2.6)$$

Van der Waals potansiyeli, iki parçacık arası uzaklık s olmak üzere denklem (2.7)'deki gibi değişiklik göstermektedir.

$$\begin{aligned} V_{\text{rdw}}(r) &\sim s^{-1} \Rightarrow r \geq d \\ V_{\text{rdw}}(r) &\sim s^{-6} \Rightarrow r \gg d \end{aligned} \quad (2.7)$$

3. NANO YAPILARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

3.1 Nano Yapıların Fiziği

Nano boyuttaki malzemelerin en önemli özelliği, parçacık boyutunun küçülmesiyle yüzey alanının artmasıdır. Bu sayede bileşenlerin temas yüzeyleri artış göstermektedir. Tane boyutu küçüldükçe, kristal latisle kıyaslandığında daha fazla sayıda atom tane sınırı ile ilişkilidir. Nano parçacıklı yapıların özellikleri yapının inceliği ile ilgili olup artan çözünürlük ve atomik hareketlilik tane sınırları ile ilişkili hale gelmektedir. Nano boyutta malzemenin kuantum davranışları klasik davranışların yerini almakta ve bununla birlikte fiziksel özellikleri kesikli bir değişim göstermektedir. Nanotel, nano parçacıklı film gibi yapılarda, malzemelerin elektronik özellikleri, enerji bandları ve kristal yapıları gibi özelliklerinden dolayı katıhal fiziğinde yararlanılmaktadır. Nano yapıların belirli özelliklerin çoğu, hacimli katı yapılarıninkine kıyaslandığında direk olarak yüzeyde bulunan atom ve moleküllerin daha yüksek enerji durumlarına bağlıdır. Nanotel, nanotüp ve nano kristal yapıdaki bir film gibi yapıları incelerken kristal içindeki elektron hareketi, enerji band yapıları, schrödinger denklemi gibi temel ifadelerden yararlanılır [11]. Değişik boyutlardaki nano yapılar için kuantum sınırlama boyutları Çizelge 3.1 de verilmektedir.

Çizelge 3.1 : Farklı boyutlardaki nano yapılar [12].

Yapı	Uzaysal Boyut	Kuantum Sınırlama Boyutu
Bulk (Hacimli katı)	3	0
Yüzey, Film (kuantum kuyusu)	2	1
Nanotüp, Nanotel (kuantum tel)	1	2
Nano-parçacık, (Kuantum nokta)	0	3

Serbest uzayda düzlem dalga şeklinde hareket eden elektrona ait Schrödinger denklemi ve çözümü (3.1) denklemi şeklinde yazılmaktadır [13,14].

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar}{2m_0}\nabla^2\right)|\psi_{\vec{r},t}\rangle &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\vec{r},t}\rangle \quad \vec{k} = 2\pi l / \vec{L} \quad l=1,2,3,.. \\ |\psi_{\vec{k}}\rangle &= e^{i(\vec{k}\vec{r}-Et/\hbar)}|1\rangle \quad E = \frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m_0} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Sınır koşulları kullanarak bu denklem çözülmektedir. Hacimli katı yarıiletkenler için Schrödinger denklemi ve çözümünü elektron davranışı Bloch dalgası ile (3.2) denklemi şeklinde ifade edilmektedir. Denklemlerde k dalga vektörünü, E enerjisi, m kütleyi, e elektronun yükünü, r uzaklığı, ε dielektrik sabitini ifade etmektedir.

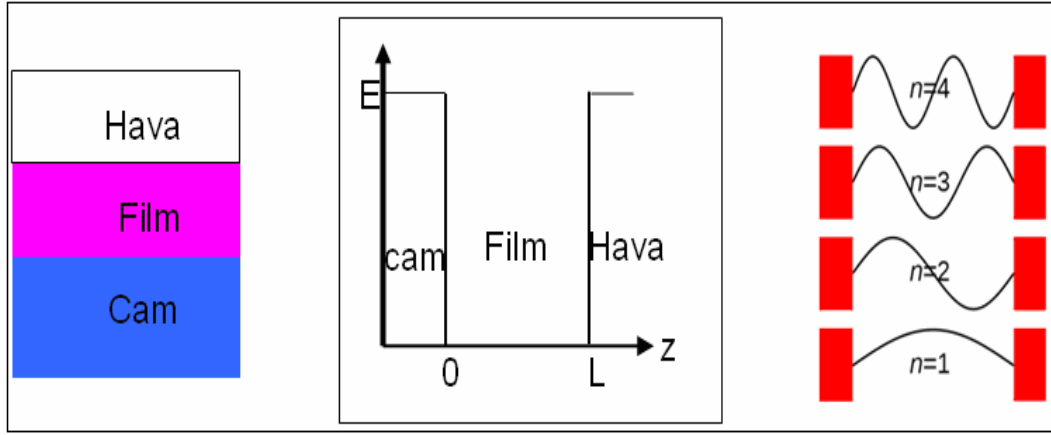
$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar}{2m_0}\nabla^2 + V_0(\vec{r})\right]|\psi_{\vec{r},t}\rangle &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\vec{r},t}\rangle \quad E = \frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m} \\ V_0(\vec{r}) &= V_0(\vec{r} + l\vec{R}) \quad |\psi_{n\vec{k}}\rangle = e^{i(\vec{k}\vec{r}-Et/\hbar)}|n\vec{k}\rangle \quad V_0(\vec{r}) = -\frac{e^2}{\epsilon r} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Nano malzemeler için Schrödinger denklemi ve çözümünü, ekstra nano yapıdan gelen potansiyel katkısı eklemek üzere (3.3) denklemindeki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar}{2m_0}\nabla^2 + V_0(\vec{r}) + V_{nano}(\vec{r})\right]|\psi_{\vec{r},t}\rangle &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_{\vec{r},t}\rangle \\ |\psi_{n\vec{k}}\rangle &= e^{-iEt/\hbar}F_{n,\vec{k}}(\vec{r})|n\vec{k}\rangle \end{aligned} \quad (3.3)$$

Elektron davranışları ise Bloch dalga fonksiyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Nano yapıların şekillerine göre bu çözüm dalga fonksiyonu değişiklik göstermektedir.

Kuantum kuyusu için sınırlı tek boyutlu ve paralel düzlemde iki boyutlu Bloch dalgası, kuantum tel için kesit düzlemi sınırlı iki boyutlu ve bir boyutlu Bloch dalgası, kuantum nokta için ise sınırlı tüm üç boyutlu Bloch dalga fonksiyonu çözüm için verilebilir. İnce filmlerde nano parçacıklar, potansiyel duvarının uzunluğu L olan bir kuyu içine hapsolmuş gibi davranırlar [15]. Sonsuz potansiyel kuyuda sınırlarda dalga fonksiyonu ortadan kaybolur.



Şekil 3.1: İnce filmlerin sonsuz kare kuyu potansiyeli yardımıyla incelenmesi.

İnce filmlerde kesiklilik tek yönde gözlenmektedir [16-18]. Kuyu sınırlarında sınır şartları uygulandığında z eksenı boyunca, dalga vektörü k_z ve enerji seviyeleri E (enerji öz değeri) kesikli değeri almaktadır. Faz modeline göre, kuantum enerji durumları, faz denkleminin çözümleridir. Burada genel faz modelinin terimleri olan Φ_i ve Φ_v , film-altlık ve film-vakum sınırları üzerinde potansiyel bariyerinden yansımalar yüzünden meydana gelen elektronun faz değışimlerini göstermektedir [17, 20]. İzinli seviyeler için $\Phi=2\pi n$ ifadesi Bohr-Sommerfeld kesikliliğı olarak ifade edilmektedir [20].

$$2d = n\lambda \quad 2k_z d = 2\pi n \quad E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_0} \quad (3.4)$$

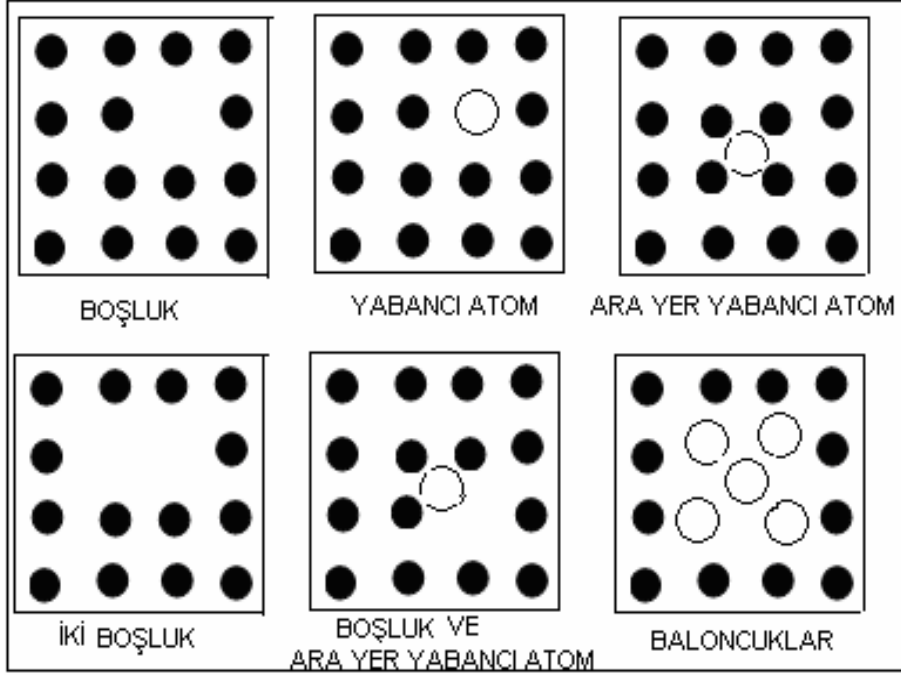
$$2k_z d + \Phi_i + \Phi_v = 2\pi n \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Denklem (3.4)'deki, n kuantum kuyusu durumlarını ifade eden tamsayı değeri, d kalınlık, λ dalgaboyu, k_z yüzeye dik doğrultudaki dalga vektörü, $2k_z d$ ise elektron filme doğru yayıldığında elektronun faz değışimini ifade etmektedir.

3.2 Nano Kusurlar

Nano yapıların en çok bilinen tipi nano kusurlardır [22]. Bazı nano kusurlar, örgüdeki bir atomun yerinde olmaması, kristal örgüdeki atom yerine yabancı atomun yerleşmesi ve yabancı atomun kristal örgüde herhangi bir yere yerleşmesi şeklinde sıralanabilir.

Kristal örgüdeki birden fazla atomun yerinde olmaması, hem atomun yerinde olmaması hemde yabancı atomun kristal örgüde herhangi bir yere yerleşmesi durumu bir arada ve hem bir çok atomun yerinde olmaması hemde yabancı atomların kristal örgüde herhangi bir yere yerleşmesi durumu bir arada olması diğer kusurlara örnek olarak verilebilir.



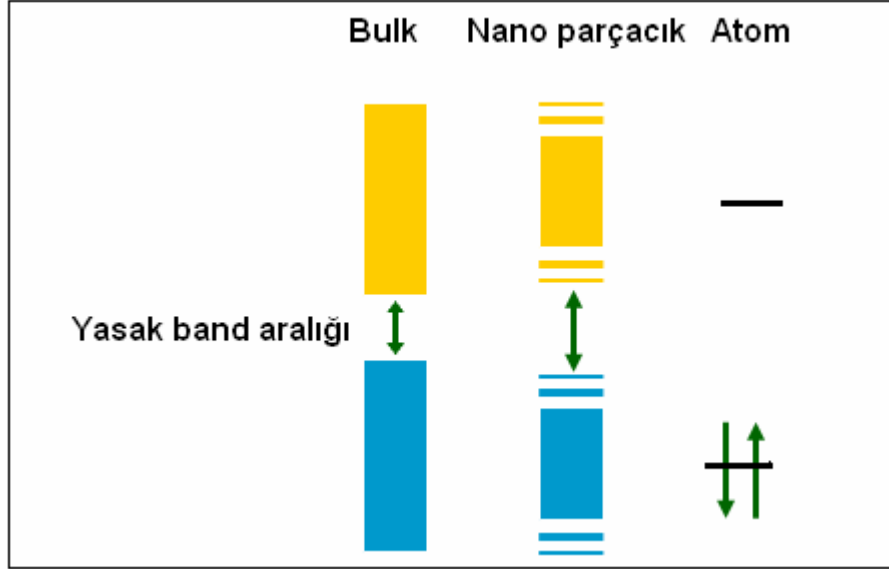
Şekil 3.2: Kristal örgüdeki yapısal kusurlar.

3.3 Kuantum Boyut Etkisi

Enerji kesikliliği için metaller için elektronun fermi dalgaboyundan, yarıiletkenler için eksiton yarıçapından söz edilebilmektedir. Eksitonlar, elektron ve elektron boşluğunun bileşik hali olarak tanımlanmaktadır. Wannier ve Frenkel olmak üzere eksitonlar iki sınıfa ayrılmaktadır. Wannier eksiton, kristal içerisinde serbest hareket edebilir ve büyük yarıçapa, küçük bağlanma enerjisine sahiptir. Frenkel eksiton, kristal yapıya sıkı bağlı olup küçük yarıçapa ve büyük bağlanma enerjisine sahiptir. Frenkel eksiton, yalıtkan yapılarda daha çok gözlenirken Wannier eksiton yarıiletkenlerde gözlenmektedir.

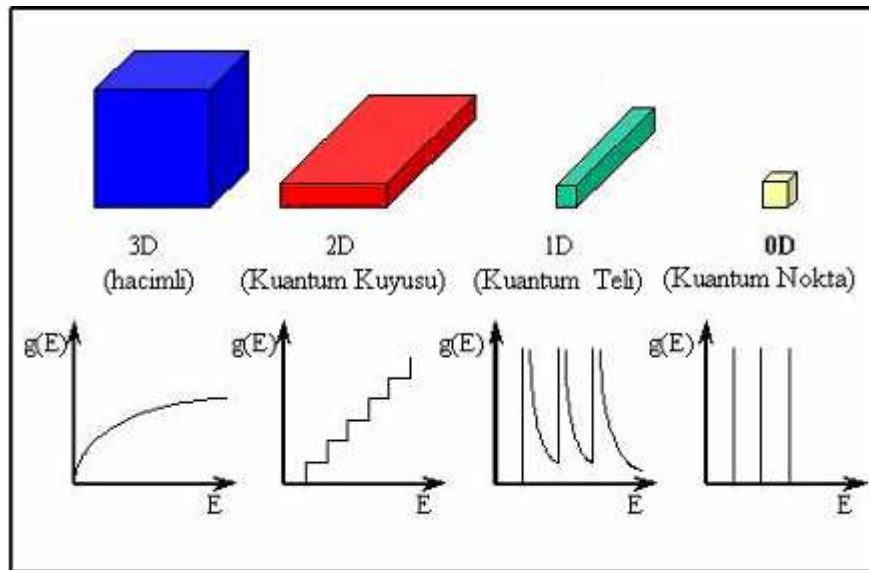
Kuantum boyut etkisine göre, iletkenlik bandındaki elektronlar ve valans bandındaki boşluklar, yüzeyin potansiyel bariyeri tarafından kuşatılır yada kuantum kuyusunun potansiyel duvarı tarafından tuzaklanmaktadır.

Parçacık boyutu, malzemenin bohr yarıçapına yaklaşıyorsa, enerji bandlarının yerini kesikli enerji seviyelerine bırakmaktadır. Metal oksitler için eksiton bohr yarıçapı 1 ile 10 nm aralığında ise kuantum boyut etkisi etkili olmaz, onun yerine büyük bohr yarıçapına sahip yapılar için geçerli olan kuantum sınırlama etkisi kullanılmaktadır [23, 24]. Şekil 3.3’de ifade edildiği gibi enerji seviye boşluğunun, boyutun azalmasıyla artış göstermesi, kuantum boyut sınırlama etkisi olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 3.3: Kuantum boyut sınırlama etkisinin gösterimi [24].

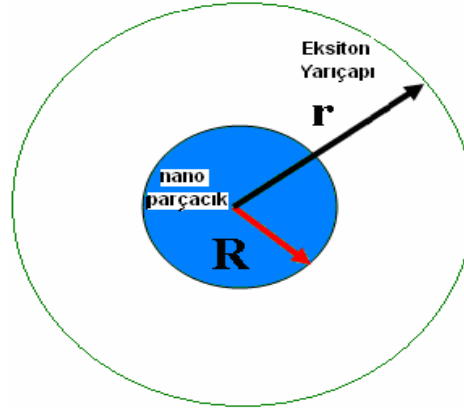
Nano yapılarıdaki boyut sınırlamasıyla enerji seviyelerinin yoğunluklarındaki değişim Şekil 3.4’deki gibi ifade edilmektedir.



Şekil 3.4: Nano yapılarda boyutla değişen seviye yoğunlukları [12, 24].

Parçacık boyutu eksiton bohr yarıçapından büyükse zayıf kuantum sınırlama etkisi, parçacık boyutu bohr yarıçapından küçükse kuvvetli kuantum sınırlama etkisi olarak tanımlanmaktadır [12, 25, 26].

- $R \ll r$ Kuvvetli kuantum sınırlama
- $R \gg r$ Zayıf kuantum sınırlama



Şekil 3.5: Nano parçacığın yarıçapının (R), eksiton yarıçapı (r) ile kıyaslanması[12].

Eksiton bohr yarıçapı, h planck sabiti, ϵ , ϵ_0 malzemenin ve boşluğun dielektrik sabitleri, μ etkin kütle, e elektronun yükü, olmak üzere (3.5) denklemindeki gibi ifade edilmektedir [24].

$$r = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0h^2}{\mu e^2} \quad (3.5)$$

4. NANO YAPILARIN OPTİK ÖZELLİKLERİ

İnce filmler, nano parçacık içerecek şekilde üretildiğinde absorpsiyon, geçirgenlik, yansıma, gibi optik özellikleri önemli şekilde değişiklik göstermektedir. Bu optik özellikler, üretim aşamasında kullanılan, başlangıç malzemeleri, miktarları, ve ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak kontrol edilebilmektedir. Spektrofotometre yardımıyla nanoparçacıklı filmlerin geçirgenlik ve yansıma değerleri ölçülmektedir. Yansıma değerleri ölçümünde saçılmanın da olduğu dikkate alınmalıdır. Geçirgenlik yansıtma ve kalınlık değerlerinden yola çıkılarak nano yapılı filmlerin kırma indisi, sönüm katsayısı, yasak band aralığı gibi optik özellikleri hesaplanabilmektedir. Ayrıca absorpsiyon spektrumundan belirlenen band kayması kullanılarak parçacık boyutu hesabı yapılabilmektedir.

4.1 Absorpsiyon Etkisiyle Band Kayması

Kuantum boyut etkilerden dolayı parçacık boyutu azaldığında, absorpsiyon spektrumundaki band kenarı, kısa dalga boyuna doğru kayma göstermektedir. Bu kayma, maviye kayma (blue shift) etkisi olarak literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun tam tersi olduğu durumda, parçacık boyutu arttırıldığında absorpsiyon band kenarı, uzun dalga boyuna doğru kayma gösterir ve bu kayma, kırmızıya kayma (red shift) etkisi olarak ifade edilir.

Yarıiletken parçacıkların band gap enerjileri, etkin kütle yaklaşımı kullanılarak Brus denklemi yardımıyla hesaplanabilmektedir. μ etkin kütle, e elektronun yükü, h planck sabiti, ϵ , ϵ_0 malzemenin ve boşluğun dielektrik sabitleri, E_g hacimli katı malzemenin yasak band aralığı, $E_{\min}$ absorpsiyon kenarından belirlenen malzemenin yasak band aralığı olmak üzere Brus denklemi, (4.1) denklemi şeklinde ifade edilmektedir [27, 28].

$$E_{\min} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (4.1)$$

Denklemin saç tarafındaki ikinci terim, kuantum sınırlama etkisinden meydana gelen enerjiyi ifade etmektedir. Yarıiletkenlerde eksiton, ortak çekim merkezi etrafında dönen bir elektron ve deşik olarak ele alabilindiğinden denklemdeki üçüncü terim, elektron boşluk çifti arasındaki Coulomb etkileşmesi düşünülerek belirlenmiştir [24].

Parçacık yarıçapının eksiton yarıçapından daha küçük olduğu durumlarda denklemdeki birinci terim baskın olmaktadır. Bu durumda elektron ve boşluk çifti kullanılıp, enerji band aralığı $1/R^2$ ile orantılıdır. Parçacık yarıçapının eksiton yarıçapından daha büyük olduğu durumlarda denklemdeki ikinci terim (coulomb etkileşmesi) baskın olmaktadır. Sonuç olarak eksiton sınırlaması belirleyici bir özellik olarak ele alınır.

4.2 Yasak Band Aralığının Belirlenmesi

Elde edilen geçirgenlik, yansıtma değerleri ve film kalınlığı yardımıyla kırma indisi (n), sönüm katsayısı (k), absorpsiyon katsayısı (α), yasak band aralığı hesaplamaları yapılmaktadır. Absorpsiyon sabitinin enerjiye bağımlılığına bakılarak enerji seviyesindeki bandlar arası geçişlerin izinli yada izinsiz olduğuna karar verilir.

Malzemenin valans ve iletkenlik bandlarının dalga vektörü k 'ya göre durumları ve yapıları nedeniyle absorpsiyonları farklılık gösterebilmektedir. Genelde, direkt ve indirek olmak üzere iki farklı durum incelenmektedir. Valans bandın maksimumu ile iletkenlik bandın minimumu olan band ekstramumları $k=0$ ' da olan malzemelere direkt geçişli malzemeler denir. Band ekstramumların farklı k değerinde olduğu malzemelere ise indirekt geçişli malzemeler denir. Direkt geçişli malzemelerde, valans bandındaki elektron, yasak band aralığına eşit yada daha büyük enerjili bir fotonu soğurarak iletkenlik bandına geçip valans bandında bir boşluk bırakır ve $k=0$ 'da direk geçiş sağlanıp enerji ve momentumu korunur. İndirekt geçişte, elektron, band ekstrumumları farklı k değerlerinde olduğu için valans bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına direkt geçiş yapılamaz.

İndirekt geçişli malzemelerde, başlangıçta $k=0$ 'da olan bir elektron, $h\nu$ enerjisini absorplayarak yine $k=0$ 'da yasak band aralığı içinde ara bir seviyeye çıkar, orada Heisberg belirsizlik ilkesinin izin verdiği kısa bir süre kalır, bu sürede elektron, fonon absorplayıp yada yayarak geçiş tamamlar. İndirek geçişte, başlangıçta enerji korunur ve momentum korunmaz, fonon sayesinde geçiş tamamlanıp momentum korunumu sağlanır.

Optik band aralığı E_g , α absorpsiyon katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, A sabit katsayı olmak üzere denklem (4.2) yardımıyla hesaplanmaktadır [29]. Optik absorpsiyon katsayısı $\alpha = 4\pi k/\lambda$, k sönüm katsayısı kullanılarak yasak band aralığı hesabı yapılmaktadır. Enerjinin $(\alpha h\nu^{1/2})$ 'ye bağlı grafiği yardımıyla, elde edilen eğrinin ekstrapolasyonu ile yasak band aralığının değeri bulunur. Denklemden n sayısı 2 değerini aldığında indirek geçiş, $1/2$ değerini aldığında direk geçiş için hesaplama yapılmaktadır.

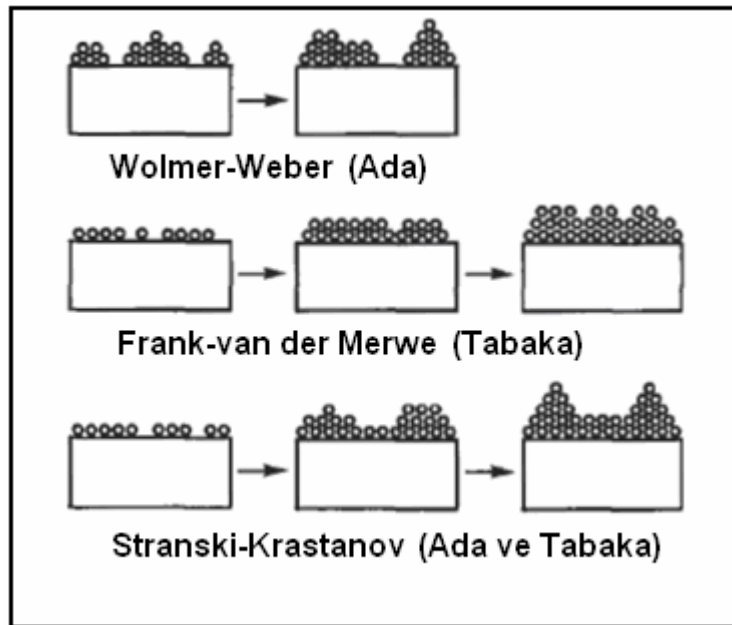
$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (4.2)$$

5. NANO YAPILI FİLMLER

Nano parçacık içeren malzemeler kullanılarak altlık yüzeyi üzerine değişik kaplama teknikleri kullanılarak belirli miktarda çeşitli malzemelerden, belirli kalınlıkta bir homojen katman oluşturulması sonucu nano filmler elde edilir. Nano parçacıklar, boyutları nedeniyle ince filmlerin optik, elektrik ve mekaniksel niteliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir.

5.1 İnce filmlerin Oluşumu

İnce film yapılar, yaklaşık 1920'lerden bu yana yaygın olarak kullanılmaktadır [10]. İnce film yapılarının oluşumu, çekirdeklenme ve büyüme işlemlerini kapsamaktadır. Film oluşumunun başlangıç aşamasında etkili sayıda atom yada molekülün yoğunlaşıp altlık üzerine yapışması ve altlık üzerine sürekli bir yerleşmenin sağlanması sonucu film oluşmaktadır. Pek çok filmin oluşumu olayları, çekirdeklenme aşamasında meydana gelmektedir. Film oluşumunda birçok gözleme göre, üç temel büyüme modu vardır; bunlar Volmer-Weber (ada), Frank-van der Merwe (tabaka) ve Stranski-Krastanov şeklinde sıralanabilmektedir [10].



Şekil 5.1: İnce filmlerin büyüme biçimleri. [10]

Volmer-Weber (ada) büyümesinde, en küçük kümenin atlık üzerinde çekirdeklenmesi meydana gelir ve büyüme, üç boyutta ada yapısında oluşur. Bu durum, kaplama içindeki atomlar veya moleküllerin birbirlerine, altlığa bağlandıklarından daha kuvvetli bağlandığında gerçekleşmektedir.

Yalıtkan üzerindeki metallerin kullanıldığı çoğu sistemlerde, alkali halojenür kristallerinde, grafit ve mika yüzeyler üzerinde bu yöntemde büyüme gözlenmektedir. Frank-van der Merwe (tabaka) büyüme yönteminde, kararlı çekirdeğin en küçük büyümesinin, çok büyükçe iki boyutta düzlemsel tabakayla sonuçlanması meydana gelmektedir. Bu büyüme yönteminde, atomlar birbirlerinden daha çok altlık üzerine kuvvetli bir şekilde bağlanmaktadır. İlk önce tamamlanan tek tabaka, biraz az sıkı bağlanan ikinci bir tabakayla kapatılır.

Stranski-Krastanov (SK) büyüme mekanizmasında, tabaka ve ada büyüme mekanizması durumları bir arada bulunmaktadır. Bu method diğerlerine oranla daha az kullanılır, metal-metal ve metal-yarı iletken sistemlerinde gözlenir.

5.2 İnce Filmlerin Optik Bağlılıkları

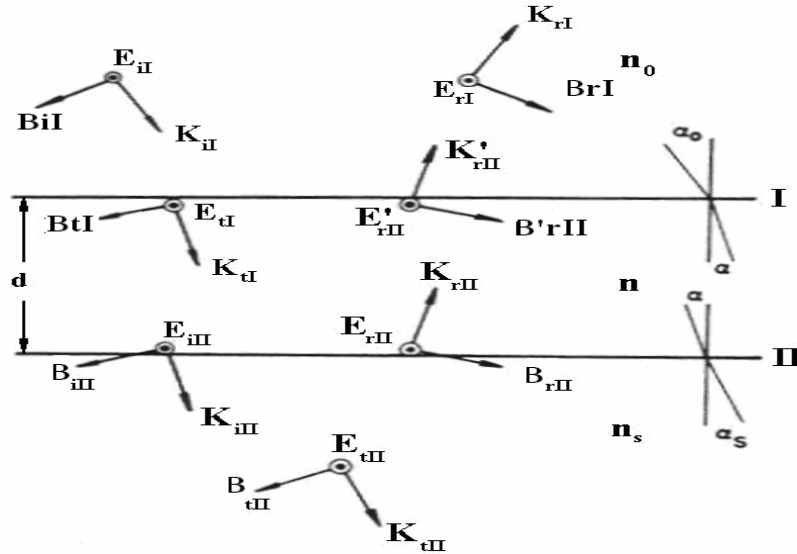
Nano parçacıklı malzeme yardımıyla hazırlanan ince filmlerde optik parametrelerin değişmesi, filmin ara yüzlerinde oluşan geçme ve yansıma olaylarına bağlıdır. Işık nano parçacıklı filmin yüzeyine geldiğinde bir bölümü yansır, geri kalanı ise ortama girer ve bu katmandan, bir sonraki katmanın komşu olan yüzüne doğru ilerler. Bir bölümü de yol boyunca absorplanır.

Bu süreç söz konusu ara yüzde ve sonrakilerde yinelenenektir. Bu ara yüzlerden yansıyarak geri dönen ışık bileşenleri, üst katmanlarda yansıyan bileşenlerle girişerek (belli faz farkları yaparak) birleşirler ve film kaplı yüzeyin yansıtmasını (R) oluştururlar. İleri yöndeki bileşenler de, yine girişerek camın kaplı olmayan yüzeyinden havaya çıkarlar ve camın geçirgenliğini (T) oluştururlar.

Ara yüzden geçiş ve ara yüzde yansımalar ara yüzün iki yanındaki ortamların kırılma indislerine (n) bağlıdır. Ortam içindeki absorpsiyon ise katman kalınlığına (d) ve ortamın sönüm katsayısına (k) bağlıdır. Geçen ışık dalgaları arasında ve yansıyan ışık dalgaları arasında faz farkları bulunmaktadır [30].

Nano parçacık içeren filmin kırma indisi (n), sönüm katsayısı (k), kalınlık (d) değerleri kullanılarak camın her iki yüzüne ait geçirme ve yansıtma değerleri ile herhangi bir dalgaboyundaki geçirme, yansıtma, kalınlık değerlerinden gidilerek filmin o dalgaboyundaki n ve k optik indisleri hesaplanabilir. Filmlerde kırma indisi, sönüm katsayısı değerlerinin hesaplanmasında Transfer matris yöntemi kullanılır [31, 32]. Dalga boyuna bağlı olarak kırma indisi ve kalınlık kontrolü ile filmlerin çok amaçlı olarak kullanılması sağlanır. Karmaşık hesaplamalar için kullanılan transfer matris yöntemiyle iki ortamı ayıran sınır yüzeyinde elektrik ve manyetik alanların teğetsel bileşenlerinin sınırdaki sürekli olması özelliğinden yararlanılarak gelen, yansıyan ve kırılan ışığın genliği hesaplanır. Denklem (5.1)'de verilen Poynting vektörünün büyüklüğü dalganın şiddetine eşit olup yönü ise dalganın enerjiyi taşıdığı yöndedir.

$$\bar{S} = \epsilon_0 c^2 \bar{E} \times \bar{B} \quad (5.1)$$



Şekil 5.2: İnce filmlerde poynting vektörünün gösterimi [32].

İnce filmin kırma indisi (n), ışığın boşluktaki hızının (c), ortamda yayılma hızına (v) oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \quad v = \frac{1}{\sqrt{\mu \epsilon}} \quad n = \frac{c}{v} \quad = \frac{E}{v} \rightarrow B = n \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} E \quad (5.2)$$

Şekil (5.3)'de gösterildiği gibi denklemlerde kullanılan, E_I film yüzeyine gelen ışınların tümü, E_{tI} filme giren ışınların tümü, E_{rI} filminden yansıyan ışınların tümü, E_{tII} altlığa gelen ışınların tümü, E_{rII} altlıktan yansıyan ışınları, E_{tII} altlığa giren ışınları, E_{rI} ise altlığa gelen ışınları ifade etmektedir. Elektrik alanının geliş yüzeyine dik olduğu durumda, sınır koşullarında elektrik alan bileşeni denklem (5.3) 'deki şekilde yazılabilir.

$$\begin{aligned}
 E_I &= E_{tI} + E_{rI} = E_{tI} + E'_{rII} \\
 B_I &= \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} (E_{tI} - E_{rI}) n_0 \cos \alpha_0 = \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} (E_{tI} - E'_{rII}) n \cos \alpha \\
 E_{II} &= E_{tII} + E_{rII} = E_{tII} \\
 H_{II} &= \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} (E_{tII} + E_{rII}) n \cos \alpha = \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} E_{tII} n_s \cos \alpha_s
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

Film içinde E_{tII} ile E_{rII} arasındaki faz farkı denklem (5.4)'teki gibi ifade edilmektedir.

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} nd \cos \alpha \tag{5.4}$$

I ile II ortamı arasındaki faz farkı hesaba katıldığında (5.5)'teki denklemi yazabiliriz.

$$\begin{aligned}
 E_{tII} &= E_{tI} e^{-i\delta} & E_{rII} &= E'_{rII} e^{+i\delta} & E_{II} &= E_{tI} e^{-i\delta} + E'_{rII} e^{+i\delta} \\
 B_{II} &= (E_{tI} e^{-i\delta} - E'_{rII} e^{+i\delta}) \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} n \cos \alpha
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Bu denklemlerde kullanılan terimlerin bir kısmını γ_I gibi bir sabitle ifade edip kısaltma yapıldığında ve matris formunda yazıldığında denklem (5.6) elde edilir.

$$\begin{aligned}
 E_I &= E_{II} \cos \delta + \frac{B_{II} (i \sin \delta)}{\gamma_I} & B_I &= E_{II} \gamma_I (i \sin \delta) + B_{II} \cos \delta \\
 \gamma_I &= \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} n \cos \alpha & \begin{bmatrix} E_I \\ B_I \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta) / \gamma_I \\ \gamma_I (i \sin \delta) & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{II} \\ B_{II} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Denklemlerin çözümü için matris formu kullanılabilir. Transfer matris, denklemlerin çözümünü kolaylaştırmak için genel olarak denklem (5.7)'deki gibi yazılabilmektedir.

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} E_I \\ B_I \end{bmatrix} &= M_I \begin{bmatrix} E_{\Pi} \\ B_{\Pi} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} E_I \\ B_I \end{bmatrix} &= M_I M_{\Pi} \dots M_n \begin{bmatrix} E_{(n+I)} \\ B_{(n+I)} \end{bmatrix} \\
M &= M_I M_{\Pi} \dots M_n = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{5.7}$$

Hava-film-taşıyıcı geçişi için, geçirgenlik ve yansıma genliklerini denklem (5.8)'deki gibi ifade edilebilmektedir. Bu denklemlerde kullanılan terimlerin bir kısmı, γ_0 , γ_s gibi sabitlerle ifade edilip kısaltmalar yapılmıştır.

$$\begin{aligned}
r &= \frac{E_{rI}}{E_{iI}} & t &= \frac{E_{t\Pi}}{E_{iI}} & \gamma_0 &= \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} n_0 \cos \alpha_0 & \gamma_s &= \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} n_s \cos \alpha_s \\
r &= \frac{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} - m_{21} - \gamma_s m_{22}}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} + m_{21} + \gamma_s m_{22}} & t &= \frac{2\gamma_0}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} + m_{21} + \gamma_s m_{22}}
\end{aligned} \tag{5.8}$$

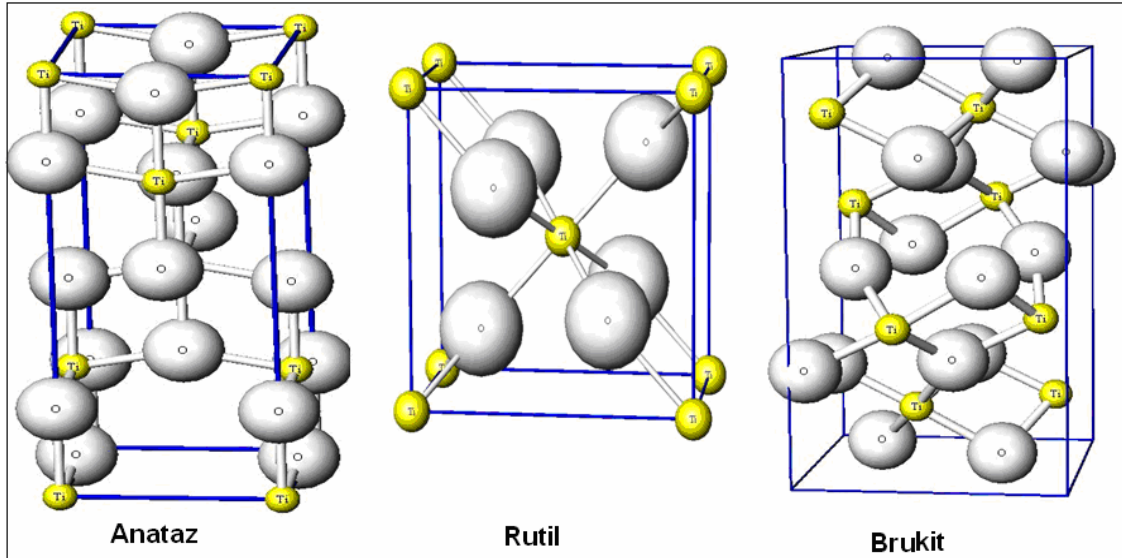
Denklem (5.8)'deki r ve t genliklerinin karelerini aldığımızda yansıtma ve geçirgenlik değerlerini elde ederiz.

6. TiO₂ NANO YAPILAR

Titanyum dioksit (TiO₂), optoelektronik, fotokatalitik, güneş pili, gaz sensörü, hidrojen depolama gibi değişik uygulamalarıyla yaygın olarak kullanılan önemli bir geçiş metal oksit malzemedir. TiO₂ nano boyutta, nanotel, nanotüp, nano parçacıklı film vb. yapılar şeklinde üretilmektedir. Nano yapılı TiO₂'lerin sentezlenmesinde sol-jel, sıçratma ve termal buharlaştırma gibi pek çok kaplama yöntemi kullanılmaktadır [33]. Bütün uygulamalarda parçacık boyutu önemli bir parametredir. Solu hazırlamada kullanılan malzemenin miktarları, konsantrasyonu, sıcaklık ve kaplama parametreleri ile yapılan optimizasyonla parçacık boyutu kontrol edilebilmektedir.

6.1 TiO₂'nin Kristal Yapısı

TiO₂ (titanya), anataz, rutil ve brukit fazları olmak üzere üç farklı kristal yapı sergilemektedir. Anataz ve rutil tetragonal yapıda, brukit ise ortorombik yapıdadır.



Şekil 6.1 : TiO₂'nin kristal faz yapıları [35].

TiO₂'nin kristal fazlarında ortak olarak TiO₆'lar (octahedra) köşe ve kenarlar tarafından birleşmektedir.

Anataz fazın, Ti-Ti uzaklıkları rutile'den daha büyük, Ti-O mesafeleri ise rutil fazdakinden daha kısadır. Anataz fazda her octahedron (TiO_6), sekiz octahedra ile bağlanmaktadır (dört tanesi 1 köşe ve dört tanesi 1 kenar paylaşılan-köşelerde oksijen paylaşımı olmayan-4 kenar her octahedronla bağlı). Rutil fazda ise her octahedron TiO_6 , on komşu octahedra ile bağlanmaktadır (iki paylaşım kenar elektron çifti ve sekiz paylaşılan köşe oksijen atomları - octahedra 12 kenarın sadece ikisiyle bağlı) [33]. Bu iki faz arasındaki kristal örgüdeki bu farklılıklar farklı kütle yoğunluklarına ve farklı elektronik band yapılarına yol açmaktadır. Bu farklılıklar Brukit fazda, TiO_6 'nın (octahedron) üç kenarla paylaşımı sonucu oluşmaktadır [34]. Anataz ve rutil faz literatürde kolaylıkla üretilip uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Pek çok araştırmada brukit fazın üretilmesinin zor bir süreç olduğunu belirtmektedir [23, 36]. Bu nedenle brukit fazın uygulamaları ve özellikleri, diğer iki fazla karşılaştırıldığında, yeni ve çok daha azdır. Brukit ve anataz fazları kararsız, rutil ise termodinamik kararlı bir yapı sergilemektedir [36].

Çizelge 6.1 : TiO_2 'nin kristal fazların özellikleri [37].

	Rutil	Anataz	Brukit
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü sabitleri ($\text{\AA}$)	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 ($\text{\AA}^3$)	31,2160	34,061	32,172
Yoğunluk (g/cm^3)	4,13	3,79	3,99
Ti-O bağ uzunluğu($\text{\AA}$)	1,949 1,980	1,937 1,965	1,87~2,04
O-Ti-O bağ açısı	81,2°; 90,0°	77,7°; 92,6°	77,0°~105°

Brukit fazlı TiO_2 'lerin sentezlenmesinde hidrotermal, sol-jel, lazer ve termal buharlaştırma gibi kaplama yöntemleri kullanılmaktadır [39, 40]. Brukit TiO_2 nano yapılar, nanoparçacık, nano film, nano çubuk and nano çiçek gibi yapılarda üretilmektedir [39-42]. Genellikle brukit faz, HCl yada NaCl çözeltisi içinde titanyum tetrachloride, tetraisopropoxide yada butoxide kullanılarak sentezlenmektedir [43-44].

6.2 TiO₂'nin Optik Özellikleri

Pek çok araştırmada yaygın olarak kullanılan TiO₂ (titania), n-tipi, yüksek kırma indisli ve dielektrik sabitli, geniş band aralıklı, elektrot olarak kullanılabilen bir yarıiletken malzemedir.

TiO₂, etkili elektron transferi özelliği ile katman metaryeli olarak kullanılmaktadır [45-47]. TiO₂'in anatase fazının yasak band aralığı yaklaşık olarak 3,2 eV. iken rutile fazın band aralığı ise 3.0 eV. [47].

TiO₂ yapılar için kuantum sınırlama etkisi, parçacık boyutunun azalmasıyla absorpsiyon spektrumunda maviye kayma meydana gelmektedir. Kuantum boyut etkisi, parçacık boyutu 1-10 nm arasındaki TiO₂ parçacıklarında gözlenmektedir [23, 48]. Hidrojen bohr eksiton yarıçapı 0,53 Å⁰ iken TiO₂ nano parçacıkların 7.5 ve 19 Å⁰ dur [49]. Son zamanda yapılan çalışmalar, brukit fazın fotokatalitik ve güneş pili gibi uygulamalarında yaygın olarak kullanıldığını ifade etmektedir [50-54]. Brukit yapılı filmler, rutile ve anatase fazlardan daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemektedir [55-57].

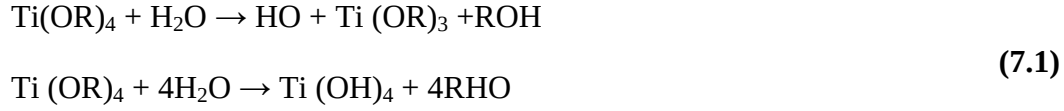
7. NANO YAPILARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Nanoteknolojide kullanılan üretim yöntemleri genel olarak, aşağıdan yukarı (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (top-down) olarak tanımlanmaktadır. Yukarıdan aşağı (top-down) tekniğinde ise cisimler parçalara ayrılarak nano boyutta şekillendirilmektedir. Aşağıdan yukarı (bottom-up) tekniğinde, atomlar bir araya getirilerek nano ölçekli malzeme üretilmektedir. Nano malzemelerin üretiminde yaygın olarak aşağıdan yukarı yöntemi kullanılmaktadır. Aşağıdan yukarı olarak kullanılan yöntemler; kimyasal buhar kaplama (CVD), fiziksel buhar kaplama (PVD), termal buharlaşma, sol-jel, sprey piroliz, reaktif magnetron sıçratma şeklinde sıralanabilir. Bu yöntemler arasından sol-jel yöntemi nano parçacıklı ince filmlerinin üretimde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplama parametrelerinden kaplama hızı, süresi, sıcaklığı, malzeme miktarı gibi parametreleri değiştirerek istenilen parçacık boyutunda nano parçacıklı filmler elde edilebilmektedir. Metal oksit nano parçacıklı filmlerin üretiminde de genellikle parçacık boyutunda ayarlama yapılabilen sol-jel yöntemi kullanılmaktadır.

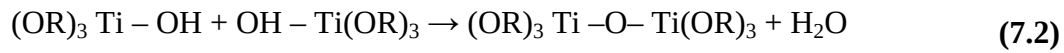
7.1 Sol-Jel Yöntemi

Nano parçacıklı filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan sol-jel yöntemiyle ucuz, kolay, homojen, yüksek saflıkta moleküler seviyede bir karışım elde edilmektedir. Sol-jel yönteminin kullanıldığı uygulamalar, yansıtmasız kaplamalar, elektrokromik uygulamalar, kendi kendini temizleyen kaplamalar vb. şeklinde sıralanabilmektedir. Kolloid, küçük taneciklerin dağılmış olduğu bir süspansiyondur. Sol ise katı maddenin sıvı içindeki süspansiyonudur. Bu sistemde moleküller arası etkileşimde kısa menzilli kuvvetler olan van-der Waals ve elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi fazladır. Yerçekimi etkisi ihmal edilebilir. Jel ise katı moleküllerin çözelti içinde genişleyerek makro boyuta ulaşmasıyla oluşan, sürekliliği olan sıvı ve katı fazı birlikte kapsayan malzemelerdir. Solü hazırlamada kullanılan bileşenler, alkoksitler, su, çözücü olarak alkol, katalizör olarak asit yada baz şeklinde sıralanabilir.

Sol-jel yönteminde oluşan reaksiyonlar hidroliz ve yoğunlaşmadır. Hidroliz, bir hidroksil iyonunun metal atomuna bağlandığı reaksiyondur. Yoğunlaşma ise hidrolize olmuş moleküllerin birbirine bağlanması sonucu oluşan reaksiyona denir. Hidroliz reaksiyonu; (7.1) denklemi şeklinde,



yoğunlaşma reaksiyonu ise (7.2) denklemi şeklinde ifade edilmektedir.



Hazırlanan solların manyetik karıştırıcıda belirli sıcaklık ve hızda karıştırılmasından sonra kaplama işlemine geçilmektedir. Sol-jel kaplama yöntemleri ise daldırma (Dip coating), döndürme (Spin coating) ve damlatarak kaplama (Settling) şeklinde sıralanmaktadır. Sol-jel yöntemiyle ince film oluşumunda, bu yöntemler kullanılarak solün kaplama yapılacak yüzeye yerleştirilmesiyle ıslak bir tabaka oluşması sağlanır. Ardından yüzey üzerindeki çözücünün buharlaştırılmasıyla kaplama işlemi tamamlanır.

7.1.1 Daldırarak kaplama

Daldırarak kaplama tekniği, sole daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma gibi aşamaları içermektedir. Daldırarak kaplama tekniğinde, kaplama yapılacak altlık, çözeltiye batırılarak üzerinde ıslak bir tabaka oluşumu sağlanır ve daha sonra altlık yavaşça geri çekilir.

Bu işlem sırasında altlık dışarı doğru çekilirken solün fazlası altlık yüzeyinden ayrılır ve çözücünün buharlaşmasıyla kaplama tamamlanmış olur. Genellikle daldırma bir kaç kez tekrarlanarak daha kalın bir film elde edilir. Daldırma tekniğinde etkili olan kuvvetler, yerçekimi kuvveti, sol ile taşıyıcı arasında oluşan sürtünme kuvveti ve solün taşıyıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi kuvvetidir.

7.1.2 Damlatarak kaplama

Bu yöntemde hazırlanan sol, üzerinde delikler bulunan bir boru içerisine yerleştirilir ve bu deliklerden solün taşıyıcı altlık yüzeyine yayılmasıyla altlık yüzeyinde ince film oluşumu sağlanmaktadır.

7.1.3 Döndürerek kaplama

Döndürme yöntemiyle kaplamada, bir miktar sol döndürme cihazı üzerine yerleştirilen taşıyıcı altlık yüzeyi üzerine damlatılır ve belirlenen sabit bir sürede genellikle 1000 ile 4000 rpm arasındaki uygun sabit bir hız değerinde döndürülür. Altık dönerken, solün fazla kısmı dışarı atılıp geri kalan sol altlık yüzeyinde yayılır ve bu işlemin sonunda ince filmin oluşumu sağlanır. Sol içersindeki viskoz kuvvetleri akışkanın daha çok incelmeye engel olur. Bu işlem sürecinde merkezci kuvvet ve ters yönde sürtünme kuvveti oluşmaktadır. Bu kuvvetler film kalınlığının düzgün olmasını sağlamaktadır.

7.2 Kaplama Parametrelerinin Etkisi

Kaplama parametreleri, solün oluşturulması sırasındaki ortam sıcaklığı, magnetik karıştırıcıda karıştırılma süresi, kaplama hızı, kaplama süresi şeklinde sıralanabilmektedir. Sol-jel yönteminde, parçacık boyutunun kontrolü için solün içersindeki başlangıç malzemelerinin tamamen çözünbileceği uygun karışım süresi ve sıcaklığını belirlenmek önemlidir. Kaplama hızının artmasıyla sol, cam yüzeyi üzerine daha iyi yayılmaktadır. Kaplama süresinin artmasıyla sol, cam yüzeyi üzerine daha iyi kaplanmaktadır. Bu parametrelerin kinetiği, büyüme reaksiyonu, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarını etkileyebilir. Sol-jel yöntemi, nano yapıların parçacık boyutunun kontrolünü sağlamak için kullanılan önemli bir ince film kaplama yöntemidir. Solü hazırlamada kullanılan alkoksit, su, alkol, asit gibi başlangıç malzemelerin miktarlarında ve kaplama sonrası malzemeye uygulanan ısı işlem sıcaklığında ayarlama yapılarak optimum değerin belirlenmesiyle istenilen boyutta nano parçacıklı film eldesi sağlanabilmektedir. Alkoksit, solü oluşturmak için gerekli başlangıç maddesidir.

7.2.1 Su etkisi

Sol-jel yöntemiyle çözelti hazırlamada, su miktarının kullanılacak alkoksit miktarına oranı parçacık boyutunun ayarlanması için çok önemli bir faktördür. Hazırlanan solde kullanılan suyun alkoksit oranına göre karşılaştırma yapıldığında, alkoksit miktarının su miktarından az olduğu durumda, su miktarındaki artış parçacık boyutunda azalmaya neden olmaktadır. Bu durumda, su miktarının artmasıyla hidroliz reaksiyonunun hızında bir artış gözlenmektedir [58-60].

Reaksiyonun hızının artmasıyla çekirdeklenme işleminin hızı artmakta ve bunun sonucu olarak da parçacık boyutunda azalma gözlenmektedir. Bu koşullarda elde edilen malzemenin absorpsiyon spektrumunda, parçacık boyutunun azalmasıyla maviye kayma etkisi gözlenmektedir.

Çözelti içinde alkoksitin miktarının su miktarından çok olduğu durumda, su miktarındaki artış parçacık boyutunda artışa neden olmaktadır. Bu durumda ortamdaki aşırı alkoksit ve az miktarda su olmasından hidroliz reaksiyonun hızında azalma gözlenmektedir. Suyun artışı parçacıkların aglomerasyonuna neden olduğu için su miktarı arttıkça parçacık boyutunda artış gözlenir [24, 61, 62]. Ayrıca bu durumda suyun artmasıyla elde edilen filmlerin absorpsiyon spektrumunda uzun dalga boylarına doğru (kırmızı) kayma etkisi gözlenmektedir.

7.2.2 Asit etkisi

Asit, hazırlanan çözeltide katalizör etkisi göstermektedir. Asit, hidroliz reaksiyonunun hızlandırılmasına neden olduğundan parçacık büyümesine engel olmaktadır [59]. Çözelti içerisinde kullanılacak asitin cinsi de parçacık boyutunun kontrolünde etkili olabilmektedir [63].

7.2.3 Alkol etkisi

Alkol çözelti içerisinde çözücü etkisi gösterir. Aynı koşullar altında hazırlanan çözeltide asit yerine alkol kullanılması hidroliz reaksiyonunun yavaşlamasına neden olur [59]. Hidroliz reaksiyonun yavaş olması parçacık boyutunun artmasına neden olmaktadır. Çözelti içerisinde kullanılacak alkolün cinsi de parçacık boyutunun kontrolünde etkili olabilmektedir [59].

7.2.4 Isıl işlem etkisi

Isıl işlem, amorf yapıyı kristalleştirmekte ve faz dönüşümünün hızlanmasına neden olmaktadır. Parçacık boyutu, farklı sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlem sayesinde kontrol edilebilmektedir [36, 59]. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla parçacık boyutu artış göstermektedir.

Sıcaklığı belirlenen nano malzeme için kristal boyutuna bağlı olarak aktivasyon enerjisi, Arrhenius denklemi kullanılarak hesaplanabilmektedir [64-66]. Aktivasyon enerjisi, A sabit reaksiyonun frekans faktörü, R evrensel gaz sabiti, T sıcaklık ve d parçacık boyutu olmak üzere; (7.3) denkleminde verilmektedir.

$$E = -RT \ln (d/A) \quad (7.3)$$

Denklem (7.3)'deki ifadenin her iki tarafının logaritmasını alırsak, (7.4) denklemi elde edilir.

$$\ln d = -E/RT + \ln A \quad (7.4)$$

Nano malzemelerin aktivasyon enerjisini belirlemek için $\ln d$ 'nin $(1000/T)$ ' ye bağlı grafiğinden yararlanılır. Grafikte verilen doğrunun eğimi temel alınarak nano malzemenin kristal büyümesine ait aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir. Nano malzemelerin aktivasyon enerjisi, hacimli katı malzemenin aktivasyon enerji değerinden daha düşük değer almaktadır. Bu durum beklenen bir durumdur çünkü, nano parçacıklar hacimli katı yapıya kıyasla daha büyük yüzey alanına sahiptir ve bu nedenle toplam yüzey enerjisi artış göstermektedir. Böylece, kristalin büyümesi için sıcaklığa bağlı olarak az miktarda enerji gerekmektedir.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1 Amaç

Deneyin amacı öncelikle nano parçacık içeren TiO_2 solü hazırlamak ve solü oluşturan bileşenlerin katılma oranları ile parçacık boyutunun kontrolünü sağlamaktır. Daha sonra solden hazırlanan filmlere ısı işlem uygulayarak parçacık boyutunun değişimini belirlemek, son olarak da Al_2O_3 , SiO_2 ve çok duvarlı karbon nanotüple (MWCNT) kompozit filmler oluşturarak söz konusu malzemelerin katkı miktarlarının TiO_2 'in parçacık boyutu üzerindeki etkisini belirlemektir. Elde edilen tüm filmlerin yapısal ve optik özelliklerini incelemektir.

8.2 Uygulama

Döndürerek kaplama yöntemini kullanarak, nano parçacıklı TiO_2 filmler, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve MWCNT- TiO_2 nano-kompozit filmler hazırlandı. Öncelikle farklı su:asit hacim oranında hazırlanan soler kullanılarak dört farklı parçacık boyutuna sahip TiO_2 filmler elde edildi. Belirli bir su:asit hacim oranına sahip filmlere $400\text{-}550^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda ısı işlem uygulanarak sıcaklığın parçacık boyutu üzerine olan etkisi araştırıldı.

Hazırlanan nano parçacıklı TiO_2 solü ile SiO_2 solü farklı $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ hacim oranlarında karıştırılarak $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmler elde edildi. $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ hacim oranının, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmler içindeki TiO_2 parçacıklarının ortalama boyutu üzerine olan etkisi incelendi. Nano parçacıklı TiO_2 solü ile Al_2O_3 solü farklı $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ hacim oranlarında karıştırılarak $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmler elde edildi. $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ hacim oranının, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmler içindeki TiO_2 parçacıklarının ortalama boyutu üzerine olan etkisi incelendi.

Farklı katkılama oranlarında MWCNT kullanılarak MWCNT katkılı nano parçacıklı TiO₂ filmler hazırlandı ve MWCNT:TiO₂ hacim oranının, MWCNT katkılı nano parçacıklı TiO₂ filmler içindeki TiO₂ parçacıklarının ortalama boyutu üzerine olan etkisi incelendi. Sırasıyla Bölüm 8.5-10'da söz konusu solların hazırlanması verilecektir. Elde edilen tüm filmlerde yapısal ve optik özellikler incelenmiştir.

8.3 Altlık Seçimi ve Temizlenmesi

İnce filmlerin üretilmesinde altlık seçimi ve temizliği çok önemlidir. Altlıklar, elde etmek istediğiniz filme bağlı olarak, yapısal, elektriksel ve ısısal davranışları gibi çeşitli özelliklere bağlı olarak sınıflara ayrılmaktadır. Taşıyıcı altlık malzemeler, cam, kuartz, çelik, metal şeklinde sıralanabilmektedir. Altlıklar, elektrik iletkenliğe göre iletken yada yarıiletken, termal etkiye göre düşük yada yüksek sıcaklık gibi özelliklere bağlı olarak seçilir.

Filmlerin homojen ve saf olması için film kaplamadan önce altlık yüzeyinin temizlenmesi gerekir. Camlar yıkama işleminden önce düzgün bir şekilde kesilir, kesim işleminde eldiven ve koruma gözlükleri kullanılmalıdır. Bu çalışmada, 600 °C'ye dayanıklı ve kullanılan dalga boyu bölgesinde sabit kırma indisine sahip olan Corning 2947 cam (Microscope Slide - Germany) altlık kullanılmıştır.

Camların her iki yüzü özel cam temizleme sıvıları ve pamuk yardımıyla temizlenip ardından bol su ile durulandı. Ardından camlar, bir behere yerleştirilip ultrasonik banyoda alkolle 10–15 dakika süreyle temizlendi. Ultrasonik banyoda temizleme işleminde, yüksek frekanslı ses dalgalarıyla sıvı içinde oluşan dalgalar ve baloncuklar, cam yüzeyine çarparak yüzeyin temizlenmesini sağlamaktadır. Temizlenen camlar kurutulup kaplama yapılına kadar desikatör içinde tutuldu.

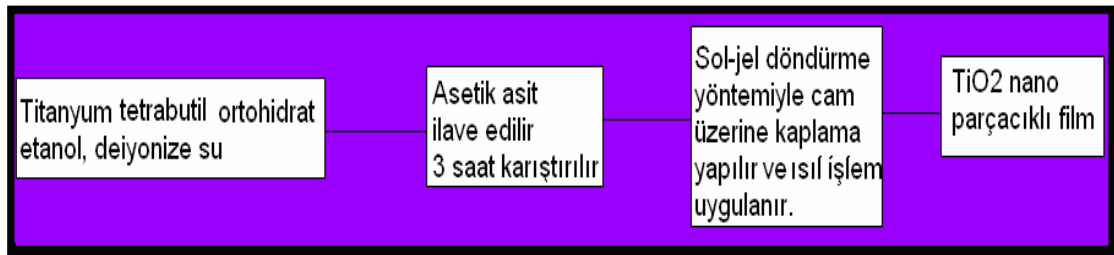
8.4 Filmlerin Karakterizasyonu

Cam üzerine kaplı nano parçacıklı filmlerin kristal yapısı x-ışınları difraktometresi (GBC-MMA, Cu-K α ışınımı ($\lambda=0.15405$ nm)) ve raman spektrometresiyle (Horiba Jobin Yuon) belirlendi. Filmlerin yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM-S3100H, Hitachi Ltd.), atomik kuvvet mikroskobu (Shimadzu scanning probe microscope SPM-9500J3) ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (Jeol-2100, HR-TEM) ile belirlendi.

Filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri çift ışın demetli Perkin Elmer spektrometresiyle (Lambda-900-150 mm integrating sphere) ölçüldü. Malzeme içindeki fonksiyonel grupları gösteren Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrofotometresiyle (FTIR-Perkin Elmer Spectrum One FT-IR) geçirgenlik modunda $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçüm alındı. Absorpsiyon değişimi, 190-1000 nm aralığında UV görünür spektrometresiyle (Uv-vis-Agilent 8453), kalınlık ise stylus profilometre (Veeco) yardımıyla belirlendi.

8.5 Nano Parçacıklı TiO₂ Filmlerin Hazırlanması

Nano TiO₂ solü; titanyum tetrabutil ortohidrat (0.2 ml) içerisine çözücü olarak etanol (2 ml), katalizör olarak asetik asit (0.1 ml) ve deiyonize su (0.05 ml) konulmasıyla elde edildi.



Şekil 8.1: Nano parçacıklı TiO₂ filmin hazırlanması diyagramı.

Şekil 8.2'deki gibi hazırlanan beyaz renkteki sol magnetik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı. Hazırlanan bu sol içindeki su:asit oranını 0.125, 0.25, 0.5, 1 olarak değiştirilerek 4 farklı sol hazırlandı. Bu sollar, sol-jel döndürme yöntemi kullanılarak Corning 2947 cam üzerine 1000 rpm hızında kaplandı. Kaplanan tüm camlara 450 °C'de 1 saat ısıt işlem uygulandı. Ortamda nem 43, sıcaklık ise 24 °C olarak gözlendi. Ayrıca su:asit hacim oranı 0.5 olan filme 400, 450, 500, 550 °C' lerde 1 saat ısıt işlem uygulandı.



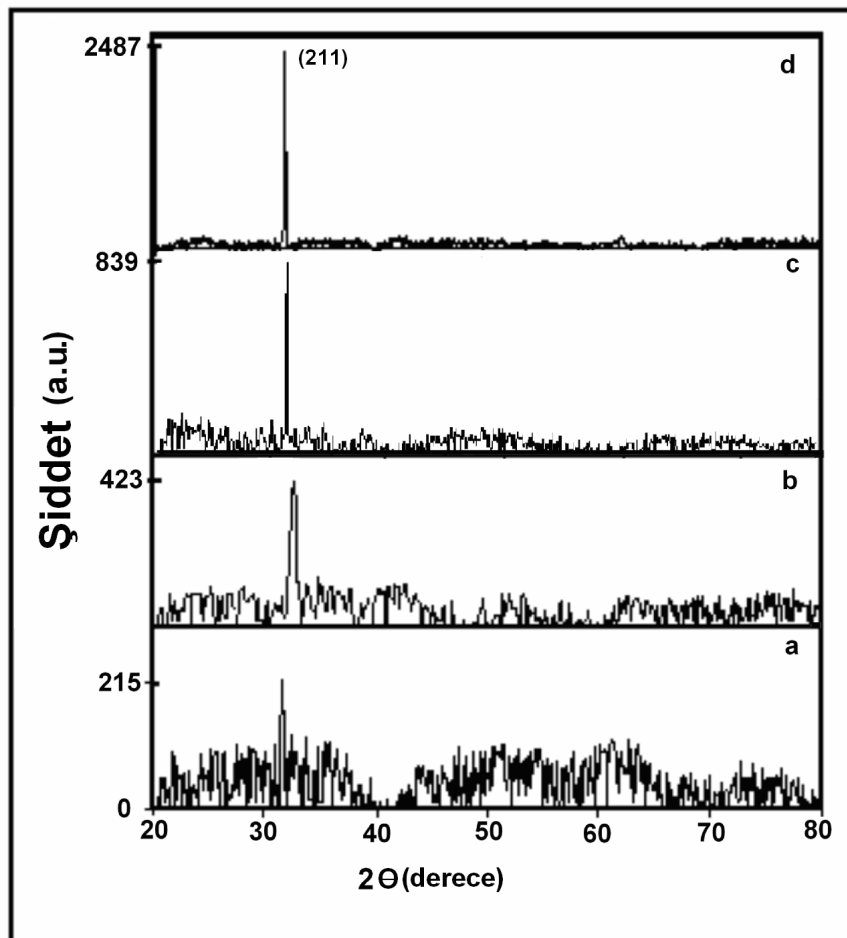
Şekil 8.2: Su:asit oranı 1 olan nano TiO₂ solü.

8.6 Farklı Su:Asit Oranında Hazırlanan Nano Parçacıklı TiO₂ Filmlerin Karakterizasyonu

Söz konusu analizler, su:asit oranı 0.125, 0.25, 0.5, 1 olan ve 450 °C'de 1 saat ısıtıl işlem sıcaklığında hazırlanan filmler için yapıldı.

8.6.1 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano parçacıklı TiO₂ filmlerin XRD analizi

X ışını kırınımı (XRD) yardımıyla belirlenen TiO₂ nano parçacıklı filmlerin kristal yapısı, farklı su:asit oranlarına bağlı olarak Şekil 8.3'de verilmektedir.



Şekil 8.3: Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano parçacıklı TiO₂ filmlerin X-ışını kırınım desenleri: (a) 0.125, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 1.

Sonuçlara göre 450 °C'de nano TiO₂ filmlerin brukit fazda olduğu belirlenmiştir. Brukit faz piki, JCPDF kart No. 75-1582 yardımıyla ((211), d=2.9 nm) belirlendi [67]. Filmlerin çok ince (~ 80 nm) olması nedeniyle x-ışınları kırınım desenlerinde sadece tek pik gözlemlenmiştir.

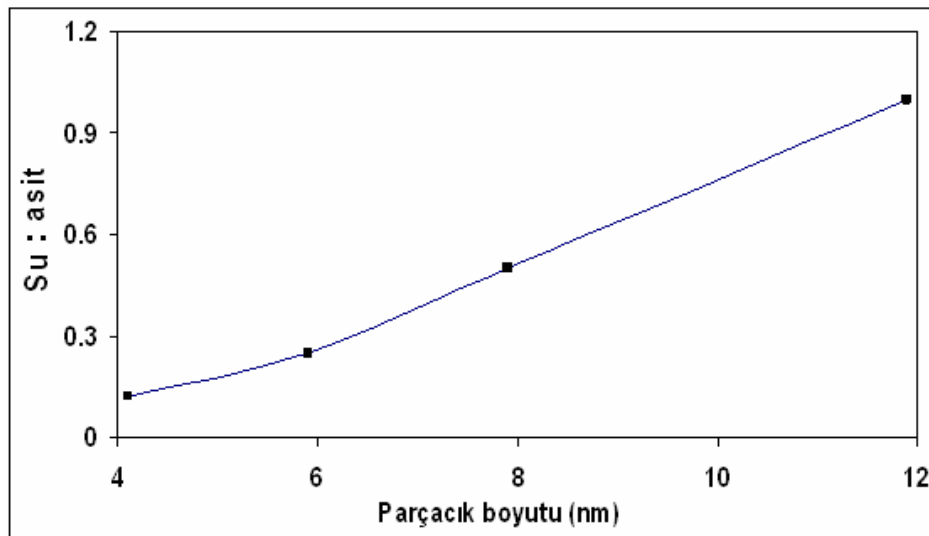
Nano yapılı TiO₂ filmlerin su:asit hacim oranlarından 1 ve 0,125 karşılaştırıldığında oran arttıkça piklerin şiddetlerinde artış ve genişliklerinde daralma gözlenmektedir. XRD sonuçları 2θ değerinin, su:asit hacim oranlarıyla değişim göstermediğini, kısaca kristal yapısının değişmediğini göstermektedir. X-ışınlarının kırınım deseninden yararlanıp Scherrer formülü (Denklem 8.1) kullanılarak kristal boyutları hesaplanabilmektedir. Bu denklemde, küresel parçacıklar için şekil faktörü k=0.89, kullanılan x-ışını dalgaboyu (CuKα) λ, kırınıma uğrayan ışığın kırınım açısı θ (rad), pikin yarı genişliği (FHMW) b ile ifade edilmektedir [68].

$$d = k \cdot \lambda / b \cdot \cos (\theta) \quad (8.1)$$

Çizelge 8.1: Farklı su:asit hacim oranlarında hazırlanan nano brukit TiO₂ filmlerin ortalama parçacık boyutları.

Data	Su:asit	FHMW	Parçacık Boyutu (nm)
a	0.125	0,35	4.1
b	0.25	0,24	5.9
c	0.5	0,18	7.9
d	1	0,12	11.9

Su:asit oranının değişimi ile denklem (8.1) kullanılarak hesaplanan ortalama parçacık boyutunun gösterdiği değişim Çizelge 8.1’de verilmektedir. Su:asit oranına bağlı olarak parçacık boyutunun değişimi ise Şekil 8.4’de görülmektedir. Su:asit hacim oranının artması sonucu topaklanma nedeniyle TiO₂ filmlerdeki nano parçacıkların boyutu artmaktadır [63].

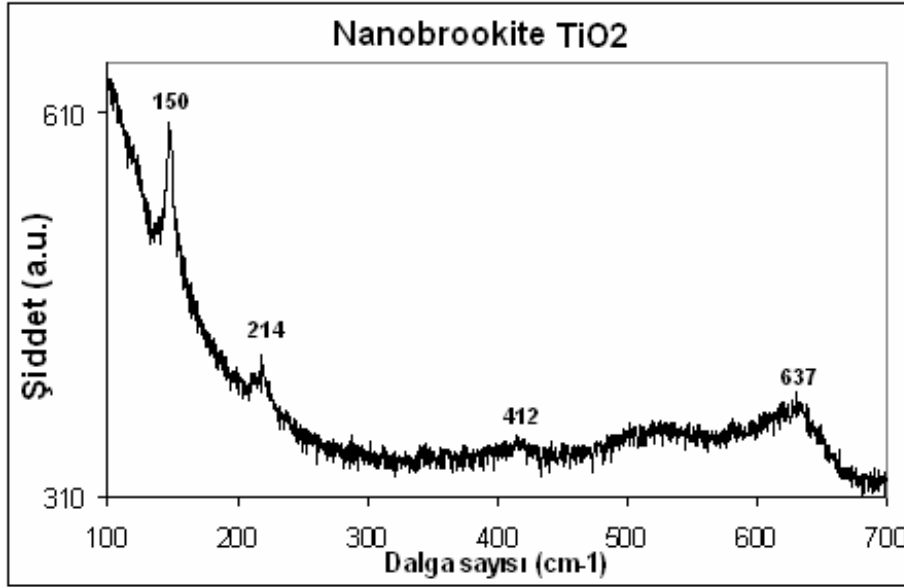


Şekil 8.4: Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO₂ filmlerin ortalama parçacık boyutlarının su:asit hacim oranına bağlı değişimleri.

8.6.2 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO₂ filmlerin Raman spektroskopisi

Su:asit hacim oranı 0.5 olan solden hazırlanan ve 450 °C'de ısıtıl işlem uygulanan nano yapıtlı TiO₂ filmlerin Raman spektroskopisi Şekil 8.5'de verilmektedir.

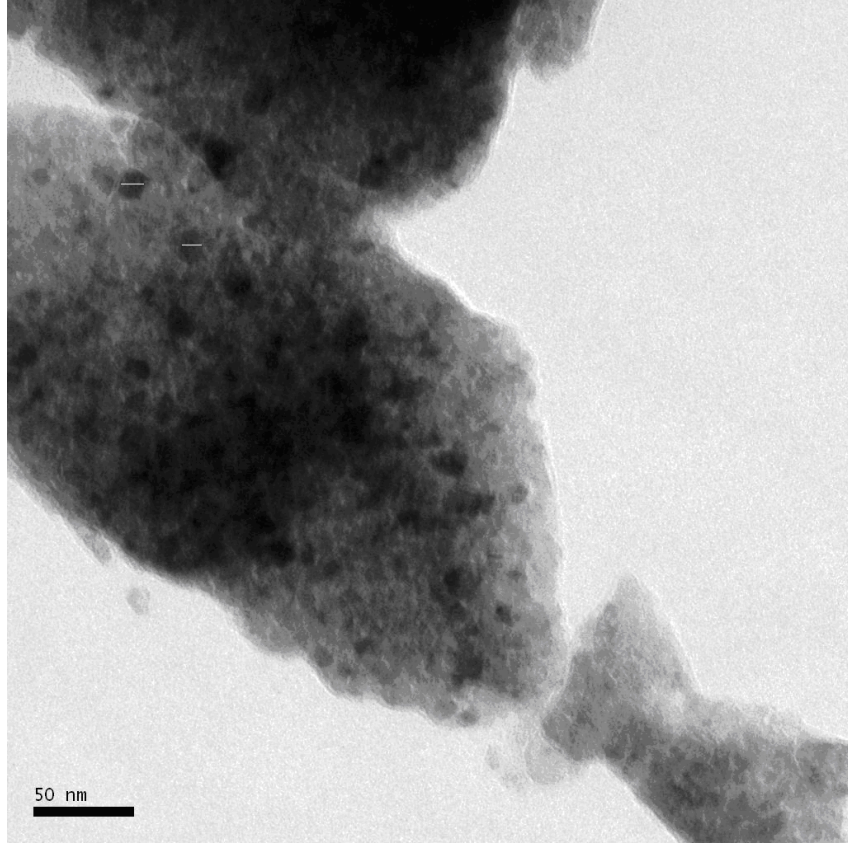
Spektrumda, 150 cm⁻¹ de belirgin olarak gözlenen pik ve 214, 412, 637 cm⁻¹'deki pikler filmlerin brukit yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.5: Su:asit hacim oranı 0.5 olan nano brukit TiO₂ filmin Raman spektrumu.

8.6.3 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO₂ filmlerin TEM analizi

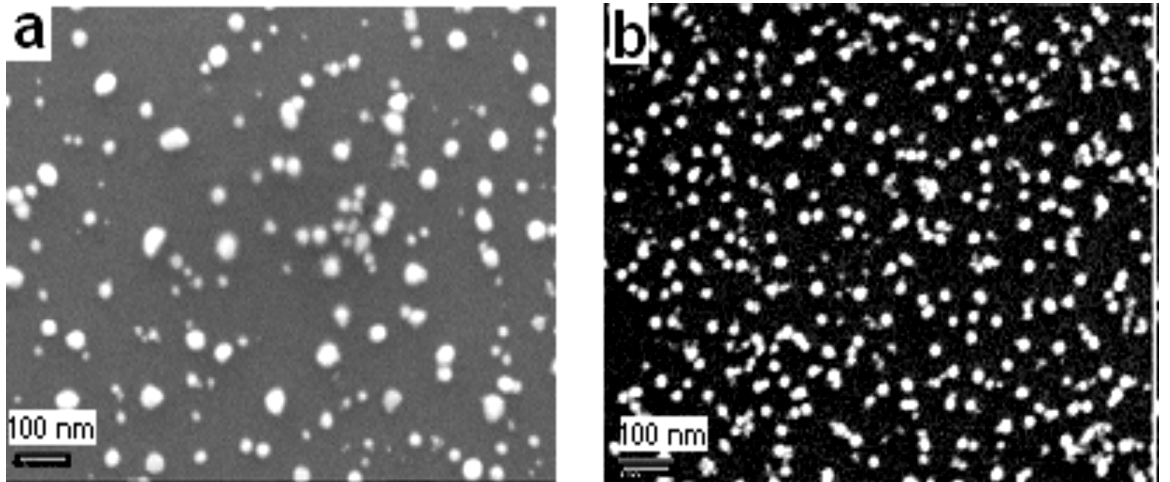
Su:asit hacim oranı 0.5 olan solden hazırlanan ve 450 °C'de ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO₂ tozunun yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile yapısı incelenmiştir. İnce filmlerde TEM ölçümü yapılamadığından mevcut malzemeyi toz olarak üretirek ölçüm yaptırılmıştır. Şekil 8.6'da, nano brukit TiO₂ tozuna ait TEM fotoğrafları görülmektedir. TEM ölçümleri sonucunda parçacık boyutu, yaklaşık olarak 10 nm'nin altında gözlemlendi. Bu sonuç, XRD ölçümleri kullanılarak hesaplanan parçacık boyutu ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 8.6: Su:asit hacim oranı 0.5 olan nano brukit TiO_2 tozunun TEM resmi.

8.6.4 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin SEM analizi

Nano brukit TiO_2 filmlerin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 8.7’de, corning cam altlıklar üzerine iki farklı su:asit oranındaki solden kaplanmış ve 450°C ’de 1 saat ısıt işlem uygulanmış nano brukit TiO_2 filmlerin SEM resimleri görülmektedir.



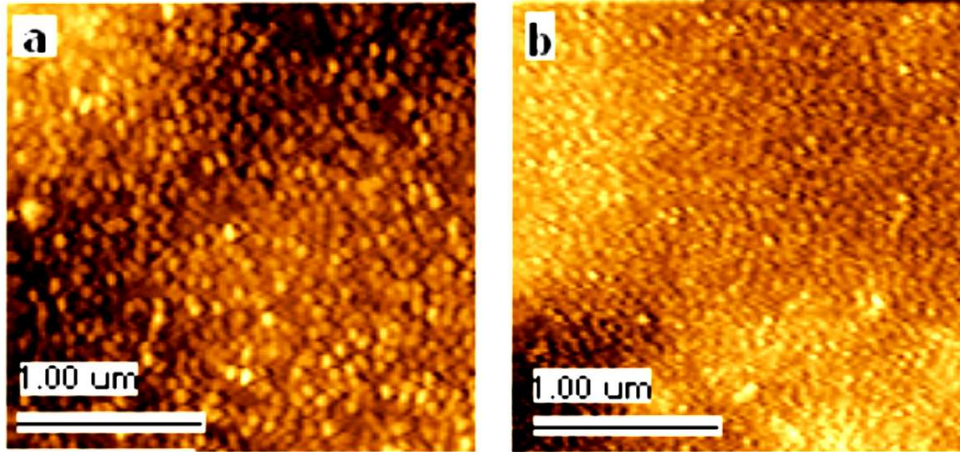
Şekil 8.7: Farklı su:asit oranlarındaki solden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin SEM resimleri: (a)1, (b)0.5.

SEM resimleri incelendiğinde, filmlerin yüzey yapısının gözenekli ve homojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Nano brukit TiO_2 filmlerin su:asit hacim oranı artırıldığında parçacıkların topaklanmasından dolayı parçacık boyutunda artış gözlemlendi.

8.6.5 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin AFM analizi

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak nano brukit TiO_2 filmlerin yüzey morfolojisi de belirlenmiştir. Şekil 8.8’de TiO_2 filmler için farklı su:asit oranındaki AFM resimleri verilmiştir. Su:asit hacim oranları 1 ve 0,5 olan filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde, yüzeyin gözenekli, homojen ve taneciklerin küresel bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi.

Nano brukit TiO_2 filmlerin su:asit hacim oranı artırıldığında, parçacıkların topaklanmasından dolayı parçacık boyutunda artış gözlemlendi. Bu sonuç, SEM resimleri tarafından da desteklenmektedir. AFM’den belirlenen yüzey pürüzlülükleri su:asit oranları 0,125;0,25;0,5;1 için sırasıyla Rms: 2,25; 2,78; 3,13; 3,40 nm dir. Yüzey pürüzlülüğü, suyun hacim oranının artması yani parçacık boyutunun artmasıyla artış göstermektedir.

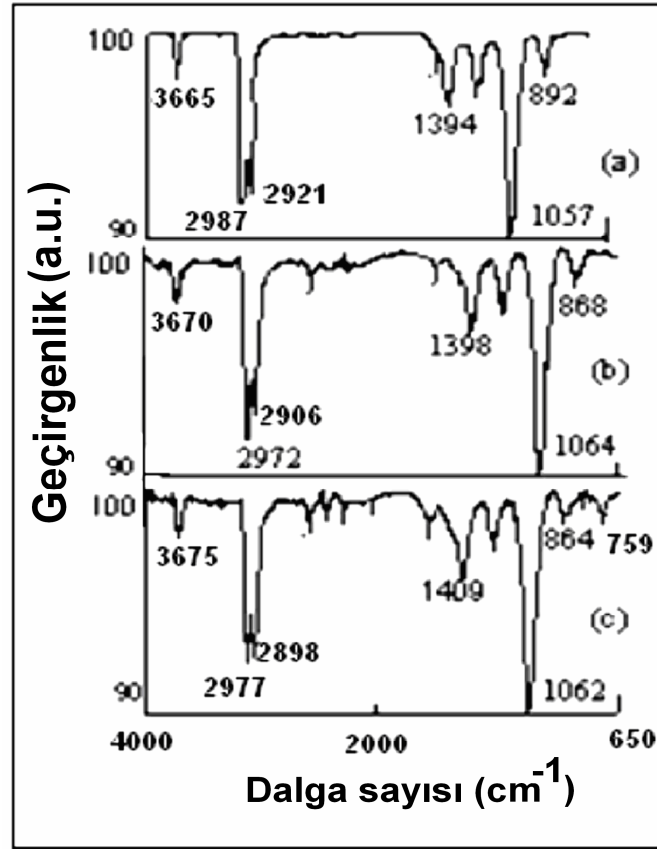


Şekil 8.8: Farklı su:asit oranlarındaki solden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin AFM resimleri: (a)1, (b)0.5.

8.6.6 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin FTIR analizi

Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR), moleküllerin titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimlerini ifade eder.

Şekil 8.9’da farklı su:asit hacim oranlarındaki sollariden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin FTIR ölçümleri yer almaktadır.

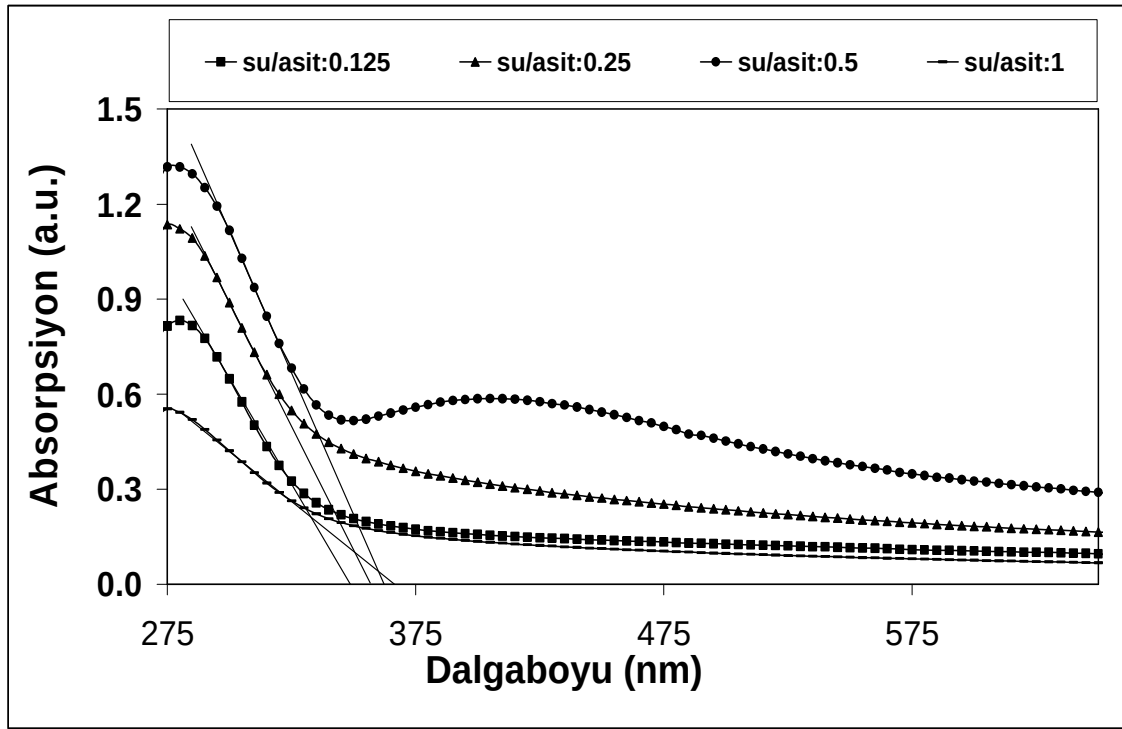


Şekil 8.9: Farklı su:asit oranlarındaki solden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin FTIR spektrumları: (a)1, (b)0.5, (c) 0.25.

Nano brukit TiO_2 filmlerin içerdiği hidroksil gurubu 3665 ve 3675 cm^{-1} aralığında değişim göstermektedir. Farklı su:asit hacim oranları için nano brukit TiO_2 filmlerin alkoksil gurubunu gösteren O–C–C bandı 1057 ve 1064 cm^{-1} arasında, C–H bandı 2987 ve 2977 cm^{-1} arasında ve Ti–O–Ti bandı ise 892 ve 864 cm^{-1} arasında gözlenmektedir. Bu sonuçlar literatür verileriyle desteklenmektedir [23]. Bu ölçümlerden su:asit hacim oranındaki azalmanın sonucu olarak meydana gelen parçacık boyutundaki azalma ile Ti–O–Ti bandında, küçük dalga sayısına doğru bir kayma gözlenmektedir.

8.6.7 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin absorpsiyon değişimleri

Şekil 8.10’da farklı su:asit oranındaki solden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin absorpsiyon grafikleri görülmektedir.

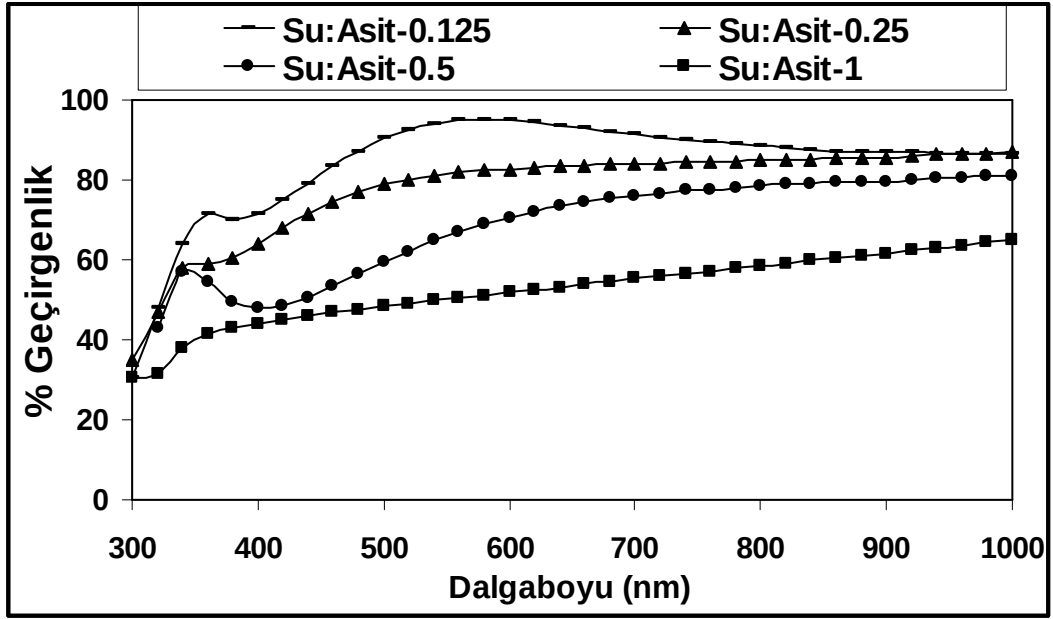


Şekil 8.10: Farklı su:asit oranlarındaki solden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin absorpsiyon değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Su:asit hacim oranları 0.125, 0.25, 0.5 ve 1 olan filmlerin absorpsiyon grafiğinde, su:asit oranı azaldığında kısacası parçacık boyutu azaldığında kuantum sınırlama etkisinden dolayı kısa dalgaboylarına kayma (maviye kayma) gözlenmiştir.

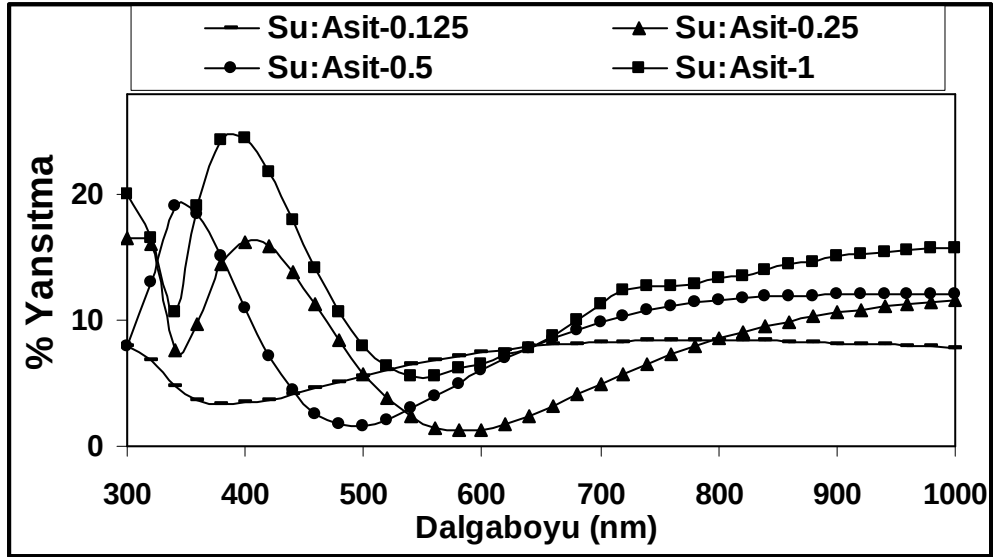
8.6.8 Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değişimleri

Şekil 8.11 ve 8.12’de farklı su:asit hacim oranlarındaki solden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin geçirgenlik ve yansıtma grafikleri bulunmaktadır. Su miktarı arttırıldığında hazırlanan sol, ilk halinden daha beyaz bir renge sahip olmakta, hazırlanan filmlerde benzer özellik göstermektedir. Filmlerin geçirgenliği 550 nm dalgaboyunda, su:asit oranı 0.0125 için yaklaşık olarak % 91 iken, su:asit oranı 1 için % 49 olarak belirlendi.



Şekil 8.11: Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Elde edilen sonuçlardan su:asit oranının artmasıyla kısacası parçacık boyutunun artmasıyla geçirgenlik değeri azalmaktadır. Geçirgenliğin azalması filmlerin daha sıkı bir yapıya geçmesi ile açıklanabilir.



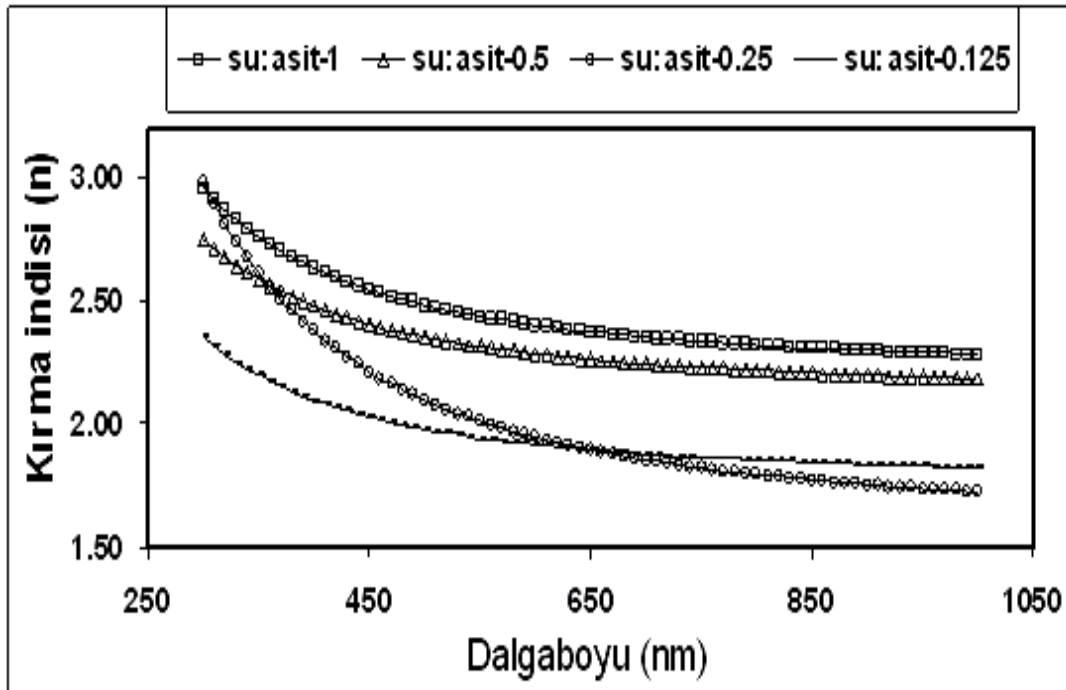
Şekil 8.12: Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin yansıtma değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Şekil 8.12'deki filmlerin yansıtmasının dalgaboyuna bağlı değişiminden görüleceği gibi hazırlanan filmlerde 300-750 nm dalgaboyu aralığında girişim etkisi göstermektedir.

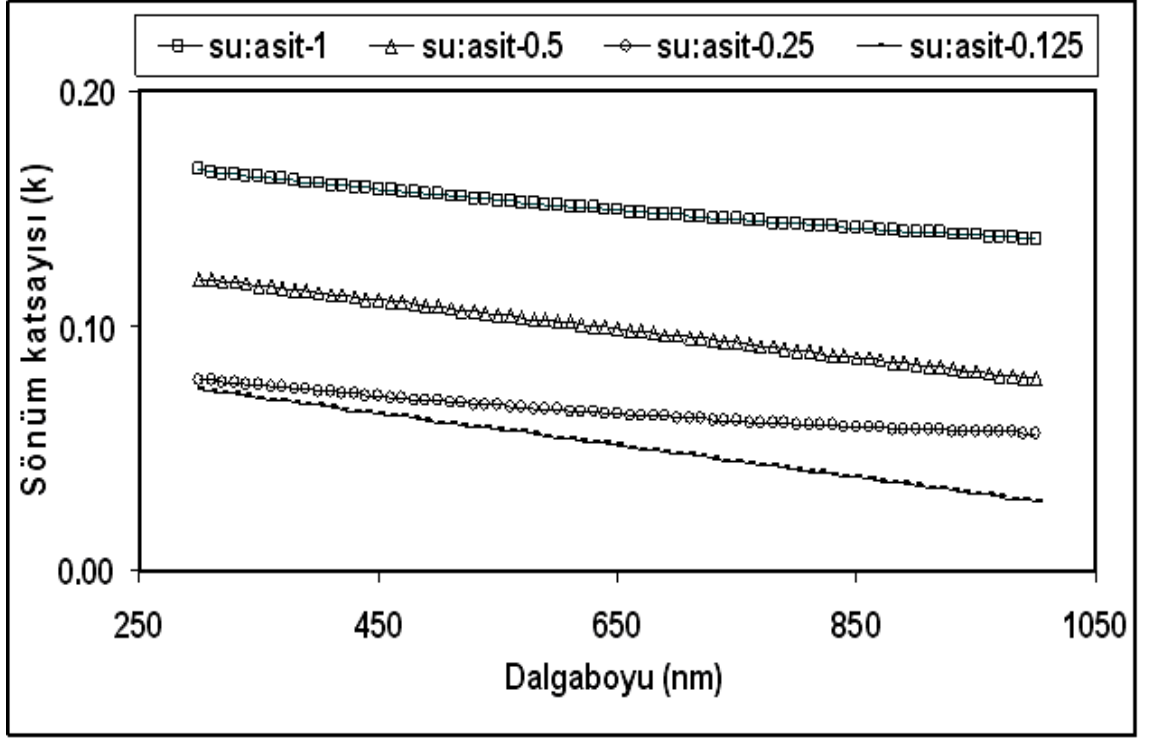
Bu nedenle bu bölgede yansıtma değerlerinin mukayesesini yapmak uygun olmaz. Ancak 850 nm'den sonraki dalgalıboylarına bakıldığında parçacık boyutunun artmasıyla yansıtmanında arttığı görülmektedir. Bu durum geçirgenliğin dalgalıboyu ile değişimi ile uyumludur.

8.6.9 Farklı su:asit oranındaki solden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değişimleri

Şekil 8.13 ve 8.14'de nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısının dalgalıboyuna bağlı değişimleri verilmiştir. Nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) değerleri, yansıtma, geçirgenlik ve kalınlık değerleri kullanılarak transfer matris yöntemiyle denklem 5.8-9 yardımıyla hesaplandı. Şekildeki grafiklere göre, genel olarak belirli bir su:asit hacim oranındaki solden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri dalgalıboyuna bağlı olarak azalan bir değişim göstermektedir. Nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indisi 550 nm dalgalıboyunda, su:asit oranı 0.0125 için yaklaşık olarak 1.9 iken, su:asit oranı 1 için 2.4 olarak belirlendi.



Şekil 8.13: Farklı su:asit oranında hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indisinin dalgalıboyuna bağlı değişimleri.

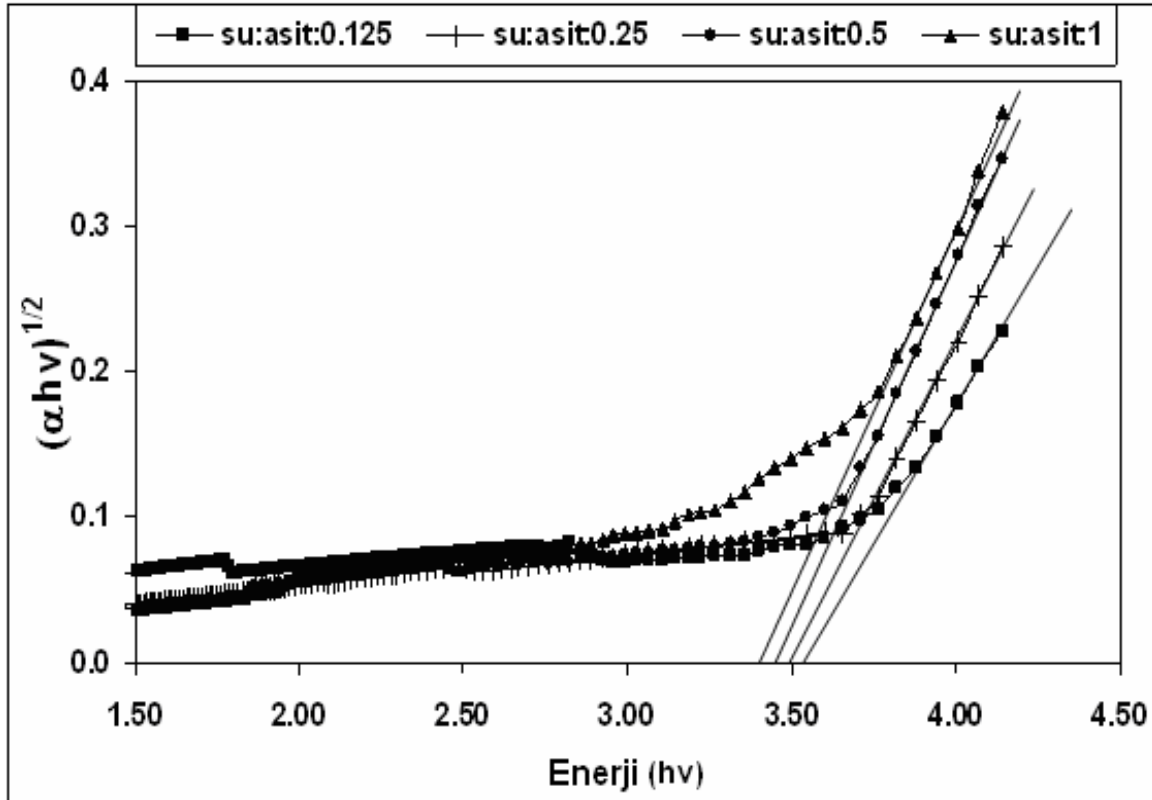


Şekil 8.14: Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Filmlerin sönüm katsayısı 550 nm dalgaboyunda, su:asit oranı 0.0125 için yaklaşık olarak 0.07 iken, su:asit oranı 1 için 0.15 olarak belirlendi. Nano brukit TiO_2 filmlerin su:asit hacim oranının artmasıyla kısaca parçacık boyutunun artmasıyla kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri artmaktadır. Bu da parçacık boyutu büyük filmlerde daha sıkı bir yapı olduğunu göstermektedir.

8.6.10 Farklı su:asit oranındaki solden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin yasak band aralığının belirlenmesi

Şekil 8.15’de farklı su:asit hacim oranlarındaki solden hazırlanan nano brukit TiO_2 filmlerin yasak band aralığını gösteren grafikler bulunmaktadır. İndirek geçişli malzeme olan nano brukit TiO_2 filmlerin yasak band aralıklarının değişimi, denklem (4.2) yardımıyla $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ arasında grafik çizilerek yaklaşık olarak 3.44 ve 3.51 eV arasında belirlendi. Nano brukit TiO_2 filmlerin su:asit hacim oranının artmasıyla yani parçacık boyutunun artmasıyla yasak band aralığı azalmaktadır. Bu sonuç, filmlerin absorpsiyon değerlerinin dalga boyuna bağlı değişimleri ile uyum içerisindedir. Yasak band aralığının değişimi belli ölçüde parçacık boyutuyla kontrol edilebilmektedir.



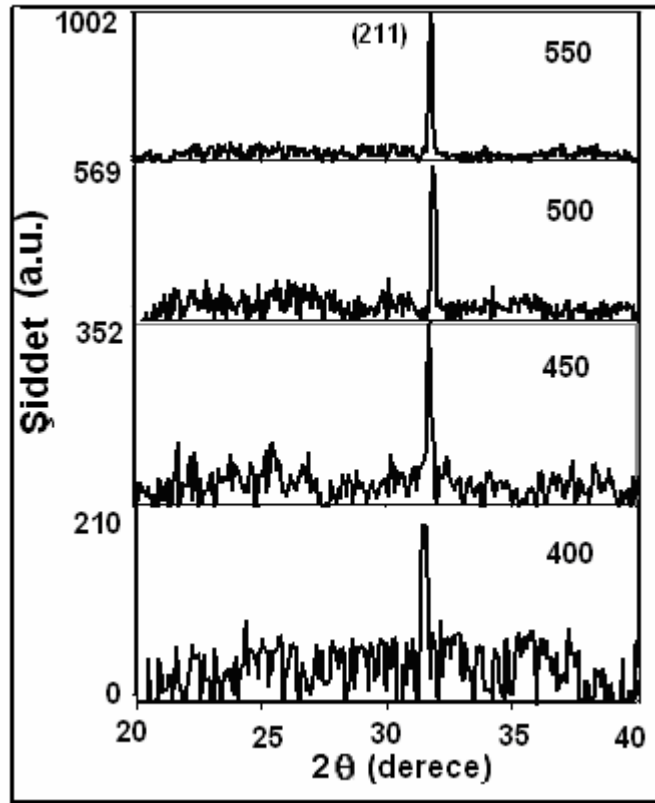
Şekil 8.15: Farklı su:asit oranlarında hazırlanan nano brukit TiO₂ filmlerin yasak band aralığı değerlerinin değişimi.

8.7 Farklı Sıcaklıklarda Isıl İşlem Uygulanan TiO₂ Filmlerin Karakterizasyonu

Farklı sıcaklıklarında ısıtılma işlemi uygulanan filmlerin yapısal ve optik özellikleri bölüm 8.7.1-8'deki gibi belirlendi. Söz konusu analizler, su:asit hacim oranı 0.5 olan ve 400-550 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanan filmler için yapıldı. Tüm filmler için ısıtılma işlemi sıcaklığı dışında kaplama parametreleri ve solü hazırlamada kullanılan başlangıç malzemelerinin (titanyum, etanol, su, asit) miktarları sabit tutulmuştur.

8.7.1 Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanan TiO₂ filmlerin XRD analizi

Su:asit oranı 0.5 olan TiO₂ filmlere, kaplama işlemi yapıldıktan sonra 400, 450, 500, 550 °C' de ısıtılma işlemi uygulandı. Şekil 8.16'da görüldüğü gibi ısıtılma işlemi uygulanan nano TiO₂ filmlerin XRD grafiklerindeki piklerin şiddetinin sıcaklıkla arttığı ve genişliklerinin daraldığı gözlemlendi. Sonuçlara göre tüm sıcaklıklarda TiO₂ filmlerin brukit fazda olduğu belirlenmiştir. Brukit faz piki, JCPDF kart No. 75-1582 yardımıyla (211) olarak belirlendi [24].



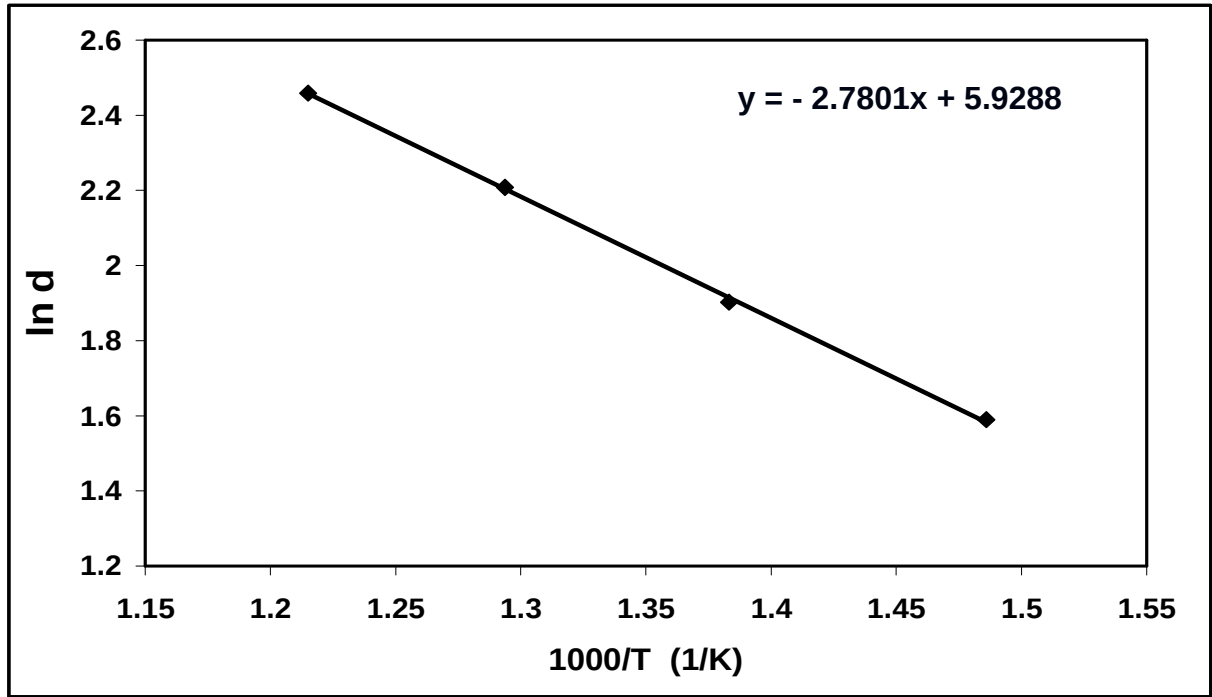
Şekil 8.16: Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin x-ışını kırınım desenleri.

TiO_2 filmlerin ortalama parçacık boyutları Denklem 8.1'deki Scherrer's formülü yardımıyla belirlendi. Isıl işlem sıcaklığı arttırıldığında, TiO_2 nano parçacıkların parçacık boyutunda artış gözlemlendi. Elde edilen değerler Çizelge 8.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 8.2: Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin ortalama parçacık boyutları.

Data	Sıcaklık($^{\circ}\text{C}$)	FHMW	Parçacık boyutu (nm)
a	400	0,24	6.1
b	450	0,18	7.9
c	500	0,14	10.3
d	550	0,11	12.9

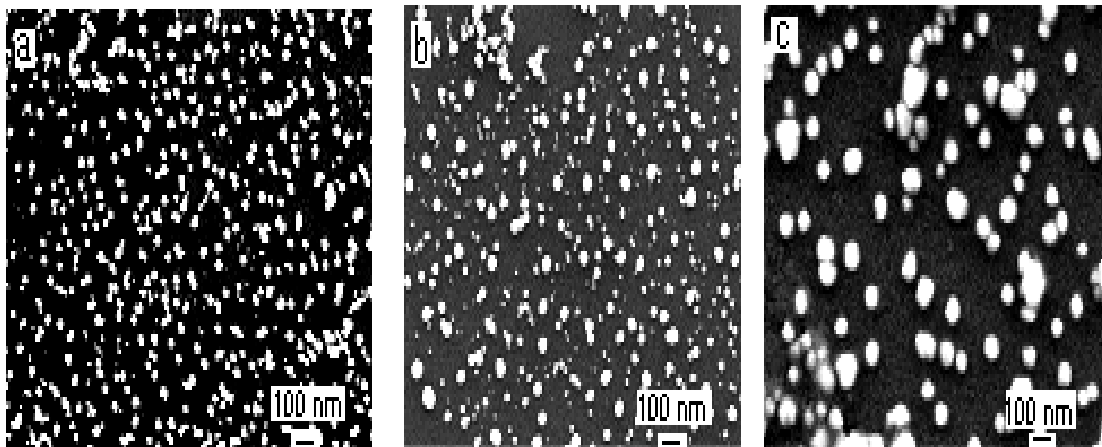
Isıl işlem sıcaklığı 400°C 'den daha küçük olduğunda, XRD grafiğinde pik gözlenmedi, ancak ısıtıl işlem sıcaklığı 400°C 'ye yaklaştığında brukit faza ait pik gözlemlendi. Nano brukit filmlerin parçacık büyümesine ait aktivasyon enerjisi Denklem (7.2)'deki Arrhenius denklemi yardımıyla hesaplandı. Şekil 8.17'de nano brukit TiO_2 filmlerin aktivasyon enerjisini belirlemek için $\ln d$ 'nin $(1000/T)$ 'ye bağlı olarak grafiği çizildi. Grafikte verilen doğrunun eğiminden nano brukit TiO_2 filmlerin kristal büyümesine ait aktivasyon enerjisi, 23.1 kJ/mol olarak hesaplandı.



Şekil 8.17: Nano brukit TiO₂ filmlerin aktivasyon enerjisini belirlemek için $\ln d$ 'nin $(1000/T)$ ' ye bağlı değişimi.

8.7.2 Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan nano brukit TiO₂ filmlerin SEM analizi

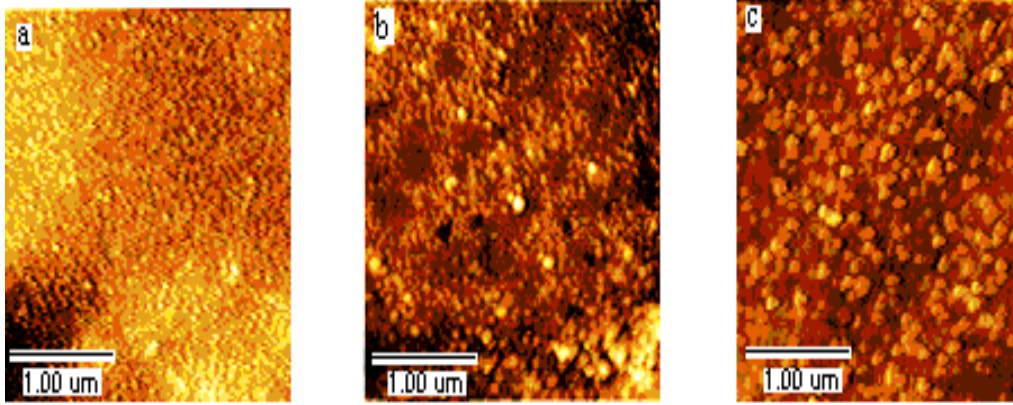
Nano brukit TiO₂ filmlere, kaplama işlemi yapıldıktan sonra 400, 450, 500, 550 °C' de ısıtma işlemi uygulandı. Şekil 8.18'de 450, 500, 550 °C' de ısıtma işlemi uygulanan nano brukit TiO₂ filmlerin SEM resimleri yer almaktadır. Nano brukit TiO₂ filmlerin farklı sıcaklıklarda yüzey morfolojisi incelendiğinde, yüzeyin gözenekli ve homojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Sıcaklığı arttırıldığında, parçacık boyutunda artış gözlemlendi.



Şekil 8.18: Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan nano brukit TiO₂ filmlerin SEM resimleri: (a) 450, (b) 500, (c) 550 °C.

8.7.3 Farklı sıcaklıklarında ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO₂ filmlerin AFM analizi

Şekil 8.19’da nano brukit TiO₂ filmlere, 450, 500, 550 °C’ de ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO₂ filmlerin AFM resimleri yer almaktadır. Nano brukit TiO₂ filmlerin farklı sıcaklıklarda yüzey morfolojisi incelendiğinde, yüzeyin gözenekli ve homojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Sıcaklık artırıldığında, nano brukit filmlerin parçacık boyutunda artış gözlemlendi.

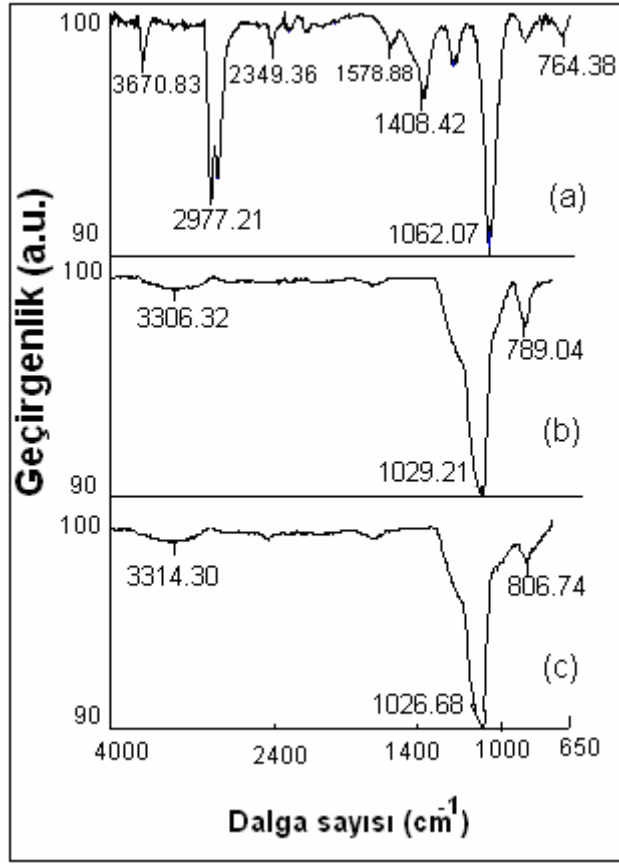


Şekil 8.19: Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO₂ filmlerin AFM resimleri: (a) 450, (b) 500, (c) 550 °C.

Filmlerin AFM yardımıyla yüzey pürüzlükleri Rms: 2,22; 2,65; 3,11; 3,60 nm olarak sırasıyla 400, 450, 500, 550 °C’ lerdeki ısıtıl işlem sıcaklıkları için belirlendi. Sıcaklık arttıkça filmlerin yüzey pürüzlülüklerinde artış gözlenmektedir. Yüzey pürüzlülüğündeki artış parçacık boyutundaki artıştan kaynaklanmaktadır.

8.7.4 Farklı sıcaklıklarında ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO₂ filmlerin FTIR analizi

Şekil 8.20’de 400, 450, 500, 550 °C’ de ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO₂ filmlerin FTIR ölçümleri yer almaktadır. TiO₂ nano brukit filmlerin içerdiği hidroksil grubu 3306 ve 3670 cm⁻¹ aralığında değişim göstermektedir. Bu çalışmada, 500 °C’den sonraki sıcaklıklarda hidroksil grubunun içeriğinde azalma meydana geldi. Nano brukit TiO₂ filmlerin C–H bandı, sadece 450 °C’de 2927 cm⁻¹ de gözlemlendi.

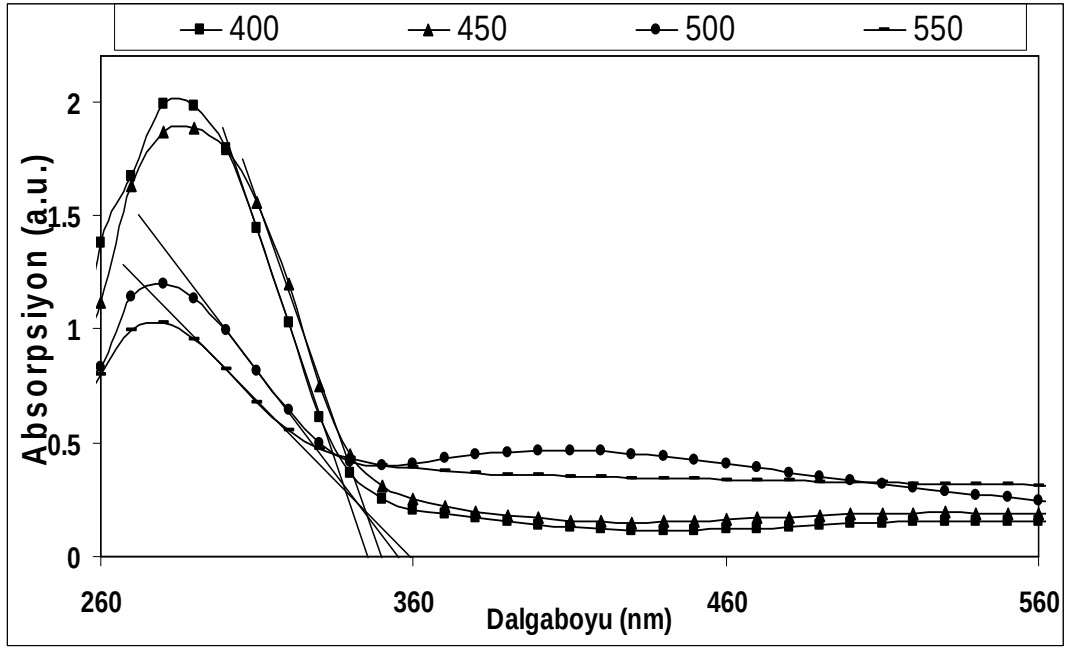


Şekil 8.20: Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin FTIR spektrumları: (a) 450, (b) 500, (c) 550 $^\circ\text{C}$.

Filmlerin alkoksil gurubunu gösteren O–C–C bandları farklı ısıtma sıcaklıkları için 1026 ve 1062 cm^{-1} arasında, Ti–O–Ti bandları ise 764 ve 806 cm^{-1} arasında gözlenmektedir [36].

8.7.5 Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin absorpsiyon değişimleri

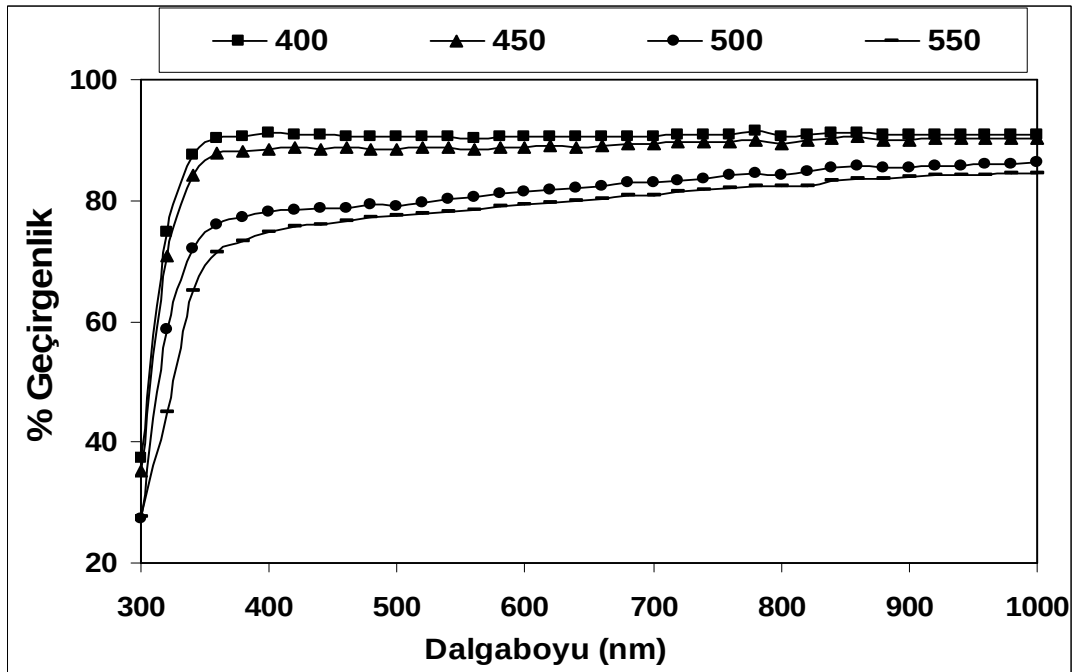
Nano brukit TiO_2 filmlere, 400, 450, 500, 550 $^\circ\text{C}$ ' de ısıtma işlemi uygulandı. Isıtma işlemin absorpsiyon eğrileri üzerine etkisi Şekil 8.21'de gösterilmiştir. Isıtma işlem sıcaklığı artırıldığında, absorpsiyon grafiğindeki kesim değerinin uzun dalga boylarına kaydığı gözlemlendi. Bu değişim sıcaklığın artması nedeniyle parçacık boyutunun artması olarak açıklanabilir.



Şekil 8.21: Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin absorpsiyon değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

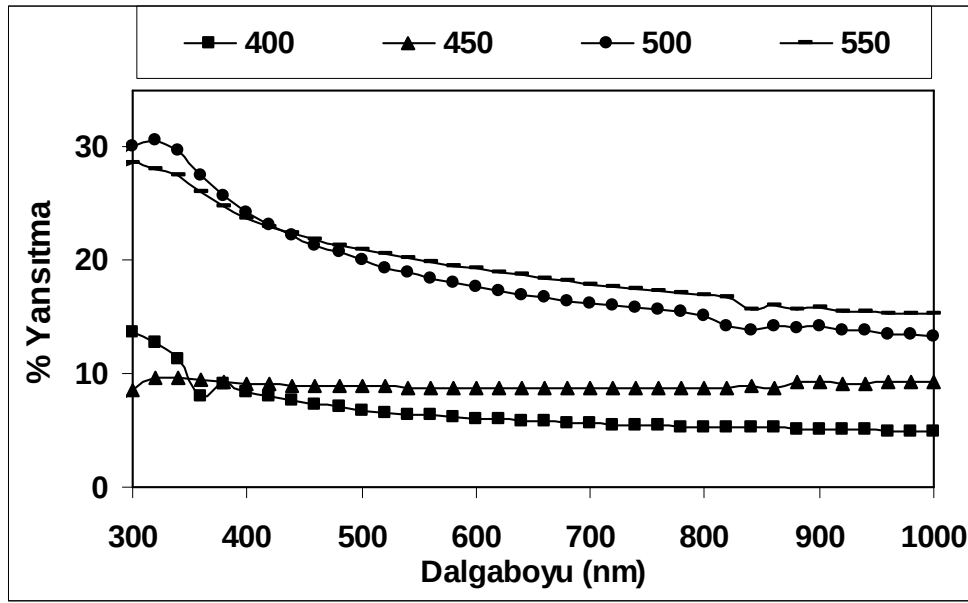
8.7.6 Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değişimleri

Şekil 8.22 ve 8.23’de farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış nano brukit TiO_2 filmlerin 300-1000 nm dalga boyu aralığındaki geçirgenlik ve yansıtma grafikleri bulunmaktadır.



Şekil 8.22: Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Şekillerden, belirli bir sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin geçirgenlik değerlerinin, 400 nm dalgaboyuna kadar hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra bu artışın azalarak devam ettiği gözlenmektedir. Nano brukit TiO_2 filmlere uygulanan ısıtma işlemi sıcaklığının artmasıyla 550 nm dalgaboyunda filmlerin geçirgenlik değeri 400 $^{\circ}\text{C}$ için yaklaşık olarak % 89 iken 550 $^{\circ}\text{C}$ için % 75 olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre filmlere uygulanan ısıtma işlemi sıcaklığının artmasıyla geçirgenlik değeri azalmaktadır. Geçirgenliğin azalması filmin daha sıkı bir yapıya geçmesi ile açıklanabilir. Şekil 8.23'deki grafiklere göre, belirli bir sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin yansıtma değerleri dalga boyunun büyümesi ile giderek azalan bir değişim göstermektedir. Nano brukit TiO_2 filmlere uygulanan ısıtma işlemi sıcaklığının 400 $^{\circ}\text{C}$ 'den 550 $^{\circ}\text{C}$ 'ye artmasıyla 550 nm dalgaboyunda filmlerin yansıtma değerleri yaklaşık olarak % 7 den % 21'e artmaktadır. Yansıtmadaki artış filmin daha sıkı bir yapıya geçtiğini göstermektedir.

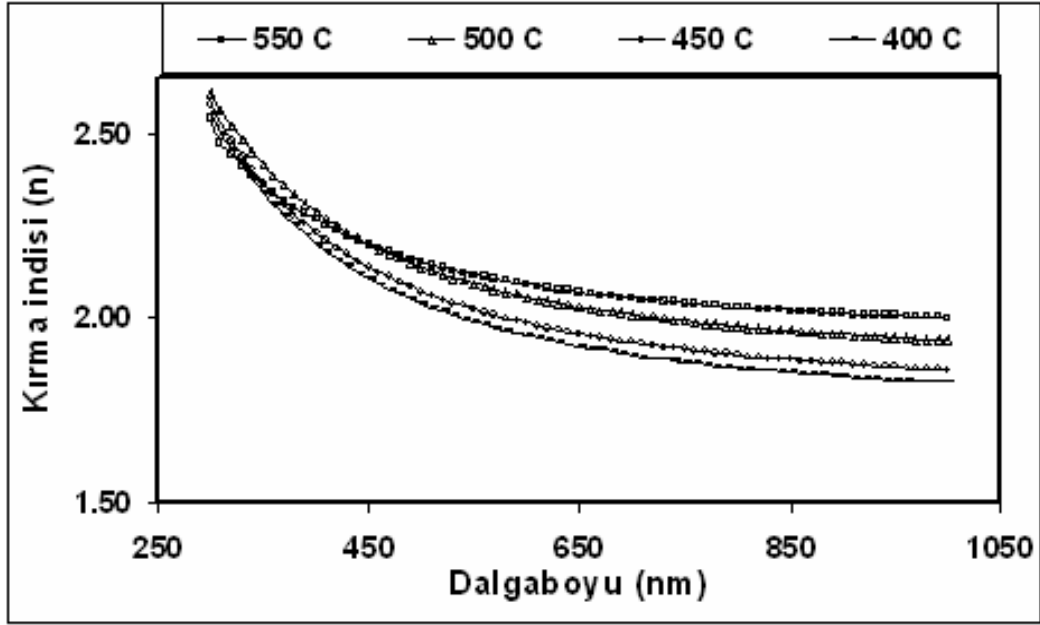


Şekil 8.23: Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin yansıtma değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

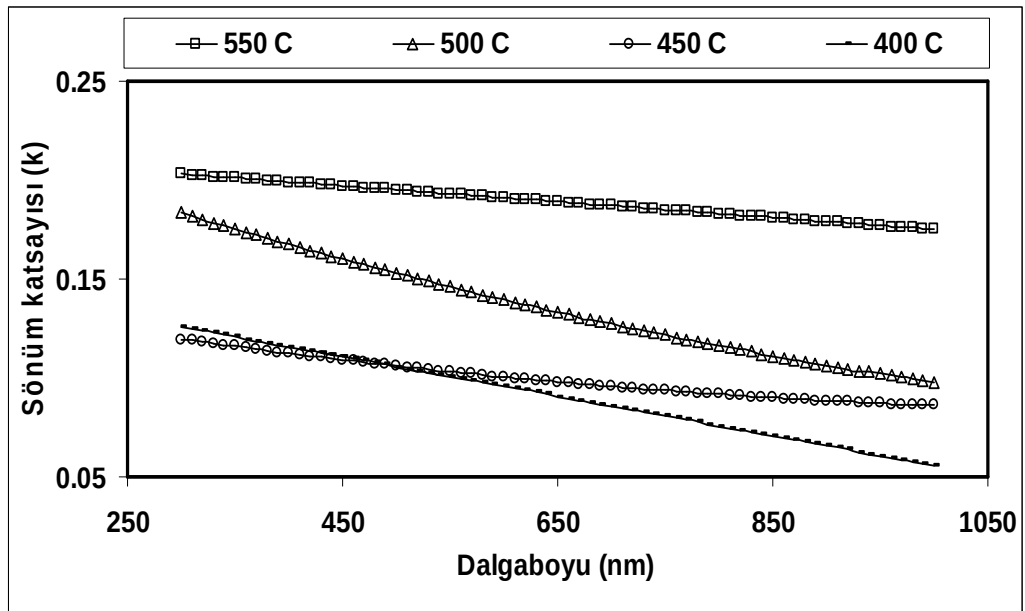
8.7.7 Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değişimleri

Şekil 8.24 ve 8.25'de cam altlıklar üzerine farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanmış nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı grafikleri bulunmaktadır. Filmlerin kırma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) değerleri, yansıtma, geçirgenlik ve kalınlık değerleri kullanılarak transfer matris yöntemiyle Denklem 5.8-9 yardımıyla hesaplandı.

Şekildeki grafiklere göre tüm filmlerde, belirli bir sıcaklıkta ısıtım işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değeri azalan bir değişim göstermektedir. Nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indisi 550 nm dalgaboyunda, 400 °C sıcaklık için yaklaşık olarak 2 iken, 550 °C sıcaklık için 2.2 olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlardan ısıtım işlem sıcaklığının artmasıyla yani parçacık boyutunun artmasıyla filmlerin kırma indisinin arttığı belirlendi.



Şekil 8.24: Farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin kırma indislerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

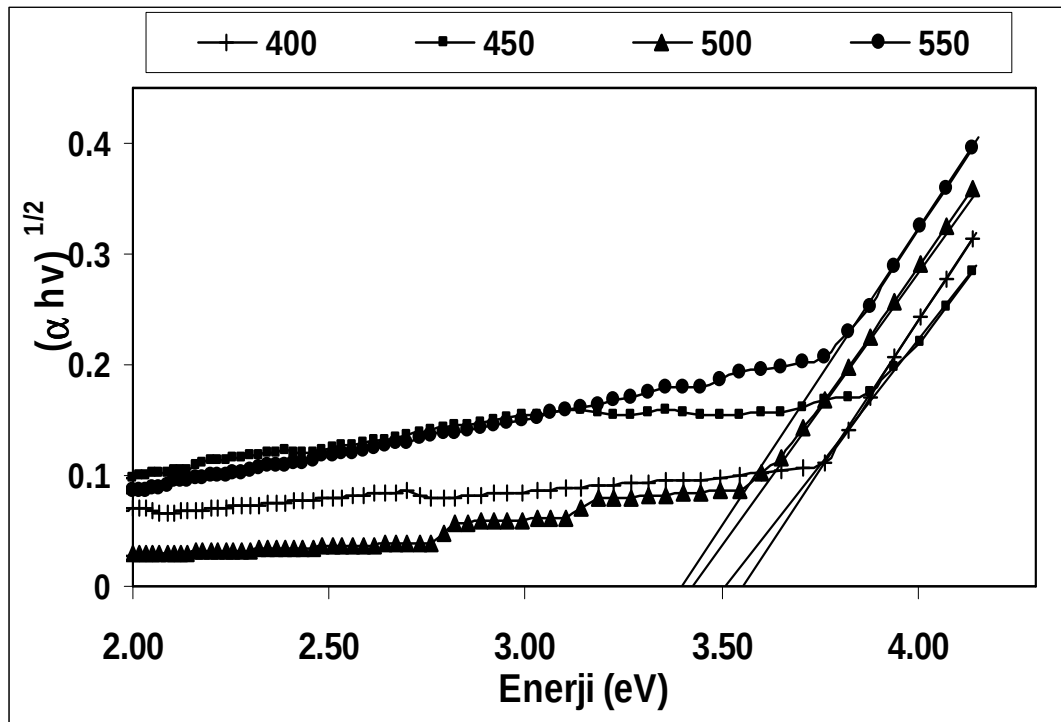


Şekil 8.25: Farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Nano brukit TiO_2 filmlerin sönüm katsayısı 550 nm dalgaboyunda, 400 °C sıcaklık için yaklaşık olarak 0.09 iken, 550 °C sıcaklık için 0.2 olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlardan, uygulanan ısı işlem sıcaklığının artmasıyla yani parçacık boyutunun artmasıyla filmlerin sönüm katsayısının arttığı belirlendi.

8.7.8 Farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin yasak band aralığının belirlenmesi

Şekil 8.26'da farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin yasak band aralığını gösteren grafikler bulunmaktadır. TiO_2 indirek geçişli malzeme olduğundan, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ arasında grafik çizilerek yasak enerji aralığı bulunmuştur. Filmlerin yasak band aralığının, Denklem (4.2) yardımıyla yaklaşık olarak 3.4 ve 3.55 eV arasında değiştiği belirlendi. Isı işlem sıcaklığının artmasıyla yani parçacık boyutunun artmasıyla, filmlerin yasak band aralığının daha küçük enerjilere kaydığı gözlemlendi. Bu sonuç, filmlerin absorpsiyon değerlerinin dalga boyuna bağlı değişimleri ile uyum içerisindedir. Yasak band aralığının değişimi parçacık boyutuyla kontrol edilebilmektedir.



Şekil 8.26: Farklı ısı işlem sıcaklıkları uygulanan nano brukit TiO_2 filmlerin yasak band aralığı değerlerinin değişimi.

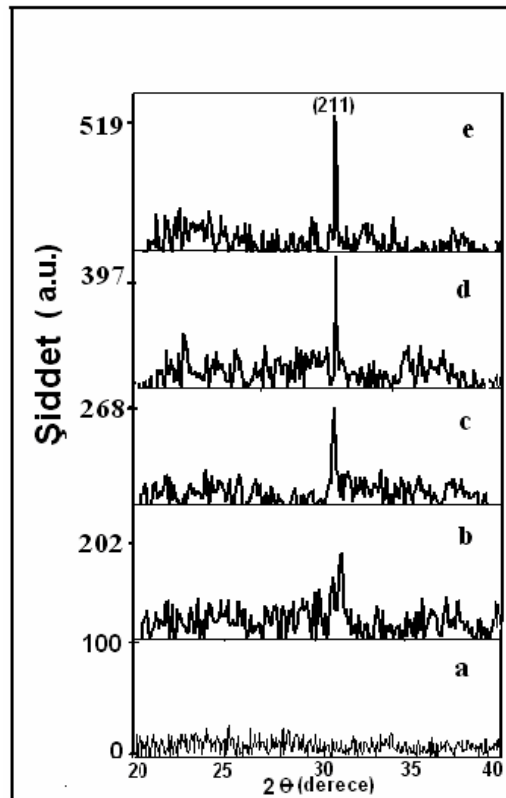
8.8 TiO₂-SiO₂ Nano-Kompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

SiO₂ solü ile önceden hazırlanan ve su:asit hacim oranı 1 olan TiO₂ solundan SiO₂:TiO₂ karışımları hazırlanarak 2 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşan solları sol-jel döndürme yöntemi kullanılarak, corning 2947 cam üzerine 1000 rpm hızında filmler kaplandı. Tüm filmlere 450 °C’de 1 saat ısıt işlem uygulandı.

Ortamda nem % 43, sıcaklık ise 24 °C olarak gözlendi. Bu işlemler sonucunda üretilen farklı SiO₂:TiO₂ hacim oranlarındaki TiO₂- SiO₂ nano-kompozit filmlerin yapısal ve optik özellikleri Bölüm 8.8.1-9’deki gibi belirlendi. Söz konusu analizler, SiO₂:TiO₂ hacim oranı 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 olan ve 450 °C’de 1 saat ısıt işlem uygulanmış filmler için yapıldı.

8.8.1 Farklı SiO₂:TiO₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmlerin XRD analizi

X ışını kırınımı yardımıyla belirlenen TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmlerin kristal yapısı, farklı SiO₂:TiO₂ hacim oranlarına bağlı olarak Şekil 8.27’de verilmektedir. Şekilden görüleceği gibi b, c, d, e’ de görülen pikler nano brukit TiO₂’e (JCPDF kart No. 75-1582) karşılık gelmekte ve TiO₂ katkı oranı arttıkça pik şiddeti artmaktadır.



Şekil 8.27: Farklı SiO₂:TiO₂ hacim oranlarında TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmlerin x-ışını kırınım desenleri: (a) SiO₂, (b) 0.2, (c) 0.1, (d) 0.05, (e) 0.025.

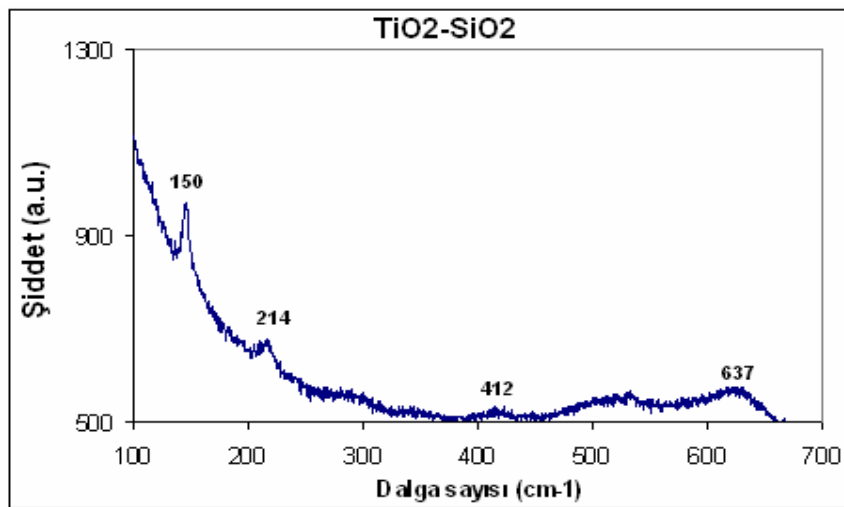
Şekil 8.27’de 450 °C ısıtma işlem sıcaklığında SiO₂ amorf yapıda olduğundan beklendiği gibi SiO₂’ye ait bir pike rastlanmadı. TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmlerin hacim oranlarından 0.025 ve 0.2 karşılaştırıldığında, oran azaldıkça piklerin şiddetlerinde artış ve genişliklerinde daralma gözlenmektedir. TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmlerin ortalama parçacık boyutları Denklem 8.1’deki Scherrer’s formülü yardımıyla hesaplandı. SiO₂:TiO₂ hacim oranı 0.025’den 0.2’ye arttıkça parçacık boyutunun 8.4 nm’den 5.9 nm’ye azaldığı belirlendi. Bu değişim SiO₂’nin TiO₂ parçacıklarının büyümesini önlediği sonucu çıkarılabilir.

Çizelge 8.3: Farklı SiO₂:TiO₂ hacim oranlarındaki TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmlerin ortalama parçacık boyutları.

SiO ₂ : TiO ₂	Parçacık boyutu (nm)
SiO ₂	*
0.2	5.9
0.1	6.7
0.05	7.5
0.025	8.4

8.8.2 Farklı SiO₂:TiO₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmlerin Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi kullanılarak 450 °C’de ısıtma işlem uygulanan SiO₂:TiO₂ hacim oranı 0.1 olan TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmin kristal yapısı Şekil 8.28’de verilmektedir. Spektrumda, 150 cm⁻¹ de belirgin olarak gözlenen pik ve 214, 412, 637 cm⁻¹ deki pikler brukit yapıyı göstermektedir.

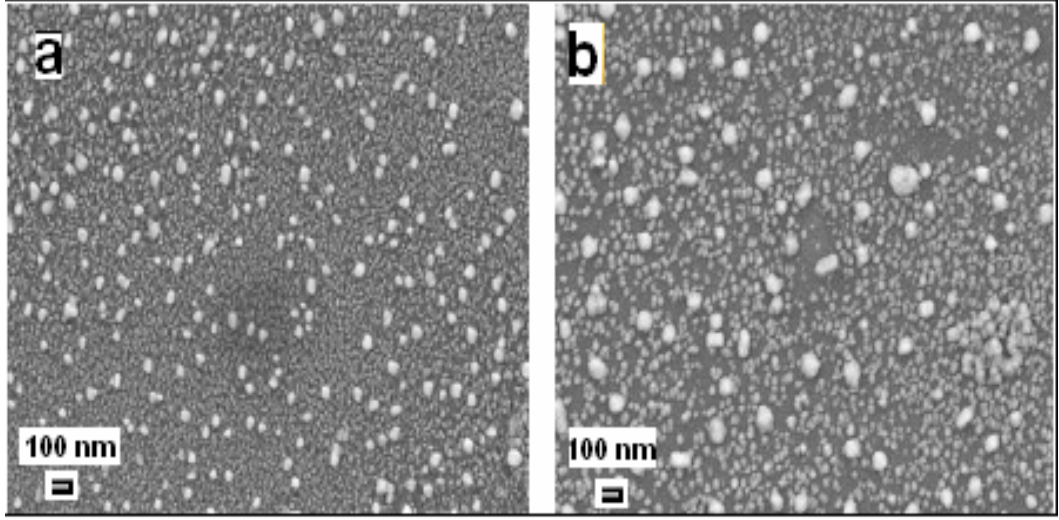


Şekil 8.28: SiO₂:TiO₂ hacim oranı 0.1 olan TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmin Raman spektrumu.

Spektrumda, 150 cm^{-1} de belirgin olarak gözlenen pik ve $214, 412, 637\text{ cm}^{-1}$ deki pikler filmlerin brukit yapıda olduğunu göstermektedir.

8.8.3 Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin SEM analizi

Şekil 8.29’da, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano kompozit filmlerin farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarındaki SEM resimleri görülmektedir. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano kompozit filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde, yüzeyin gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi.



Şekil 8.29: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin SEM resimleri: $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı (a) 0.2, (b) 0.1.

Bu filmlerin $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranına bağlı SEM resimleri incelendiğinde, nano brukit TiO_2 hacim oranı artırıldığında yani $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı azaltıldığında, parçacıkların topaklanmasından dolayı $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano kompozit filmlerin parçacık boyutunda artış gözlemlendi.

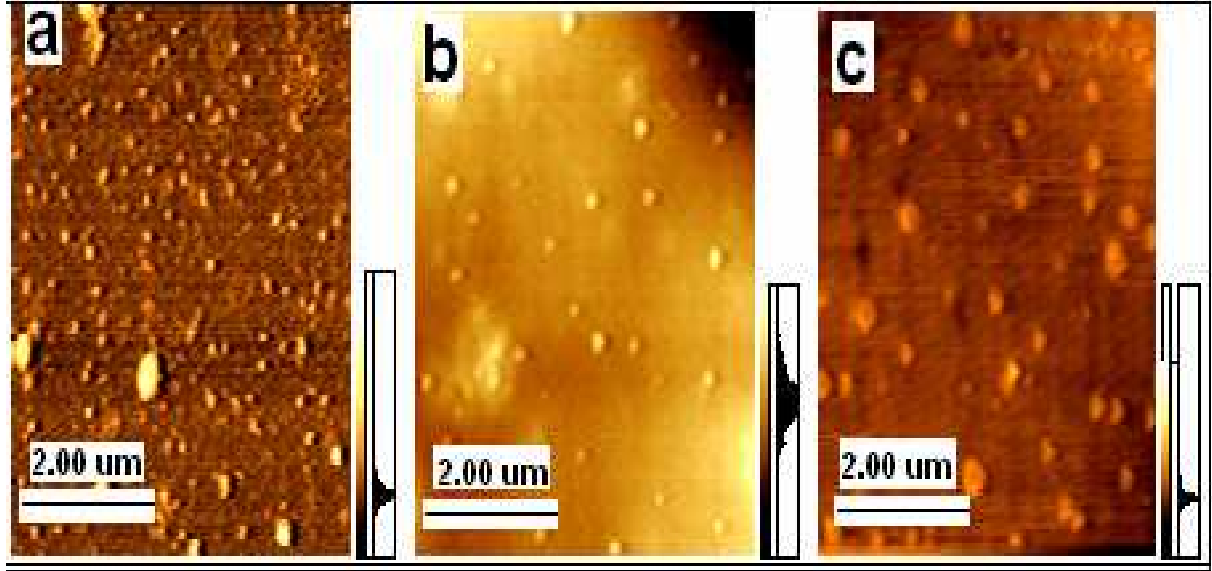
8.8.4 Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin AFM analizi

Şekil 8.30’da $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano kompozit filmlerin farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarındaki AFM resimleri görülmektedir. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano kompozit filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde, yüzey yapısının pürüzlü olduğu gözlemlendi.

Bu filmlerin $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarına bağlı olarak AFM resimleri incelendiğinde, nano brukit TiO_2 solünün hacim oranı arttıkça yani $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı azaldıkça

parçacıkların topaklanmasından dolayı $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano kompozit filmlerin parçacık boyutunda artış AFM resimlerinden de gözlemlendi.

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano kompozit filmlerin AFM yardımıyla yüzey pürüzlükleri 0.2; 0.1; 0.05; 0.025 $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranları için sırasıyla Rms: 3.64; 4.32; 5.40; 6.22 nm olarak belirlendi.

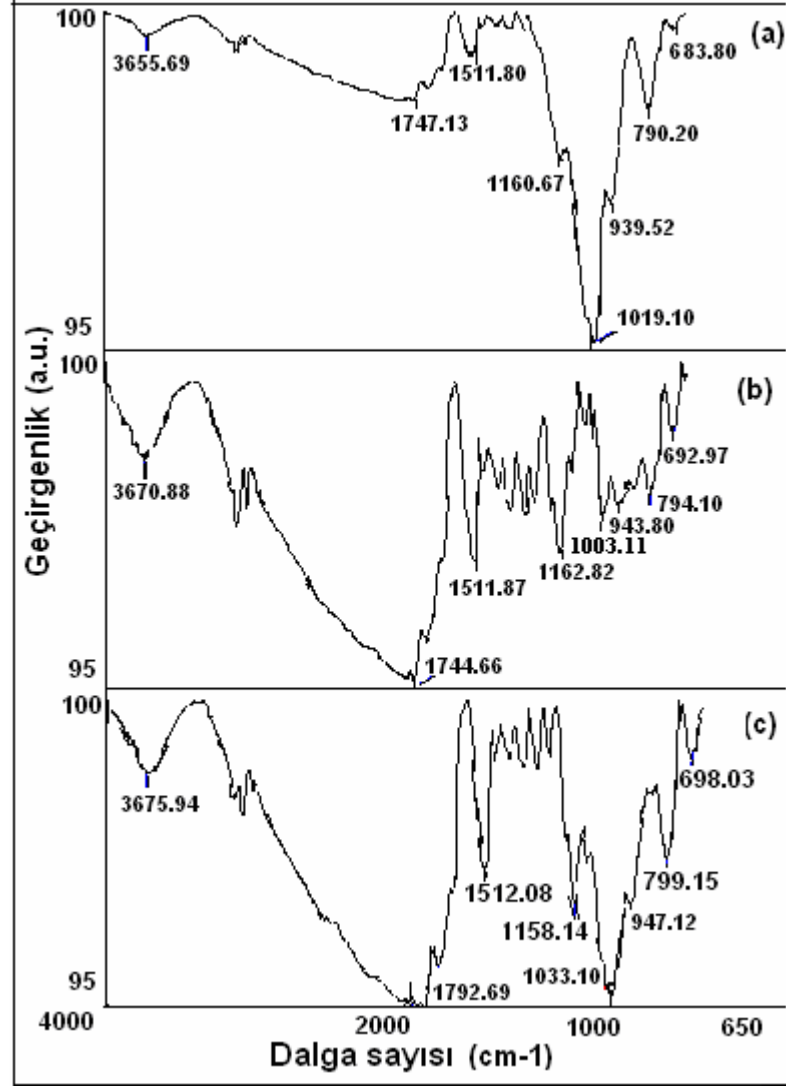


Şekil 8.30: Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin AFM resimleri: (a) 0.2, (b)0.1, (b)0.05.

8.8.5 Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin FTIR analizi

Şekil 8.31’de farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano kompozit filmlerin FTIR ölçümleri yer almaktadır. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano kompozit filmlerin içerdiği hidroksil gurubu, 3655 ve 3675 cm^{-1} aralığında değişim göstermektedir.

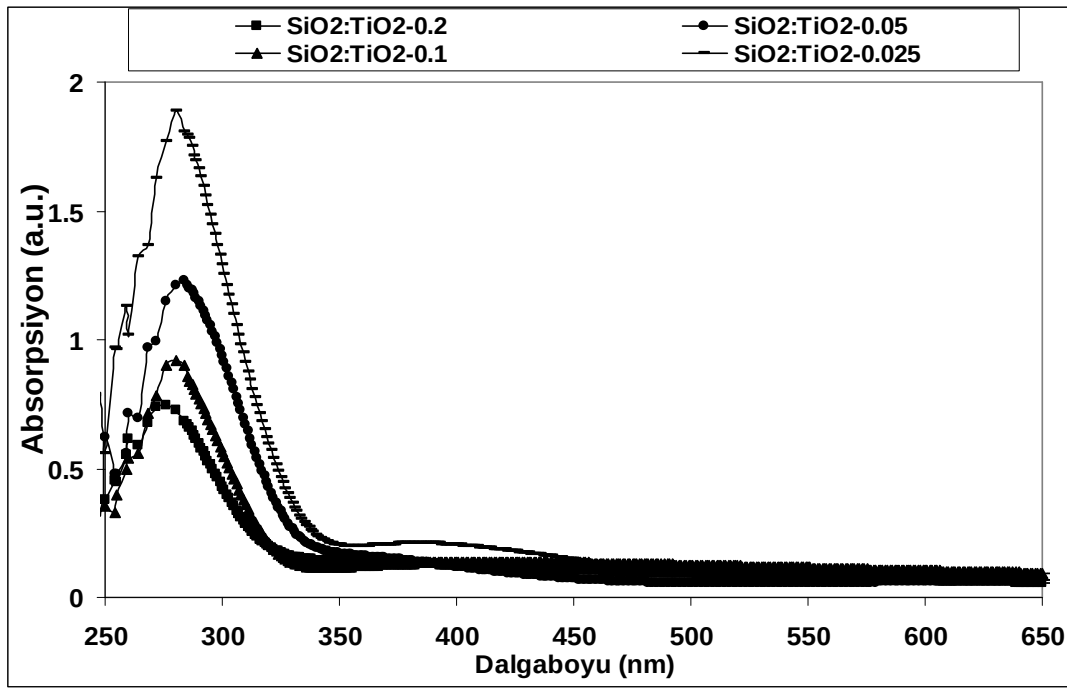
Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarındaki, Si-O-Si simetrik ve asimetrik gerilme modlarını gösteren band 790 ve 1162 cm^{-1} arasında, Si-O-C bandı $1003\text{-}1033$ arasında, Si-OH bandı $939\text{-}947$ arasında, Ti-O-Ti bandı ise 683 ve 698 cm^{-1} arasında gözlemlendi [69-72]. Ti-O-Si bandları ise 970 cm^{-1} civarında beklenmekte olup bu bandla ilgili herhangi bir değer gözlenmemiştir [72]. Bu sonuç, SiO_2 ’lerin TiO_2 nano parçacıklarının etrafında bağ yapmadan bulunması ile açıklanabilmektedir.



Şekil 8.31: Farklı SiO₂:TiO₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmlerin FTIR spektrumları: (a) 0.2, (b) 0.1, (c) 0.05.

8.8.6 Farklı SiO₂:TiO₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO₂-SiO₂ nano-kompozit filmlerin absorpsiyon değerleri

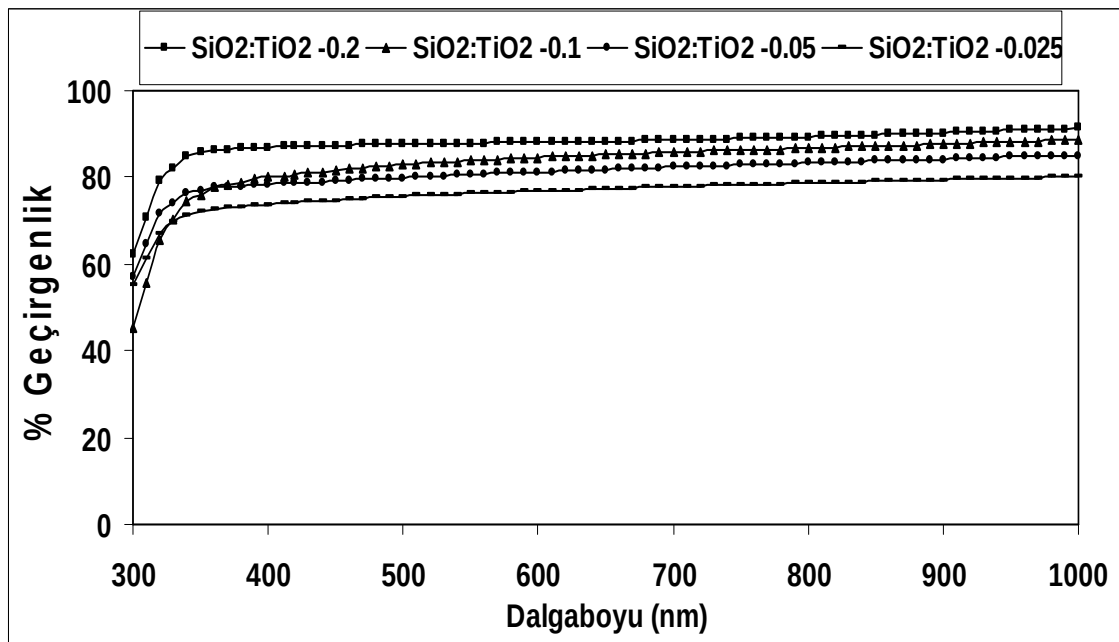
Şekil 8.32’de TiO₂-SiO₂ nano kompozit filmlerin farklı SiO₂:TiO₂ hacim oranlarındaki absorpsiyon grafikleri görülmektedir. Bu filmlerin SiO₂:TiO₂ hacim oranlarına bağlı absorpsiyon grafikleri incelendiğinde, SiO₂:TiO₂ hacim oranı azaldıkça yani parçacık boyutu arttıkça, absorpsiyon kesim değerlerinde uzun dalga boyuna kayma gözlenmiştir ve ayrıca yutulma şiddeti artmıştır. Bu değişimin sadece parçacık boyutuna bağlanamayacağı aynı zamanda SiO₂’in absorpsiyon kesim değerinin de etkili olacağı düşünülmektedir.



Şekil 8.32: Farklı $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano- kompozit filmlerin dalgaboyuna bağlı absorpsiyon değişimleri.

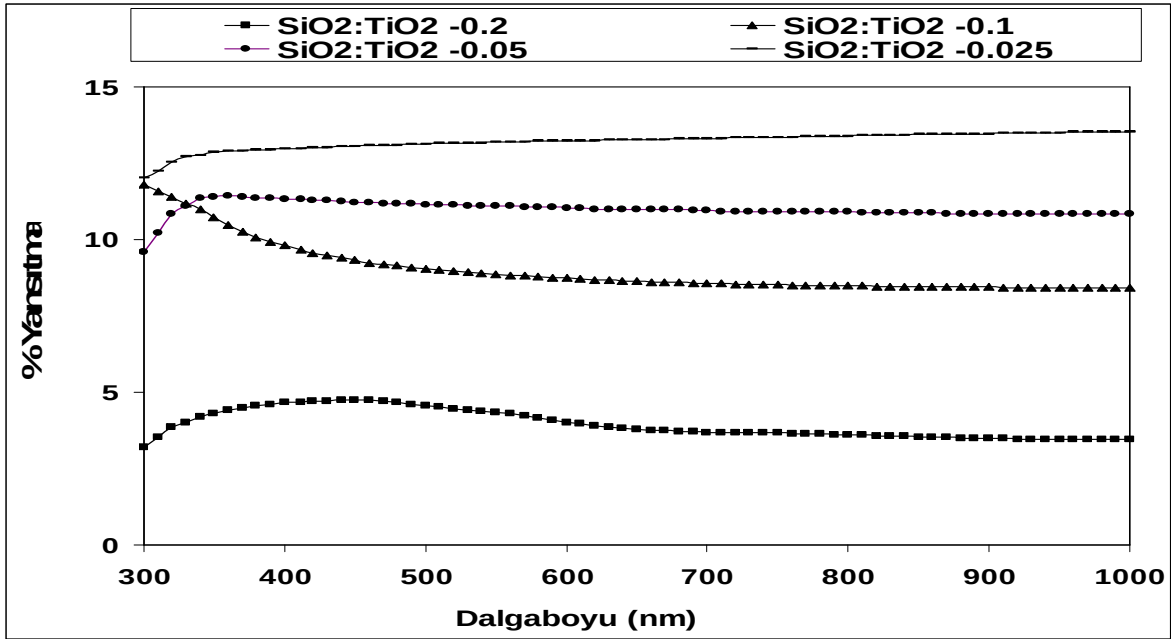
8.8.7 Farklı $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri

Şekil 8.33 ve 8.34’de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin farklı $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ hacim oranlarındaki geçirgenlik ve yansıtma grafikleri bulunmaktadır.



Şekil 8.33: Farklı $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Şekillerden, belirli bir sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin geçirgenlik değerlerinin, 400 nm dalga boyuna kadar hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. Filmlerin 550 nm dalga boyunda geçirgenlik değeri $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı 0.2 için yaklaşık olarak % 86 iken $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı 0.025 için % 74 olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre nano brukit TiO_2 oranının artmasıyla yani $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranının azalmasıyla geçirgenlik değeri azalmaktadır. Geçirgenliğin azalması, parçacık boyutlarının artması filmin daha sıkı bir yapıya geçmesiyle açıklanabilmektedir.



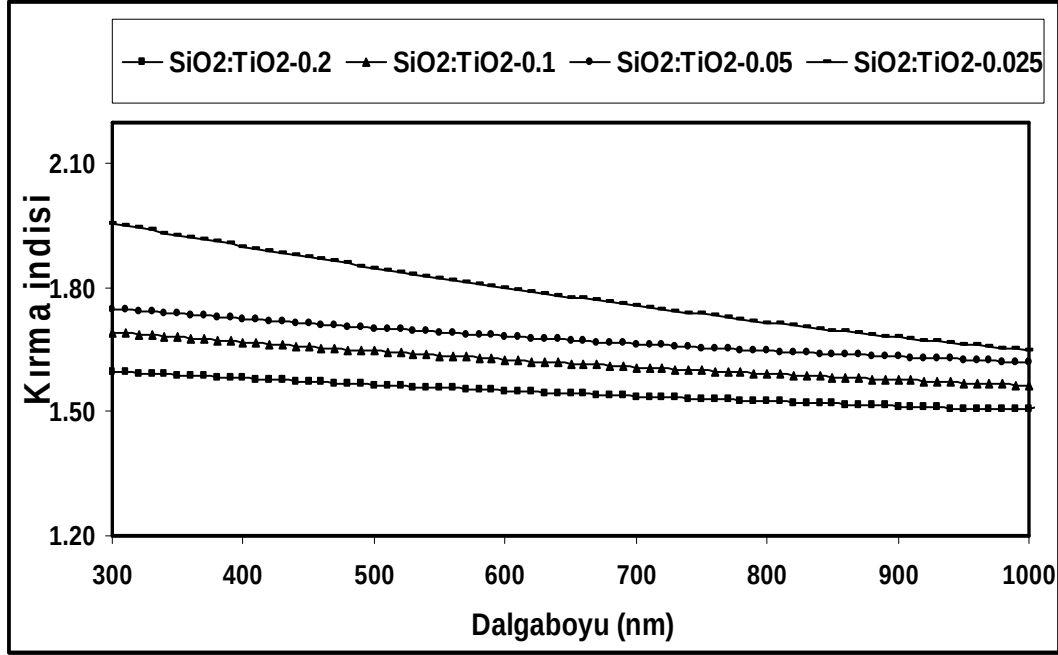
Şekil 8.34: Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin yansıtma değerlerinin dalga boyuna bağlı değişimleri.

Filmlerin yansıtmasına bakıldığında 550 nm dalga boyunda $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı 0.2 için yaklaşık olarak % 4 iken $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı 0.025 için % 12 olarak belirlendi. Burada parçacık boyutunun büyümesi ile yansıtmanın arttığı görülmektedir ki bu da yukarıdaki yorumu doğrular niteliktedir.

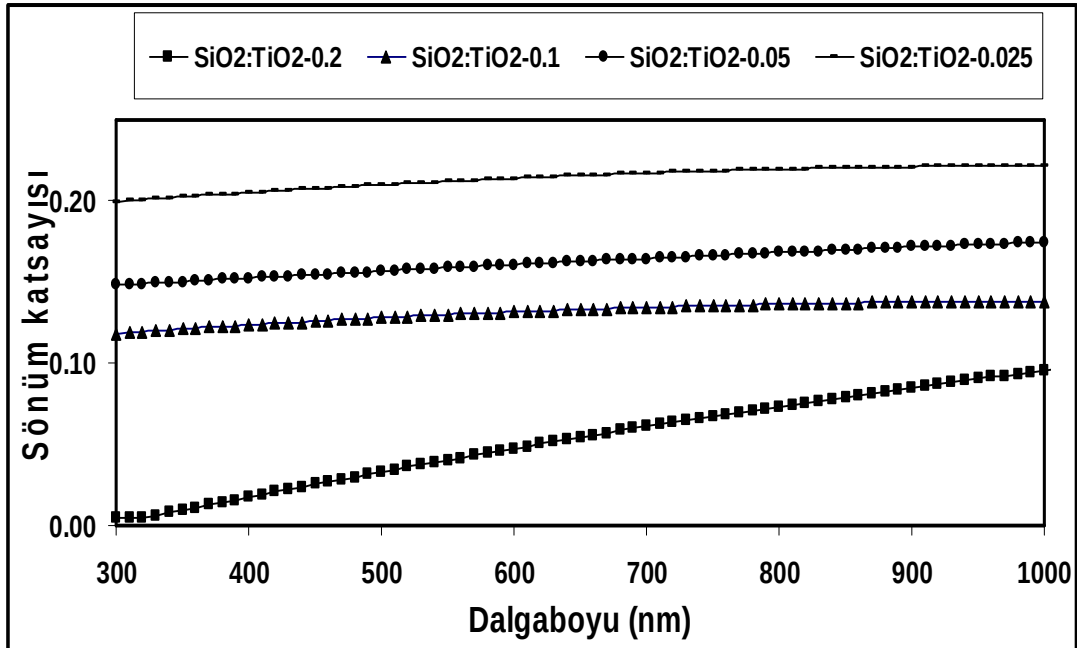
8.8.8 Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri.

Şekil 8.35 ve 8.36'da farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı grafikleri bulunmaktadır. Filmlerin kırma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) değerleri, yansıtma, geçirgenlik ve kalınlık değerleri kullanılarak transfer matris yöntemiyle Denklem 5.8-9 yardımıyla hesaplandı.

Filmlerin kalınlıkları yaklaşık olarak 80 nm olarak belirlendi. Tüm hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin kırma indisi dalgaboyu büyüdükçe azalırken sönüm katsayısı artmaktadır. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin kırma indisi 550 nm dalgaboyunda, $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı 0.2 için yaklaşık olarak 1.6 iken, $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranı 0.025 için 1.9 olarak belirlendi.



Şekil 8.35: Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin kırma indislerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.



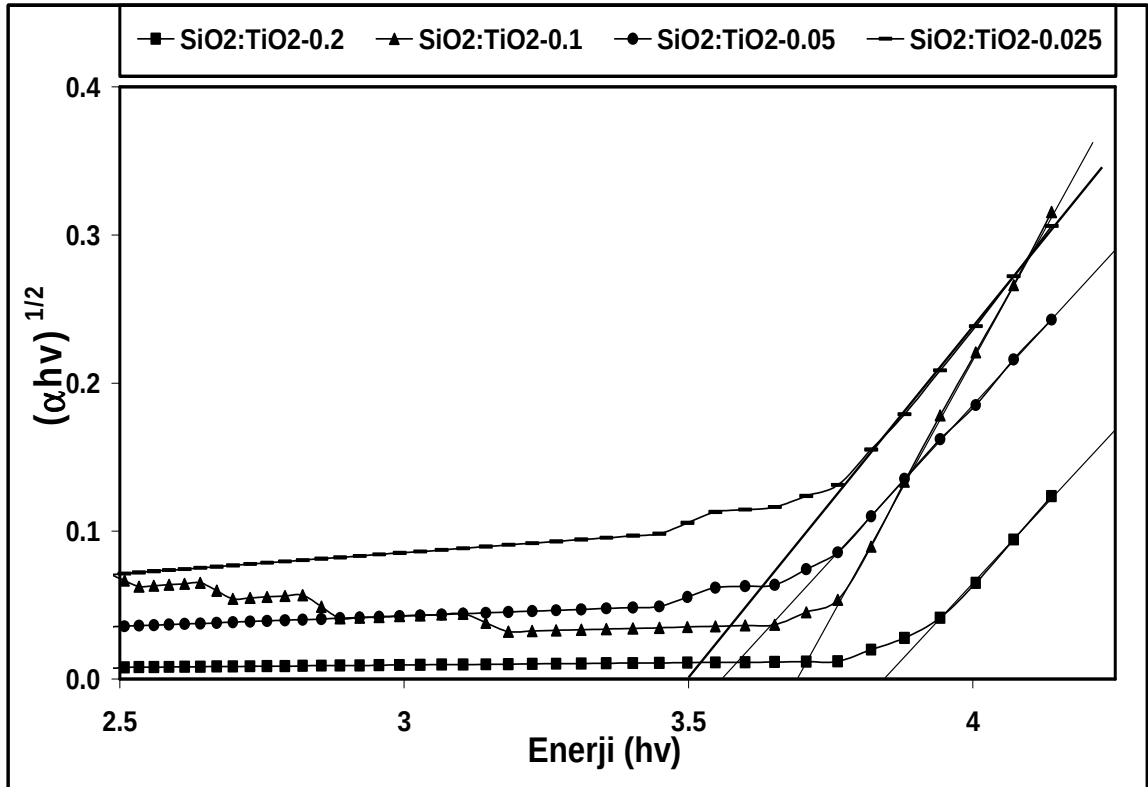
Şekil 8.36: Farklı $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-kompozit filmlerin sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Kırma indisi daha büyük olan TiO_2 'nin hacim oranının artmasıyla filmlerin kırma indislerinin de büyümüştür. Aksi yönde de SiO_2 'nin kırma indisi olan yaklaşık 1.5 değerine yaklaşmıştır.

TiO_2 - SiO_2 nano-kompozit filmlerin sönüm katsayısı 550 nm dalgaboyunda, SiO_2 : TiO_2 oranı 0.025 için yaklaşık olarak 2 iken, SiO_2 : TiO_2 hacim oranı 0.21 için 0.04 olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlardan, SiO_2 : TiO_2 hacim oranının azalmasıyla kırma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin arttığı gözlenmektedir.

8.8.9 Farklı SiO_2 : TiO_2 hacim oranlarında hazırlanan TiO_2 - SiO_2 nano-kompozit filmlerin yasak band aralığının belirlenmesi.

Şekil 8.37'de farklı SiO_2 : TiO_2 hacim oranlarında kaplanmış TiO_2 - SiO_2 nano-kompozit filmlerin yasak band aralığını gösteren grafikler bulunmaktadır. TiO_2 - SiO_2 nano kompozit indirek geçişli malzeme olduğundan denklem (4.2) yardımıyla $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ arasında grafik çizilerek yasak enerji aralığı bulunmuştur. Filmlerin yasak band aralığının değişimi yaklaşık olarak 3.5 ve 3.81 eV arasında belirlendi. TiO_2 - SiO_2 nano-kompozit filmlerin SiO_2 : TiO_2 hacim oranının artmasıyla kısacası parçacık boyutunun azalmasıyla yasak band aralıkları artmaktadır.



Şekil 8.37: Farklı SiO_2 : TiO_2 hacim oranlarında hazırlanan TiO_2 - SiO_2 nano-kompozit filmlerin yasak band aralığı değerlerinin değişimi.

Bu değişimin sadece parçacık boyutunun değişmesi ile açıklamanın doğru olmadığı aynı zamanda TiO_2 'ye katılan SiO_2 'in enerji aralıklarının da dikkate alınması gerektiği dūřunūlmektedir.

8.9 TiO_2 - Al_2O_3 Nano-Kompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

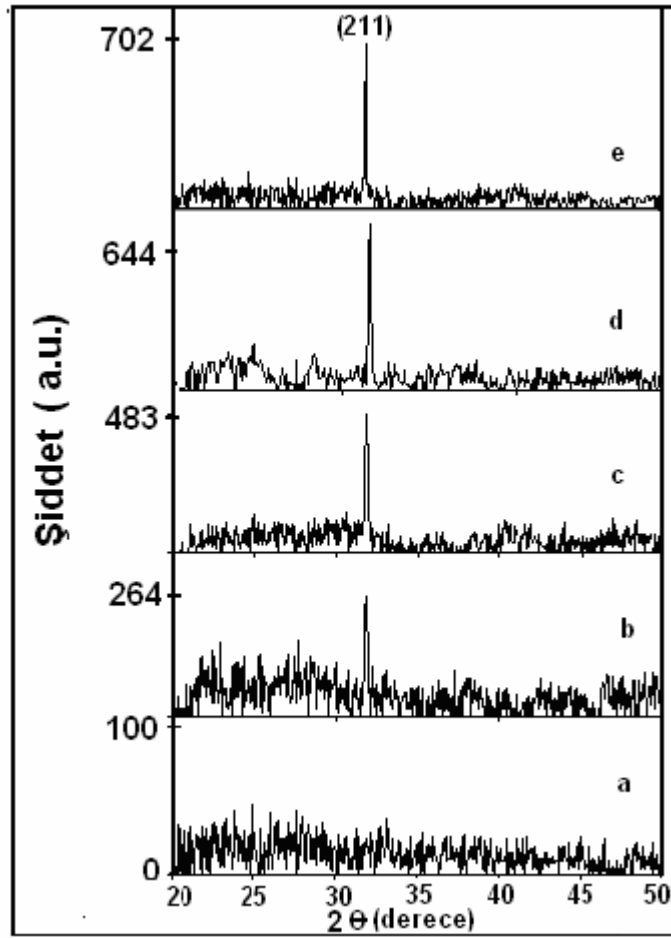
Al_2O_3 solūnūn hazırlanmasında, öncelikle 70°C 'de ısıtılan saf suya (45cc), aliminyum butoxide (2 ml) ilave edilir ve 30 dakika magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Rengi açılıncaya kadar asetik asit ilave edilir ve elde edilen sol magnetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılır.

Hazırlanan Al_2O_3 solū ve önceden hazırlanan su:asetik hacim oranı 1 olan nano brukit TiO_2 solū kullanılarak, Al_2O_3 : TiO_2 hacim oranları; 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 olacak şekilde hazırlanan sollar magnetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldı.

Sol-jel dōndürme yöntemi kullanılarak bu sollar, corning 2947 cam üzerine 1000 rpm hızında kaplandı. Kaplanan tüm filmler 450°C 'de 1 saat ısıt işlem uygulandı. Ortamda nem % 43, sıcaklık ise 24°C olarak gözlemlendi. Bu işlemler sonucunda üretilen farklı hacim oranlarındaki TiO_2 - Al_2O_3 nano-kompozit filmlerin yapısal ve optik özellikleri Bölüm 8.9.1-9'daki gibi belirlendi. Söz konusu analizler, Al_2O_3 : TiO_2 hacim oranı 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 olan ve 450°C 'de 1 saat ısıt işlem uygulanan filmler için yapıldı.

8.9.1 Farklı Al_2O_3 : TiO_2 hacim oranlarında hazırlanan TiO_2 - Al_2O_3 nano-kompozit filmlerin XRD analizi

şekil 8.38, 450°C 'de 1 saat ısıt işlem yapılmış TiO_2 - Al_2O_3 nano-kompozit filmlerin x-ışını kırınımı desenlerini göstermektedir. şekilden görüleceği gibi ısıt işlem sıcaklığının yeterli olmamasından Al_2O_3 amorf yapı göstermekte olup b, c, d, e' de görūlen pikler nano brukit TiO_2 'e (JCPDF kart No. 75-1582) karşılık gelmektedir. TiO_2 katkı oranı arttıkça pik şiddeti artmaktadır. TiO_2 - Al_2O_3 nano-kompozit filmlerin hacim oranlarından 0.025 ve 0.2 karşılaştırıldığında oran azaldıkça piklerin şiddetlerinde artış ve genişliklerinde daralma gözlenmektedir. Farklı hacim oranlarında TiO_2 - Al_2O_3 nano kompozit filmlere ait ortalama parçacık boyutları izelge 8.4'de verilmektedir. Denklem 8.1'de verilen Scherrer's bağıntısı uygulandığında Al_2O_3 : TiO_2 hacim oranı 0.025'den 0.2'ye artarken, TiO_2 - Al_2O_3 nano-kompozit filmlerin parçacık boyutu da 10.2 nm'den 6.6 nm'ye azalmaktadır.



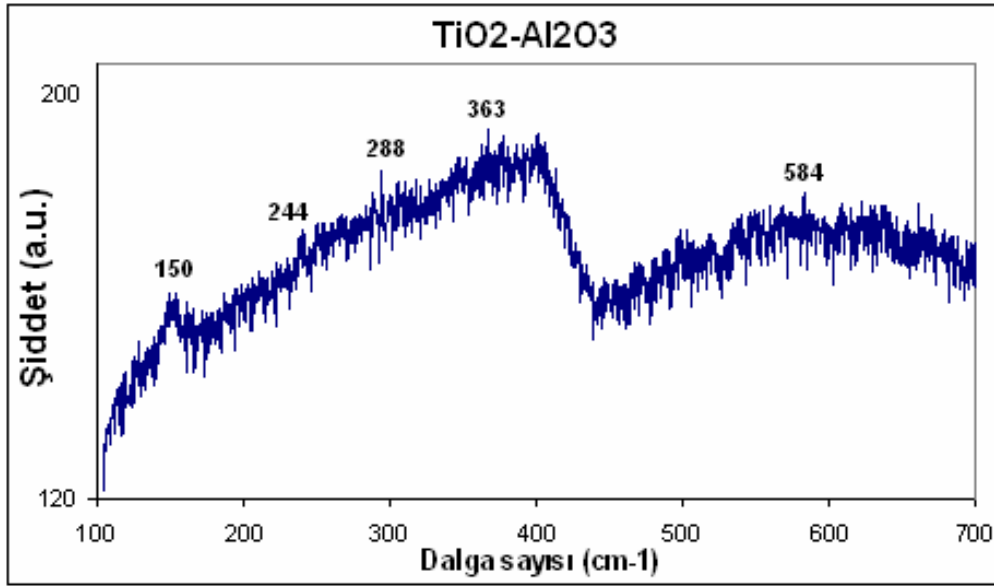
Şekil 8.38: Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin x-ışını kırınım desenleri: (a) Al_2O_3 , (b) 0.2, (c) 0.1, (d) 0.05, (e) 0.025.

Çizelge 8.4: Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin ortalama parçacık boyutları.

Data	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$	Parçacık boyutu (nm)
a	Al_2O_3	*
b	0.2	6.6
c	0.1	8.6
d	0.05	9.5
e	0.025	10.2

8.9.2 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ oranında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin Raman spektroskopisi

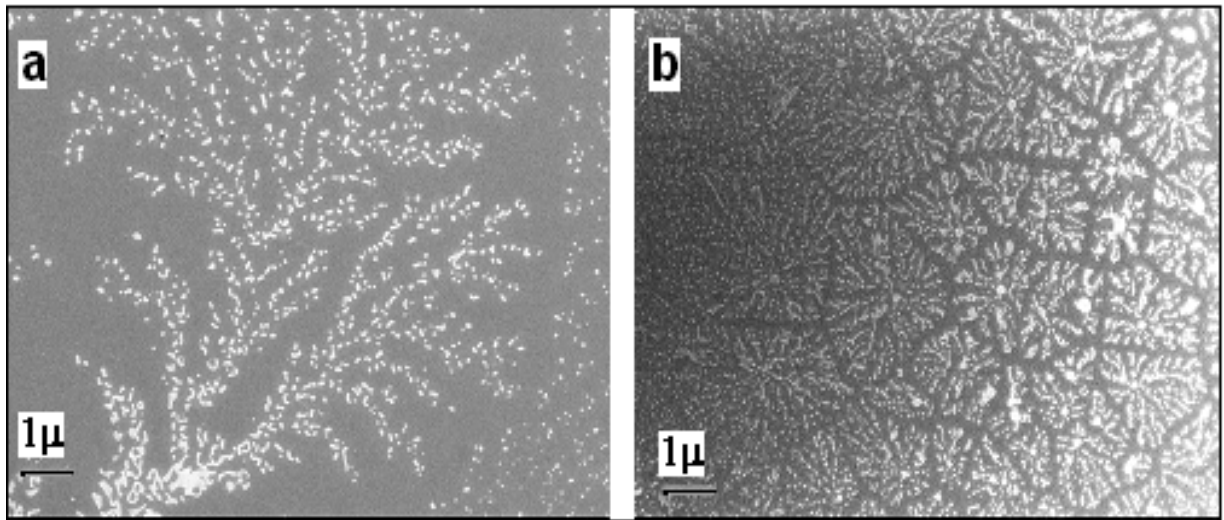
Raman spektroskopisi kullanılarak 450°C 'de ısıtma işlemi uygulanan $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranı 0.1 olan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmin kristal yapısı Şekil 8.39'da verilmektedir. Spektrumda, 150 cm^{-1} de belirgin olarak gözlenen pik ve 244, 288, 363, 584 cm^{-1} deki pikler TiO_2 'in brukit yapısına karşılık gelmektedir.



Şekil 8.39: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranı 0.1 olan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmin Raman spektrumu.

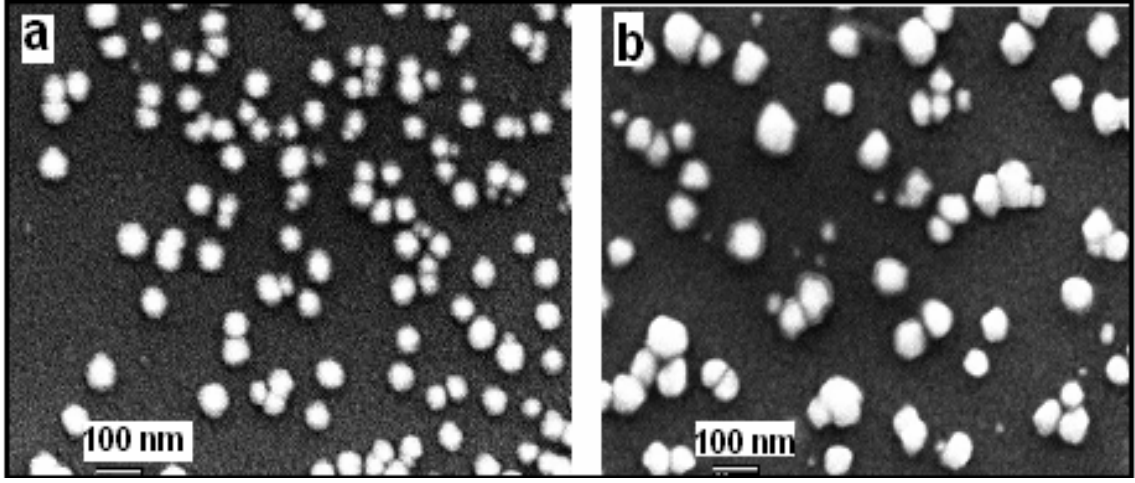
8.9.3 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin SEM analizi

Şekil 8.40 ve 41’de, farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM resimleri görülmektedir. Şekil 8.38’deki resimlerden, iki farklı hacim oranı için $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin iki farklı çiçek deseni sergilediği görülmektedir.



Şekil 8.40: $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin SEM resimleri: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranları (a) 0.1, (b) 0.05.

TiO₂-Al₂O₃ nano-kompozit filmlerin XRD sonuçlarından, brukit fazda görülen TiO₂'in çiçek şeklinde üretilmesi, literatürdeki brukit yapıların nano çiçek formunda üretilbildiği sonucu ile uyumludur [23].



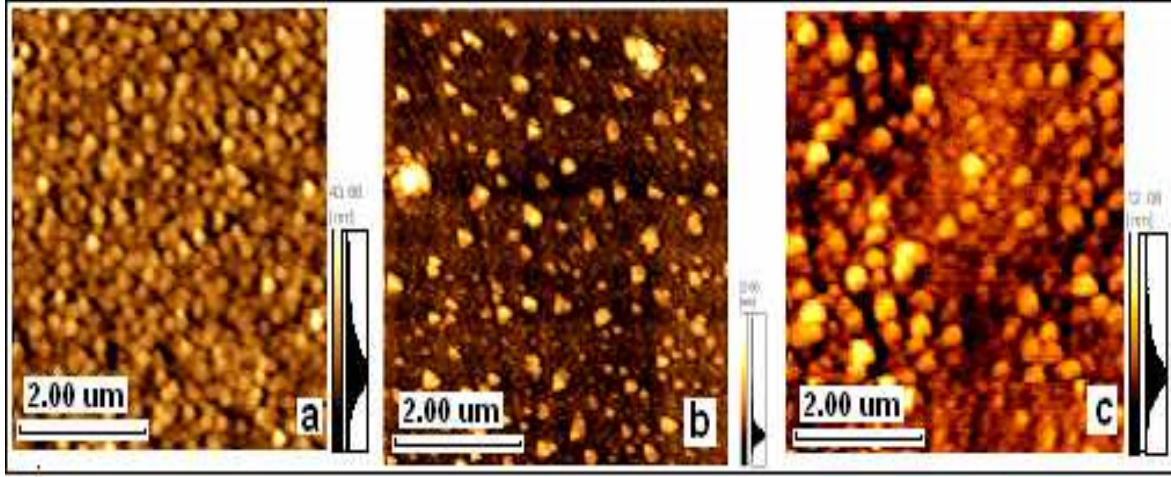
Şekil 8.41: Farklı Al₂O₃:TiO₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO₂-Al₂O₃ nano-kompozit filmlerin farklı bir büyütmadaki SEM resimleri: (a) 0.1, (b)0.05.

TiO₂-Al₂O₃ nano kompozit filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde, yüzeyin gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Bu filmlerin Al₂O₃:TiO₂ hacim oranlarına bağlı olarak SEM resimleri incelendiğinde, nano brukit TiO₂ solünün hacim oranı arttıkça yani Al₂O₃:TiO₂ hacim oranı azaldıkça parçacıkların topaklanmasından dolayı TiO₂-Al₂O₃ nano kompozit filmlerin parçacık boyutunda artış gözlemlendi. Bu sonuç Scherrer bağıntısından elde edilen sonuçlarla uyum içindedir.

8.9.4 Farklı Al₂O₃:TiO₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO₂-Al₂O₃ nano-kompozit filmlerin AFM analizi

Şekil 8.42’de farklı Al₂O₃:TiO₂ hacim oranlarında oluşturulan TiO₂-Al₂O₃ nano kompozit filmlerin AFM resimleri bulunmaktadır. TiO₂-Al₂O₃ nano kompozit filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde, yüzeyin pürüzlü bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Bu filmlerin Al₂O₃:TiO₂ hacim oranlarına bağlı AFM resimleri incelendiğinde, nano brukit TiO₂ solünün katkılama oranı artmasıyla yani Al₂O₃:TiO₂ hacim oranının azalmasıyla TiO₂-Al₂O₃ nano kompozit filmlerin parçacık boyutunda artış gözlemlendi. Bu sonuçlar da SEM sonuçları ile uyum içersindedir.

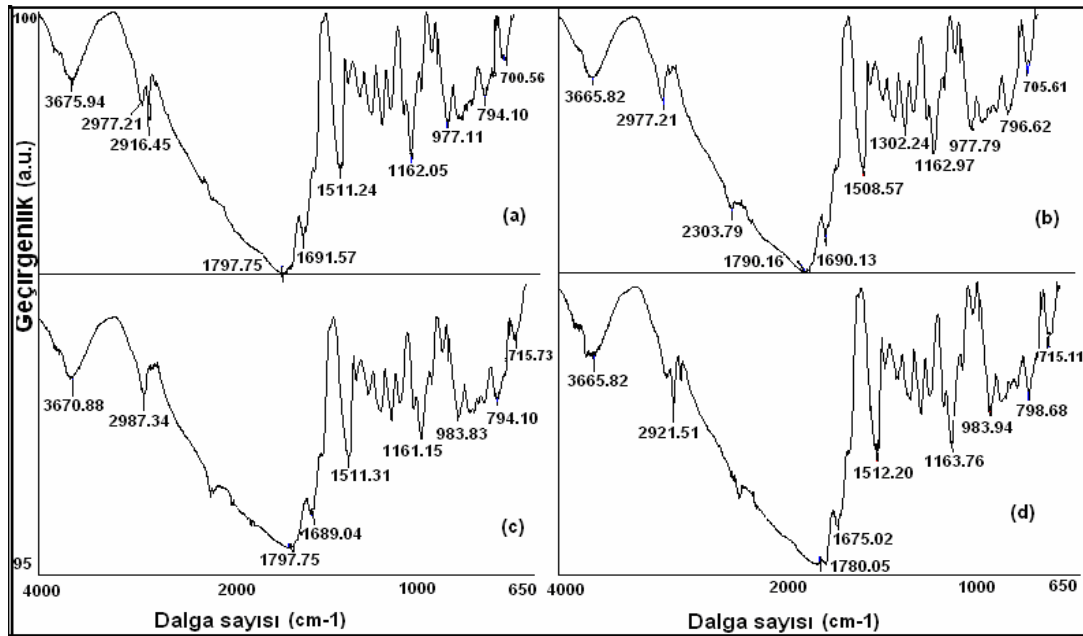
TiO₂-Al₂O₃ nano kompozit filmlerin AFM yardımıyla yüzey pürüzlükleri Rms: 4.41; 5.13; 7.40, 8.20 nm olarak, sırasıyla 0.2; 0.1; 0.05, 0.025 Al₂O₃:TiO₂ hacim oranları için belirlendi.



Şekil 8.42: Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin AFM resimleri: (a) 0.2, (b) 0.1, (c) 0.05.

8.9.5 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin FTIR analizi

Şekil 8.43’de farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano kompozit filmlerin FTIR spektrumları görülmektedir. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano kompozit filmlerin içerdiği hidroksil gurubu $3665 - 3675 \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişim göstermektedir.



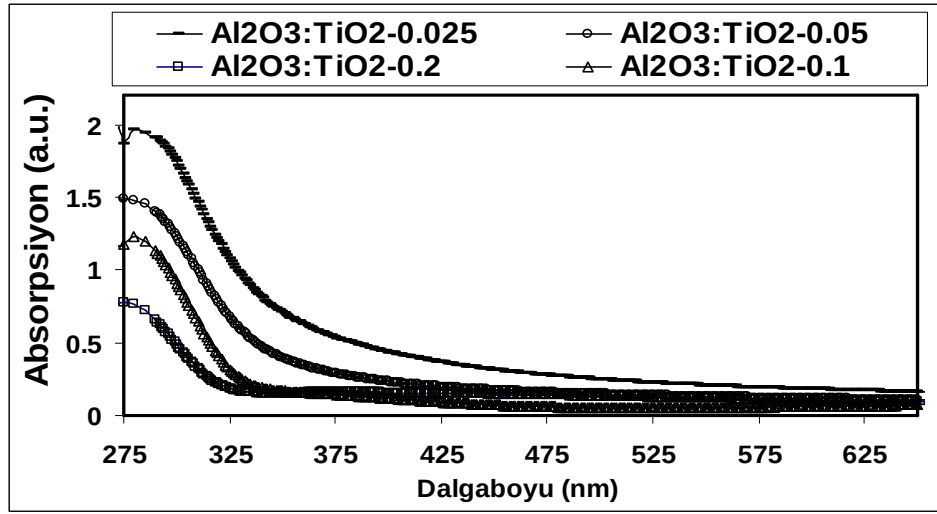
Şekil 8.43: Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin FTIR spektrumları: (a) 0.2, (b) 0.1, (c) 0.05, (d) 0.025.

Al–O–Al bağlarının simetrik ve asimetrik eğilme modlarından dolayı 1162 cm^{-1} civarında küçük bir band gözlenmektedir [73].

Farklı oranlarındaki nano brukit TiO_2 filmlerin C–H bandı 2987 ve 2921 cm^{-1} arasında, Al–O bandları 977 ve 1797 cm^{-1} arasında, Ti–O–Ti ve Al–O–Al bandları ise 700 ve 798 cm^{-1} arasında belirlendi [73, 74].

8.9.6 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin absorpsiyon değerleri

Şekil 8.44’de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano kompozit filmlerin farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarındaki absorpsiyonlarının dalga boyuna bağlı değişimleri görülmektedir.



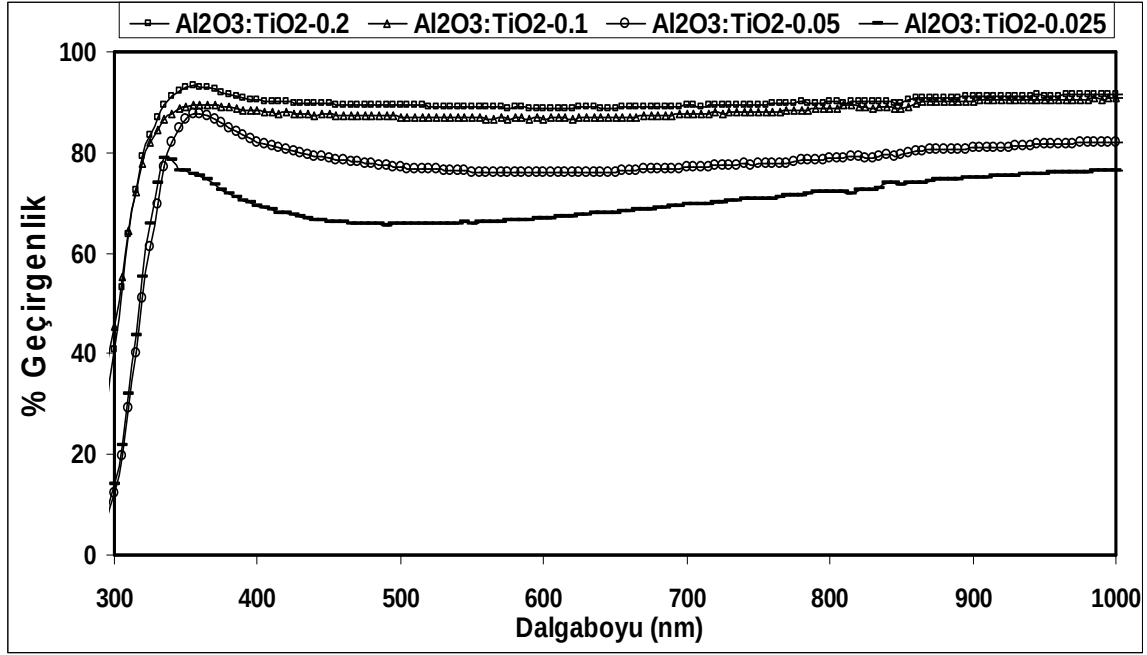
Şekil 8.44: Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano kompozit filmlerin absorpsiyon değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Bu filmlerin $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarına bağlı absorpsiyon grafikleri incelendiğinde, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranı azaldıkça absorpsiyon kesim değerlerinde uzun dalga boyuna kayma gözlenmiştir ve yutulma şiddeti artmıştır. Bu değişimin sadece parçacık boyutuna bağlanamayacağı, aynı zamanda Al_2O_3 ’in absorpsiyon kesim değerinin de etkili olacağı düşünülmektedir.

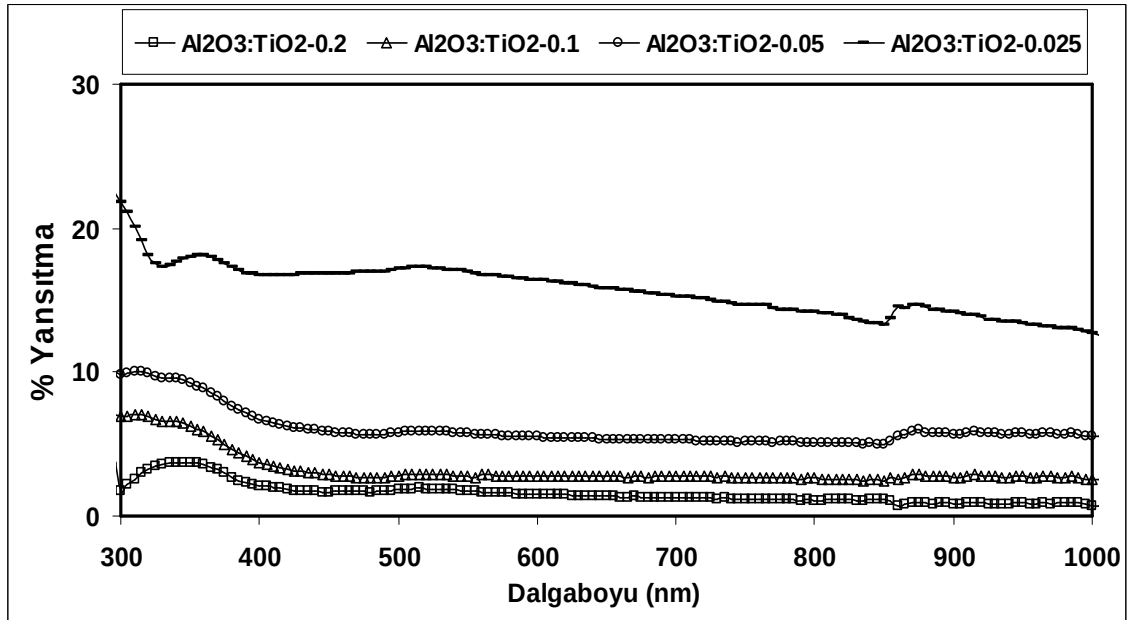
8.9.7 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değişimleri

Şekil 8.45 ve 8.46’da $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarındaki geçirgenlik ve yansıtma değerlerinin dalga boyuna bağlı değişimleri bulunmaktadır. Geçirgenlik spektrumunda, bir artış bölgesi ve bir de geçirgenliğin sabit olduğu iki tane bölge bulunmaktadır. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin geçirgenliği 550 nm dalgaboyunda, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ oranı 0.025 için yaklaşık % 66 iken, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ oranı 0.2 için % 88 olarak belirlendi.

TiO₂-Al₂O₃ nano-kompozit filmlerin yansıtması, 550 nm dalgaboyunda Al₂O₃:TiO₂ oranı 0.025 için yaklaşık % 17 iken, Al₂O₃:TiO₂ oranı 0.2 için ise % 3 olarak belirlendi.



Şekil 8.45: Farklı Al₂O₃:TiO₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO₂-Al₂O₃ nano-kompozit filmlerin geçirgenliklerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.



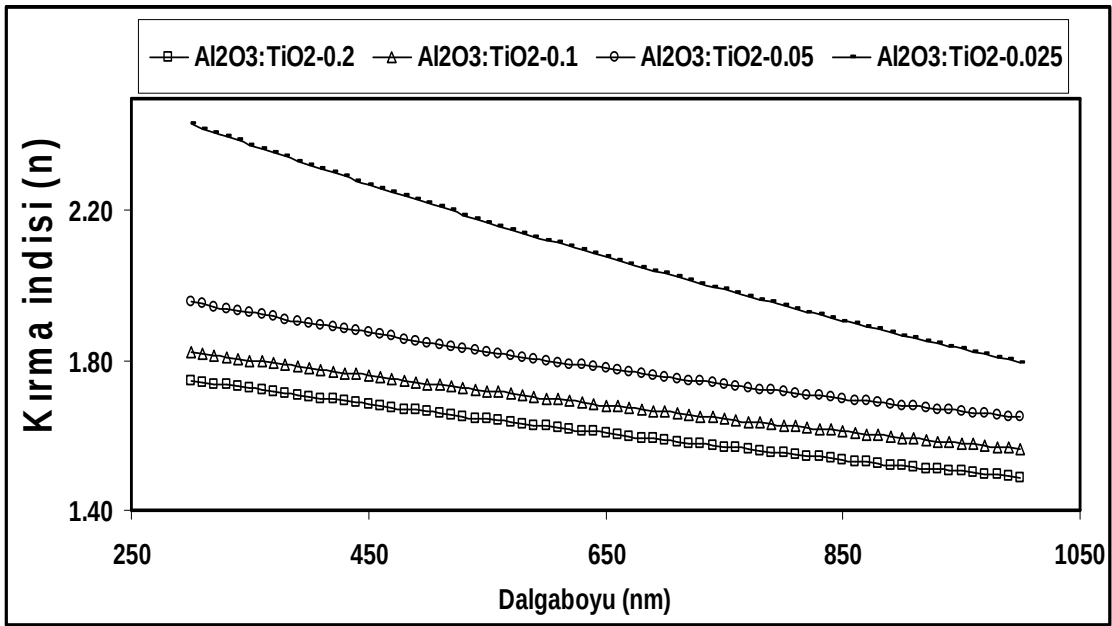
Şekil 8.46: Farklı Al₂O₃:TiO₂ hacim oranlarında hazırlanan TiO₂-Al₂O₃ nano-kompozit filmlerin yansıtma değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Al₂O₃:TiO₂ hacimsel oranı arttığında TiO₂-Al₂O₃ nano-kompozit filmlerin geçirgenliği dalgaboyuna bağlı olarak artarken, beklendiği gibi yansıtması azalmaktadır.

Geçirgenliğin azalması, parçacık boyutlarının artması filmin daha sıkı bir yapıya geçmesiyle açıklanabilmektedir. Burada parçacık boyutunun büyümesi ile yansıtmanın arttığı görülmektedir ki bu da yukarıdaki yorumu doğrular niteliktedir.

8.9.8 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değişimleri.

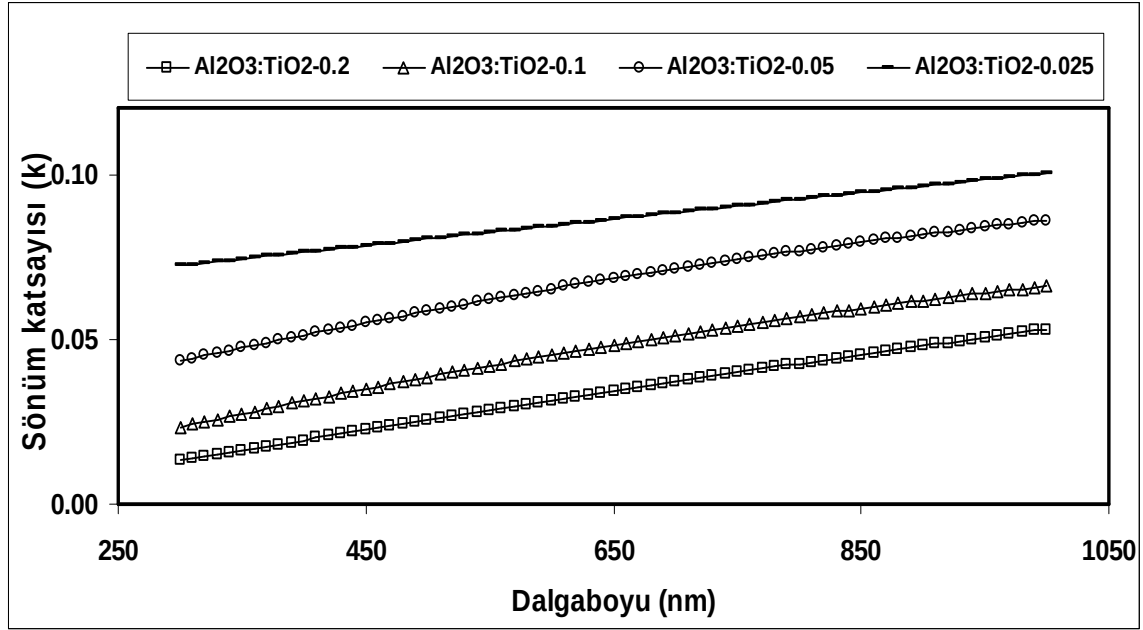
Şekil 8.47 ve 8.48’de farklı hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayılarının dalga boyuna bağlı değişimleri verilmiştir.



Şekil 8.47: Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin kırma indislerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Şekillerden görüldüğü gibi tüm filmlerde belirli bir hacim oranına bakıldığında $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nano-kompozit filmlerin dalgaboyuna bağlı olarak kırma indisi azalırken sönüm katsayısı artan bir değişim göstermektedir. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri, yansıtma, geçirgenlik ve kalınlık değerleri kullanılarak transfer matris yöntemiyle denklem 5.8-9 yardımıyla hesaplandı. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin kalınlıkları profilometre ile yaklaşık olarak 80 nm olarak belirlendi. Tüm hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin kırma indisi dalgaboyu büyüdükçe azalırken sönüm katsayısı artmaktadır. Filmlerin kırma indisi 550 nm dalgaboyunda, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranı 0.2 için yaklaşık 1.7 iken, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranı 0.025 için 2.2 olarak belirlendi.

Burada kırma indisi daha büyük olan TiO_2 oranının artmasıyla filmlerin kırma indisleri de büyümüştür. TiO_2 hacim oranının artması kırma indisini arttırmıştır.



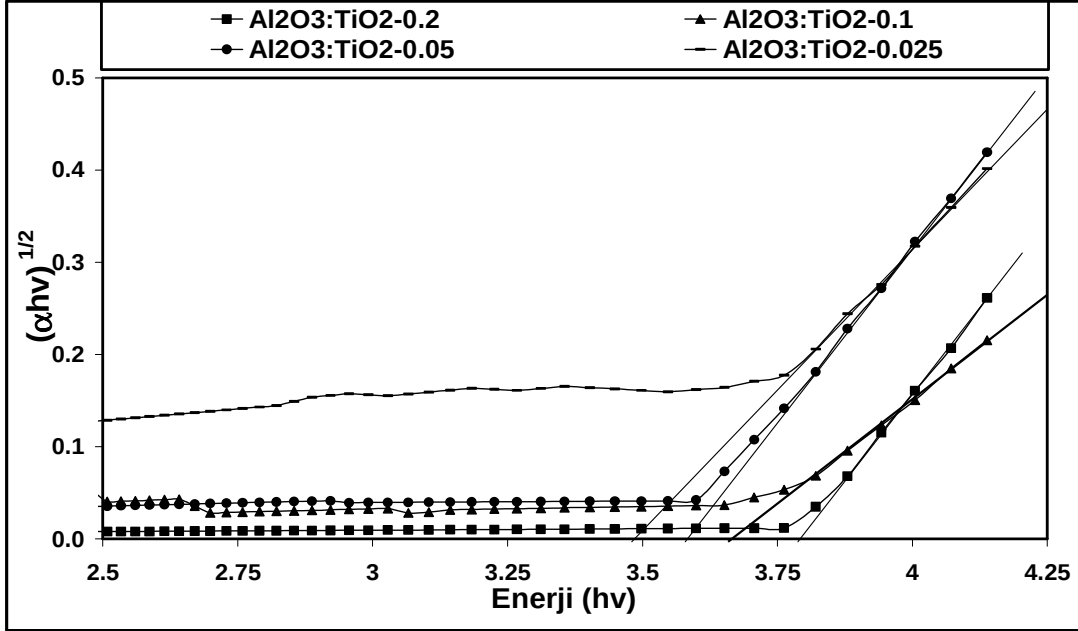
Şekil 8.48: Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Filmlerin sönüm katsayısı 550 nm dalgaboyunda, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranı 0.2 için yaklaşık 0.03 iken, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranı 0.025 için 0.08 olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlardan, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranının artmasıyla filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin azaldığı gözlenmektedir.

8.9.9 Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin yasak band aralığının belirlenmesi.

Şekil 8.49'da farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarındaki $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin yasak band aralığını gösteren grafikler bulunmaktadır. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit indirek geçişli malzeme olduğundan denklem (4.2) yardımıyla $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ arasında grafik çizilerek yasak enerji aralığı bulunmuştur. Filmlerin yasak band aralığının değişimi yaklaşık olarak 3.49 ve 3.78 eV arasında belirlendi. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranının artmasıyla kısacası parçacık boyutunun azalmasıyla yasak band aralığının büyük enerji değerlerine kaydığı görülmektedir.

Bu değişimin sadece parçacık boyutunun değişmesi ile açıklamanın doğru olmadığı aynı zamanda TiO_2 'ye katılan Al_2O_3 'in enerji aralığının da dikkate alınması gerektiği dūřunılmektedir.



şekil 8.49: Farklı $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ hacim oranlarında hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozit filmlerin yasak band aralığı değerlerinin değişimi.

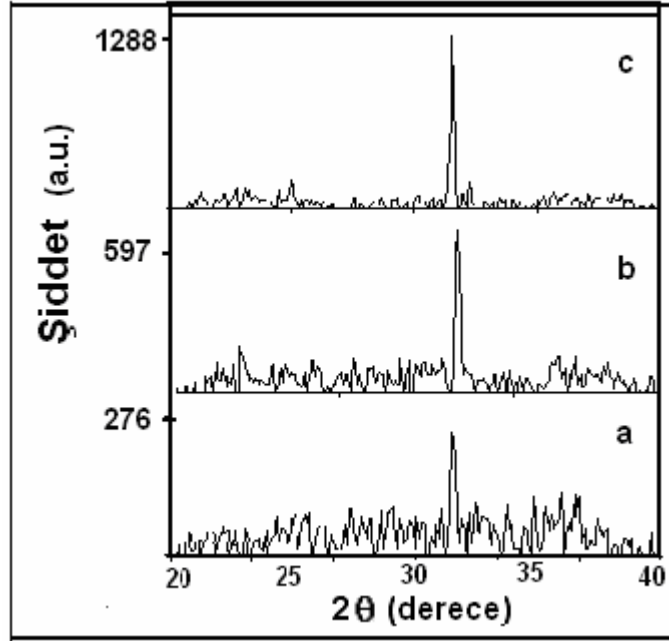
8.10 MWCNT-Nano brukit TiO_2 filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Su:asit oranı 0.5 olan nano brukit TiO_2 solū ve bu sole, 30-50 nm çapındaki çok duvarlı karbon nanotūp (MWCNT), MWCNT: TiO_2 hacim oranları; 0.025, 0.1, olacak řekilde katılarak elde edilen MWCNT- TiO_2 solları magnetik karıřtırıcıda 2 saat karıřtırıldı. Bu sollar dōndūrme yōntemi kullanılarak, corning 2947 cam altlıklar ūzerine 1000 rpm hızında kaplandı. Hazırlanan tūm filmlere 450°C 'de 1 saat ısıl iřlem uygulandı. Elde edilen filmlerin yapısal ve optik ūzellikleri Bōlūm 8.10.1-8'deki gibi belirlendi. Sōz konusu analizler, 450°C 'de 1 saat ısıl iřlem uygulanan, MWCNT: TiO_2 hacim oranları; 0.025, 0.1 olan MWCNT- TiO_2 ve nano brukit TiO_2 filmler için yapıldı.

8.10.1 Farklı katkılama oranlarında hazırlanan MWCNT-nano brukit TiO_2 filmlerin XRD analizi

Bu alışmada, MWCNT: TiO_2 hacim oranı 0.1, 0.025 olarak seçilmiş ve x işını kırınım desenleri, katkısız nano brukit TiO_2 'ye gōre kıyaslanmıştır.

MWCNT katkılanan nano TiO₂ filmlerin kırınım desenleri Şekil 8.50’de görülmektedir. Şekildeki pikler nano brukit TiO₂’e (JCPDF kart No. 75-1582) karşılık gelmektedir.



Şekil 8.50: Farklı MWCNT: TiO₂ hacim oranlarında hazırlanan filmler ile nano brukit TiO₂ filminin x-ışını kırınım desenleri: (a) 0.1, (b) 0.025, (c) nano brukit TiO₂.

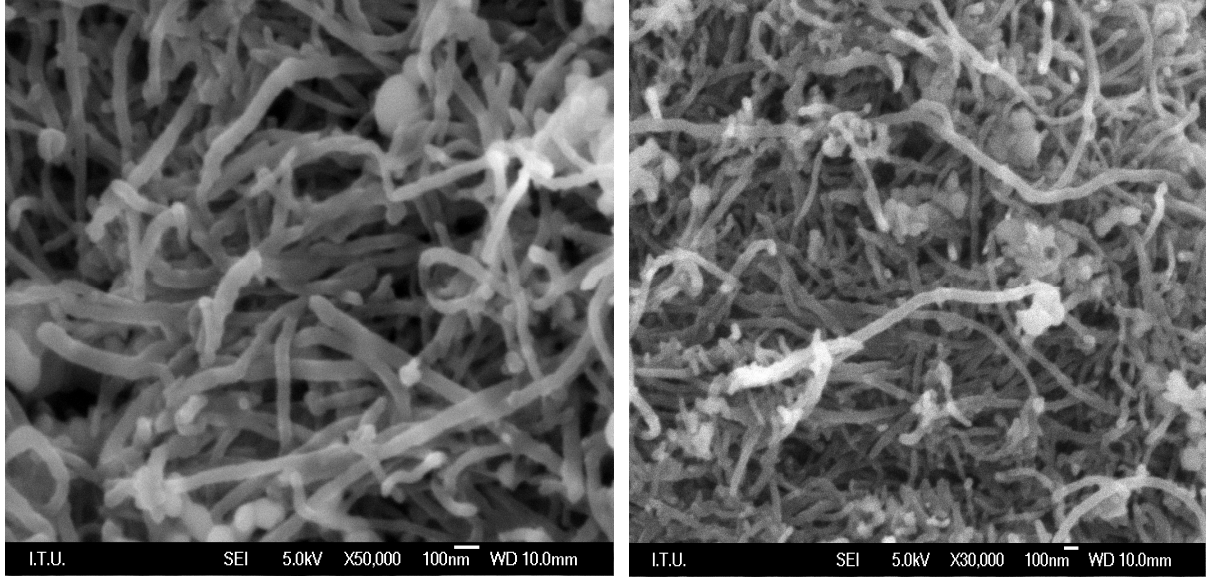
Bu filmlere ait ortalama parçacık boyutları Çizelge 8.5’de verilmektedir. Denklem 8.1’de verilen Scherrer’s bağıntısı uygulandığında MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.025’den 0.1’e artarken, MWCNT-TiO₂ nano-kompozit filmlerin parçacık boyutu da 6.5 nm’den 4.2 nm’ye azalmaktadır.

Çizelge 8.5: Farklı MWCNT: TiO₂ hacim oranlarında hazırlanan nano brukit TiO₂ filminin ortalama parçacık boyutları.

Data	MWCNT: TiO ₂	Parçacık Boyutu (nm)
a	0.1	4.2
b	0.025	6.5
c	TiO ₂	7.9

8.10.2 MWCNT - nano brukit TiO₂ filminin SEM analizi

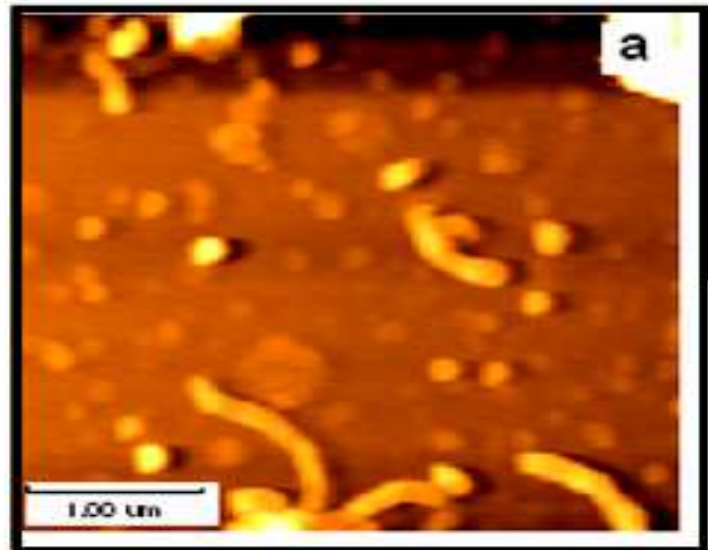
MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.025 olan MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM resimleri Şekil 8.51’de verilmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere TiO₂’in nanotüpler üzerine yerleştiği görülmektedir.



Şekil 8.51: MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.025 olan MWCNT - TiO₂ filminin iki farklı büyütmedeki SEM resimleri.

8.10.3 Farklı katkılama hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- katkı nano brukit TiO₂ filmlerinin AFM analizi

Şekil 8.52’de MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.025 olan MWCNT katkı nano brukit TiO₂ filmin AFM resmi görülmektedir. MWCNT katkı nano brukit TiO₂ filmlerin AFM yardımıyla yüzey pürüzlüğü belirlendi. MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.1 ve 0.025 olan filmler için yüzey pürüzlüğü Rms: 3.72; 5.47 nm olarak belirlendi.

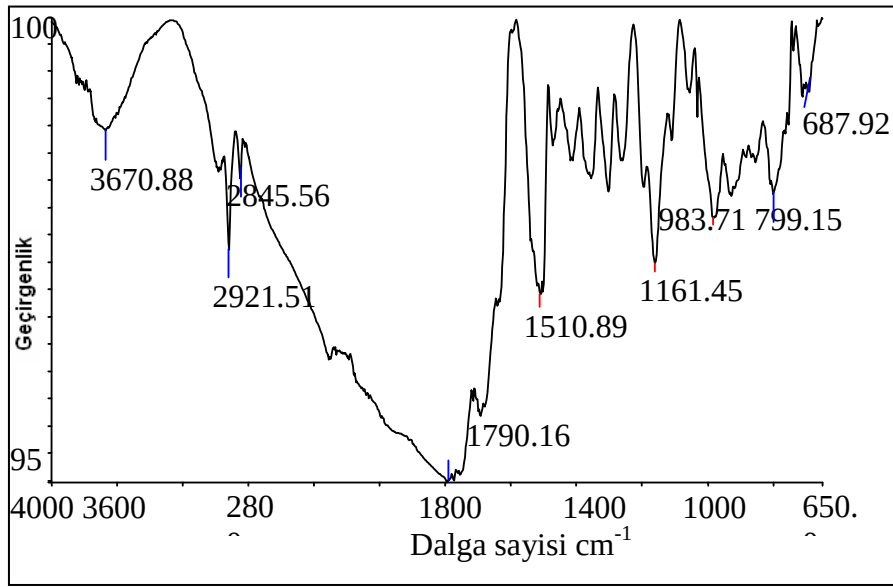


Şekil 8.52: MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.025 olan MWCNT-TiO₂ filminin AFM resmi.

Sonuçlardan hacim oranının azalması ile yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir. Bu da parçacık boyutunun artması ile uyumlu bir sonuçtur.

8.10.4 MWCNT - nano brukit TiO₂ filminin FTIR analizi

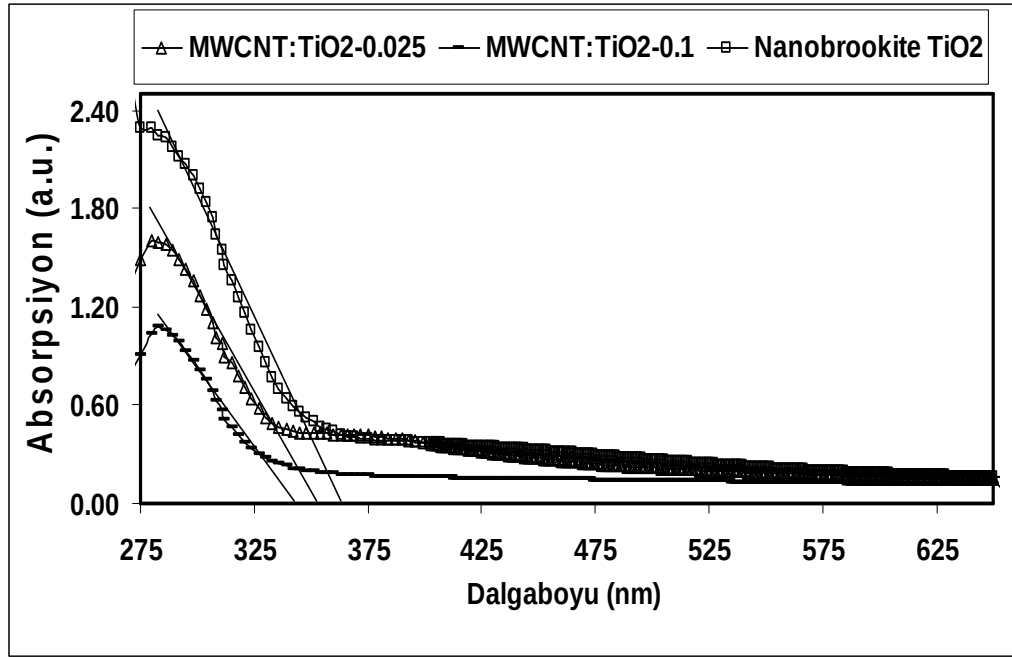
Şekil 8.53’de MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.025 olan MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmin FTIR ölçümleri yer almaktadır. MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmlerin içerdiği hidroksil gurubu 3670 cm⁻¹’ de, C-H bandı 2921 cm⁻¹’de, O–C–C bandı 1161 cm⁻¹’de ve Ti–O–Ti bandı ise 687 cm⁻¹’de gözlemlendi. MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmin FTIR spektrumu, saf nano brukit filmininkine benzer bir değişim göstermektedir. IR bandındaki TiO₂’nin Ti–O–Ti karakteristik bandında MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmin piki saklı olarak bulunmaktadır [75, 76].



Şekil 8.53: MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.025 olan MWCNT - TiO₂ filminin FTIR spektrumu.

8.10.5 Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT - TiO₂ filmlerin absorpsiyon özellikleri

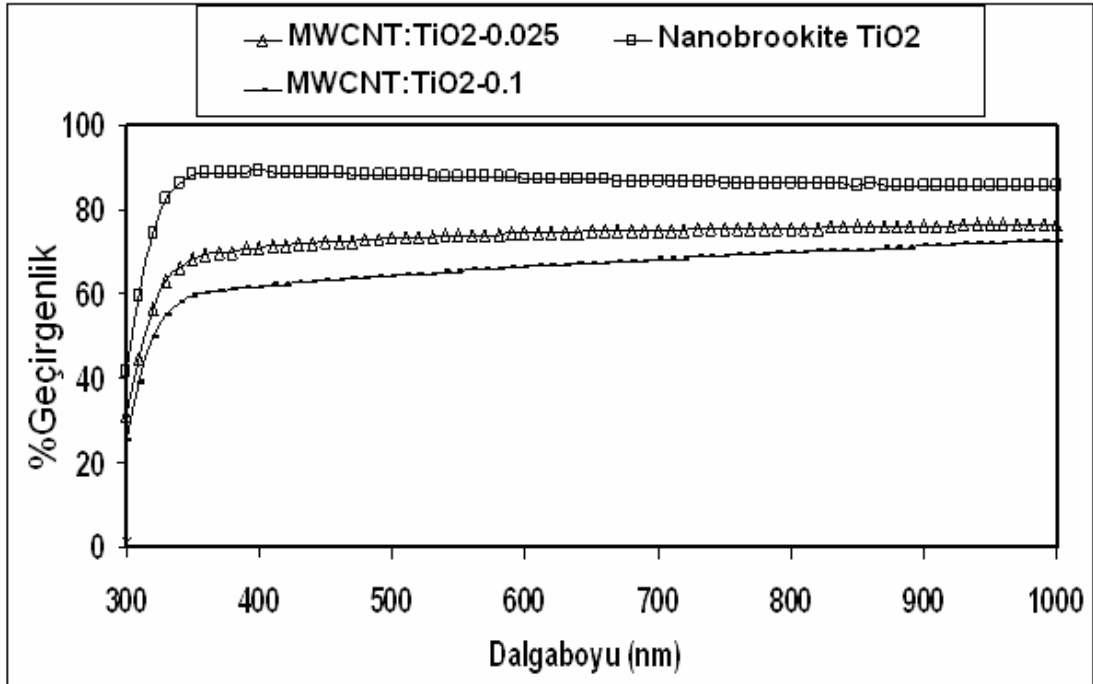
Şekil 8.54’de MWCNT-nano brukit TiO₂ filmler ile saf nano brukit TiO₂ filmlerinin absorpsiyonlarının dalga boyuna bağlı değişimleri görülmektedir. Değişimler incelendiğinde, MWCNT: TiO₂ hacim oranı arttığında kısa dalga boylarına kayma etkisi gözlemlenmiştir. Bu sonuç parçacık boyutundaki azalma ile açıklanabilmektedir.



Şekil 8.54: Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT - TiO₂ filmler ile saf filmin absorpsiyon değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

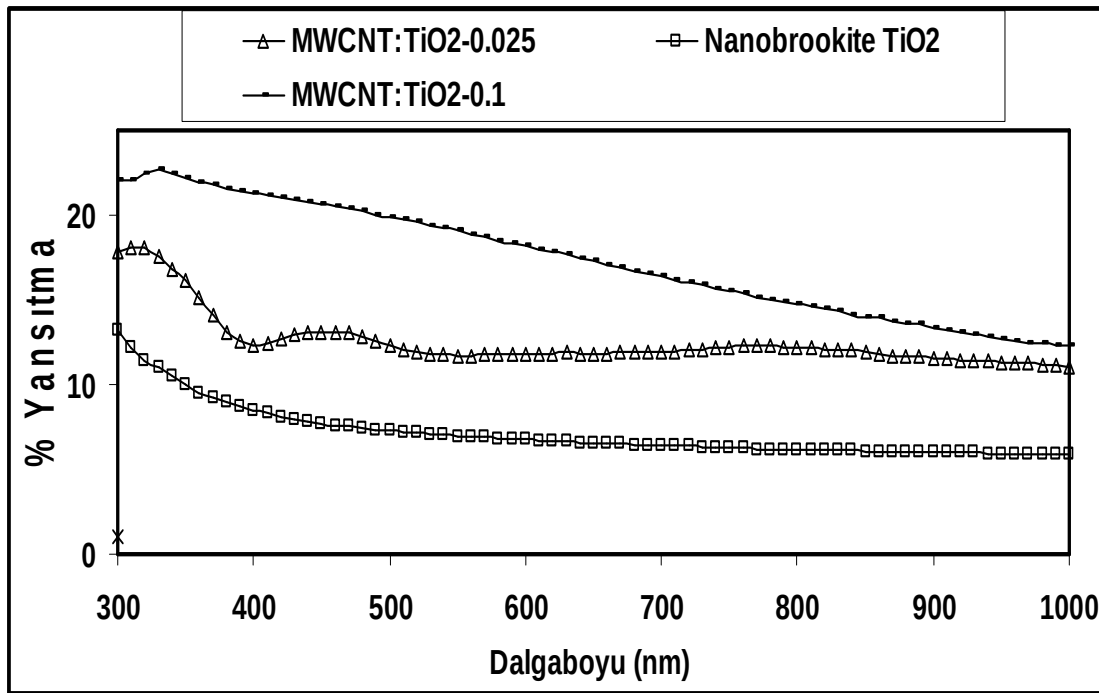
8.10.6 Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- TiO₂ filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değişimleri

Şekil 8.55 ve 56'da MWCNT-TiO₂ filmler ile saf nano brukit TiO₂ filmin % geçirgenlik ve yansıtma değerlerinin dalga boyuna bağlı değişimleri görülmektedir.



Şekil 8.55: Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- TiO₂ filmler ile saf filmin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

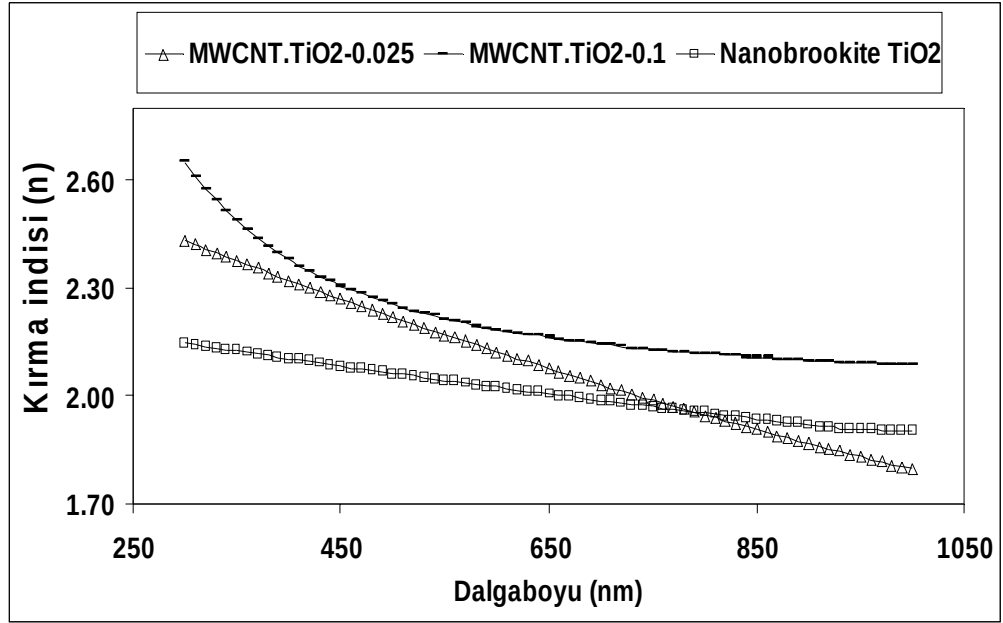
Geçirgenlik spektrumunda, artış bölgesi ve geçirgenliğin sabit olduğu iki tane bölge bulunmaktadır. MWCNT-TiO₂ filmlerin geçirgenliği 550 nm dalgaboyunda, MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.025 için yaklaşık olarak % 83 iken, MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.1 için % 62 olarak belirlendi. Şekil 8.55’den de görülebileceği gibi MWCNT katkısı ve hacim oranının artması saf nano brukit TiO₂’nin geçirgenliğini azaltmaktadır. MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmlerin yansıtması 550 nm dalgaboyunda, MWCNT:TiO₂ hacim oranı 0.025 için yaklaşık olarak % 14 iken, MWCNT: TiO₂ hacim oranı 0.1 için % 20 olarak belirlendi. Nano brukit TiO₂ filmlere MWCNT katkılananın hacim oranı artırıldığında yansıtma değeri de artmaktadır.



Şekil 8.56: Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT - TiO₂ filmler ile saf filmin yansıtma değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

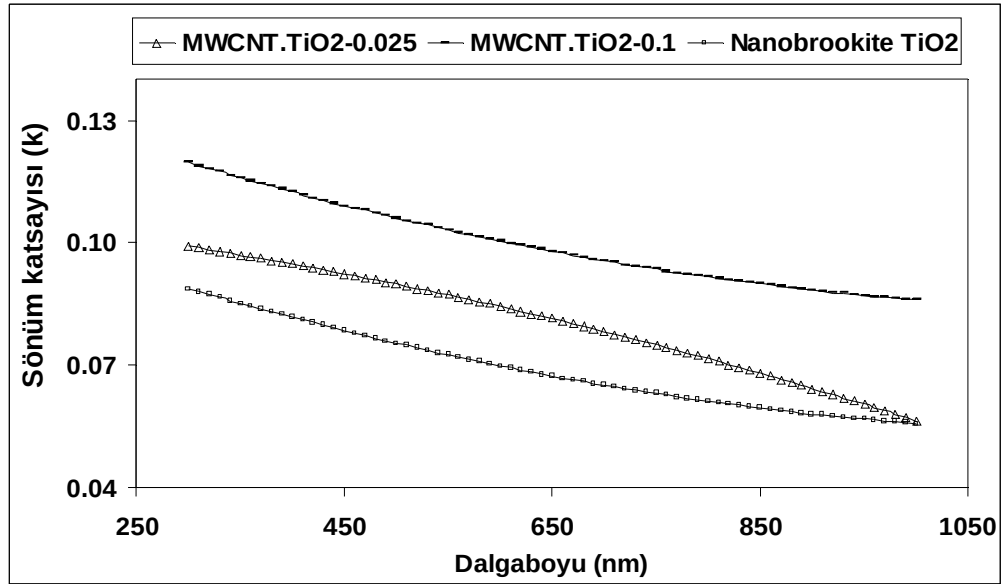
8.10.7 Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT- TiO₂ filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değişimleri.

Şekil 8.57 ve 8.58’de MWCNT- TiO₂ filmler ile saf nano brukit TiO₂ filmin kırma indisi ve sönüm katsayısının dalga boyuna bağlı değişimleri görülmektedir. Filmlerin kırma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) değerleri, yansıtma, geçirgenlik ve kalınlık değerleri kullanılarak transfer matris yöntemiyle Denklem 5.8-9 yardımıyla hesaplandı.



Şekil 8.57: Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT-TiO₂ filmler ile saf filmin kırma indislerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri.

Filmlerin kalınlıkları yaklaşık olarak 80 nm olarak belirlendi. Tüm MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmlerin bir katkılama oranına bakıldığında kırma indisi ve sönüm katsayısı değerleri azalan bir değişim göstermektedir.



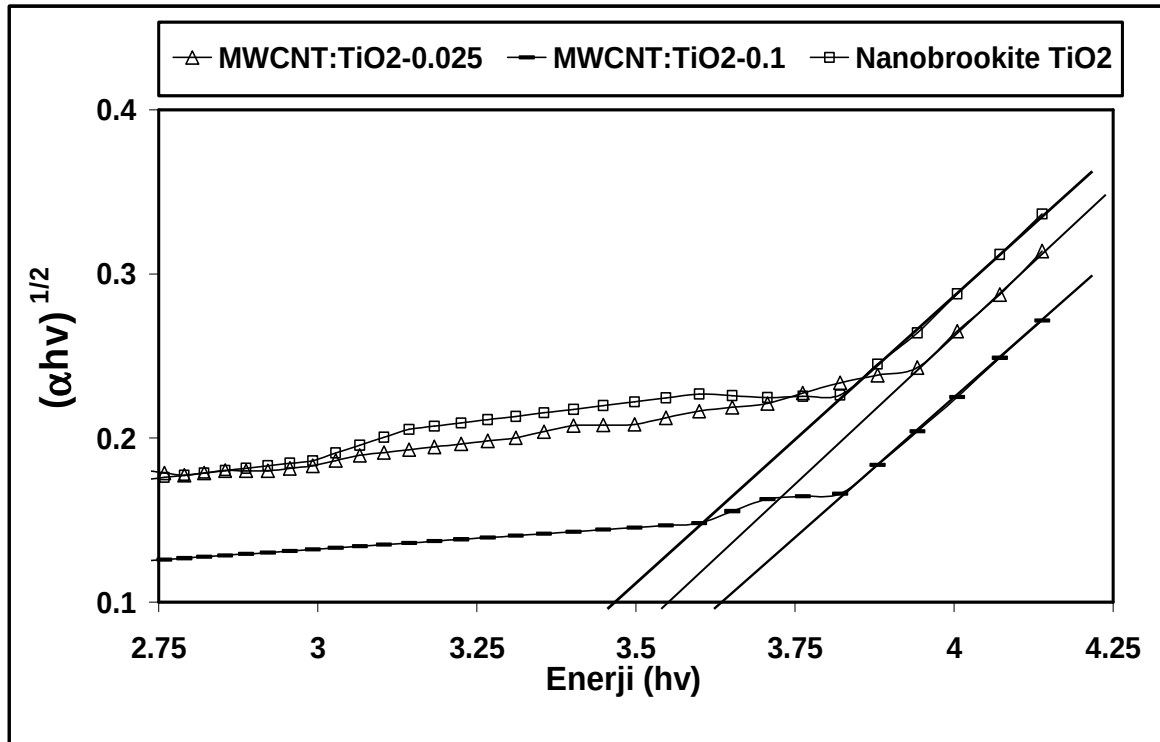
Şekil 8.58: Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT-TiO₂ filmler ile saf filmin sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimleri.

MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmlerin kırma indisi 550 nm dalgaboyunda, MWCNT: TiO₂ oranı 0.025 için yaklaşık olarak 2.2 iken, MWCNT: TiO₂ oranı 0.1 için 2.3 olarak belirlendi.

Filmlerin sönüm katsayısı, 550 nm dalgaboyunda, MWCNT: TiO₂ oranı 0.025 için yaklaşık olarak 0.09 iken, MWCNT: TiO₂ oranı 0.1 için 0.11 olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlardan, MWCNT:TiO₂ hacim oranının artmasıyla yani parçacık boyutunun azalmasıyla MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmlerin kırma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinde artış gözlemlendi.

8.10.8 Farklı katkılama oranlarında hazırlanan MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmlerin yasak band aralığının belirlenmesi.

Şekil 8.59’da farklı katkılama oranlarında MWCNT katkılı nano brukit TiO₂ filmlerin yasak band aralığını gösteren grafikler bulunmaktadır. TiO₂ indirek geçişli malzeme olduğundan, denklem (4.2) yardımıyla $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ arasında grafik çizilerek yasak enerji aralığı bulunmuştur. Filmlerin yasak band aralığı TiO₂ filmi için 3.45 iken MWCNT ile katkılama sonucu 3.64 eV değerine kadar değişmiştir. Elde edilen sonuçlardan, hazırlanan filmlerin MWCNT:TiO₂ hacim oranlarının artmasıyla yasak band aralığının daha büyük enerjilere kaydığı belirlendi.



Şekil 8.59: Farklı hacim oranlarında hazırlanan MWCNT-TiO₂ filmler ile saf filmin yasak band aralığı değerlerinin değişimi.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

İTÜ İnce Film Araştırma Laboratuvarında, farklı işlem parameterlerinde ve katkılama oranlarında, nano brukit TiO_2 filmler ile $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, MWCNT- TiO_2 nano-kompozit filmler hazırlanmış ve bu filmlerin yapısal ve optik özellikleri belirlenmiştir. Sonuçlar aşağıda toplu olarak verilmiştir.

9.1. Sonuçlar

Çalışmada pek çok reçete denenerek nano parçacıklar içeren TiO_2 solü hazırlandı. Bu solden oluşturulan TiO_2 filmler literatürde az bulunan brookite fazda üretildi. Farklı su:asit oranlarında hazırlanan filmlerde, su:asit oranının değişimiyle TiO_2 filmlerin parçacık boyutunun kontrolü sağlandı. Solün hazırlanmasında su:asit oranı 0.125'den 1'e değişirken parçacık boyutunda sırasıyla 4.1 nm'den 11.9 nm'ye ulaştı. TiO_2 filmlerin su:asit hacim oranı artırıldığında, parçacıkların topaklanmasından dolayı parçacık boyutunda artış gözlemlendi. Bu sonuç XRD, SEM, AFM ölçümleri ile doğrulandı. TEM ölçümleri sonucunda da nano brukit TiO_2 tozun parçacık boyutu 10 nm den az olarak belirlendi. Toz ile aynı özelliklere sahip solden hazırlanan (su:asit oranı 0.5 olarak) nano brukit TiO_2 filmlerin parçacık boyutu XRD ölçümleri sonucu 7.9 nm olarak belirlendi. Bu sonuç TEM ölçümleriyle elde edilen parçacık boyutu ile uyumludur.

Filmlere uygulanan ısı işlem, TiO_2 filmlerin kristal yapısının düzenlenmesine neden olmaktadır. Amorf fazdaki TiO_2 filmler $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat yapılan ısı işlem sonucunda brukit (orthorhombic kristal sistem) faza dönüşmüştür. Filmlerin XRD grafiklerinde tek bir pik gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ince filmlerde malzeme miktarının azlığından kaynaklanmaktadır. Filmler kalınlaştığında diğer brukit piklerini de XRD grafiklerinde görmek mümkündür.

Su:asit oranı ve sıcaklığın azalmasıyla kısacası parçacık boyutunun azalmasıyla absorpsiyon spektrumundaki kesim değerlerinde kuantum sınırlama etkisi nedeni ile kısa dalgaboylarına doğru kayma gözlemlenmektedir.

Aynı zamanda parçacık boyutunun artmasıyla geçirgenlik değerinde azalma, kırma indisi değerinde ise artma meydana gelmektedir. Hazırlanan nano brukit TiO_2 filmin kırma indisi, literatürde yer alan indislerden daha yüksek bir değere sahip olup, 300 ile 1000 nm arasında 2,9 ile 1,8 arasında değişim göstermektedir. Bu nedenle yüksek kırma indisi gerektiren sistem yapımında kullanmak mümkündür. Ayrıca diğer filmlere farklı konsantrasyonlarda katkılandırılarak değişen kırma indisli filmler elde edilebilir.

Nano brukit TiO_2 filmlerde ısı işlem sıcaklığının artmasıyla kristalleşme artmakta ve parçacık boyutunda artış meydana gelmektedir. Nano brukit filmlerin sıcaklıkla değişimine bağlı olarak, parçacıkların büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 23.1 kJ/mol olarak hesaplandı. Nano brukit TiO_2 filmlerin aktivasyon enerjisi, hacimli katı malzemenin enerji değerinden (450–700 kJ/mol) çok daha düşük değer almaktadır. Bu durum beklenen bir durumdur çünkü, nano parçacıklar hacimli katı yapıya kıyasla daha büyük yüzey alanına sahiptir ve toplam yüzey enerjisi hacimli katı yapıya kıyasla daha büyük olup kristalin büyümesi için daha küçük bir enerji yetmektedir. Brukit faza ait aktivasyon enerjisini kıyaslayabileceğimiz herhangi bir çalışma literatürde henüz bulunmamaktadır.

Nano brukit TiO_2 solüne SiO_2 , Al_2O_3 solları ve MWCNT katılarak nano-kompozit filmler hazırlandı. Filmlerdeki TiO_2 nano parçacıklarının boyutları çalışılan konsantrasyonlarda katılan TiO_2 parçacık boyutundan küçük olduğu ayrıca nano brukit TiO_2 solünün katkılama oranı azaltıldığında TiO_2 parçacıkların kompozit film içine daha iyi yerleştiği, aglomerasyonun olmadığı ve parçacık boyutunda azalma meydana geldiği gözlemlendi. TiO_2 nano parçacıklarının boyutundaki azalma ile kompozit filmlerin absorpsiyon kesim değerlerinde kuantum sınırlama etkisi nedeni ile kısa dalga boylarına kayma gözlemlendi. Bu değişimin sadece parçacık boyutuna bağlanamayacağı aynı zamanda katkı malzemelerinin absorpsiyon kesim frekanslarının da etkili olacağı üzerinde duruldu.

Ayrıca nano-kompozit filmlerdeki, nano brukit TiO_2 miktarının artmasıyla, geçirgenlik değeri azalırken yansıtma değerinde artış gözlemlendi. Geçirgenliğin azalması, filmin boşluklarının kapatılması ve filmin daha sıkı bir yapıya geçmesi ile açıklanabilmektedir. Bu açıklama hesaplanan kırma indisi değerlerinden de belirlenmiştir. Böylelikle parçacık boyutunun yanı sıra katkılama ile de filmlerin optik özelliklerinin kontrol edilebileceği gösterilmiştir.

Nano-kompozit filmlerdeki, nano brukit TiO_2 miktarının artmasıyla yasak enerji aralığının daha yüksek enerjilere kaydığı gözlemlendi. Bu değişimin sadece parçacık boyutunun değişmesi ile açıklamanın doğru olmadığı aynı zamanda filme katılan malzemelerin kendi enerji aralıklarını da dikkate almak gerektiği düşünülmektedir. MWCNT katkılı nano brukit TiO_2 filmlerin SEM görüntüsünden TiO_2 nano parçacıkların karbon nanotüp üzerine yerleştiği gözlemlendi. Bu sonuç literatürle uyumludur.

Sonuç olarak istenilen parçacık boyutunun kontrolü için, su:asit oranı gibi solüsyon parametreleri, kaplama parametreleri, ısıtma işlem sıcaklığı ve süresi dikkatli şekilde ayarlanmalıdır. Nano-kompozitlerde parçacık boyutunun kontrolü için katkılama oranlarının optimizasyonu önem taşımaktadır.

Çalışma sonucunda üretilen, parçacık boyutu, 4.1 ile 12.9 nm arasında değişen nano brukit TiO_2 ve nano-kompozit filmler elektronik, optik, fotokatalitik, güneş pili, hidrojen depolama gibi uygulamalarda kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Erkoç, Ş.**, 2007. *Nanobilim ve Nanoteknoloji*, ODTÜ Toplum ve Bilim Merkezi, Ankara, Turkey.
- [2] **Çıracı, S.**, 2006. *Bilim Ütopya Dergisi*, Nanoteknoloji özel sayısı, Ankara, Turkey.
- [3] **Ventra, M. D., Evoy S., Heflin R. J.**, 2004. *Introduction to Nanoscale Science and Technology*. 103-180, Springer, Newyork, USA
- [4] **O'Connell, M. J**, 2006. *Carbon Nanotubes Properties and Applications*. Chapter 1, 6-7, CRC Press Taylor & Francis Group, Newyork, USA.
- [5] **Hosokawa M., Nogi K., Naito M. Yokoyama T.**, 2007. *Nanoparticle Technology Handbook*. Chapter 1, 5-7, Elsevier, Oxford, UK.
- [6] **Koch C. C.**, 2007. *Nanostructured Materials. Processing, Properties, and Applications, Chemical Synthesis*. William Andrew, Newyork, USA.
- [7] **Url-1** <<http://memo.cgu.edu.tw/hsiu-po/nano/2.ppt-nanoparticles>>, alındığı tarih 29.04.2011.
- [8] **Klabunde J K., Richards R. M.**, 2009. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Chapter 3-6, Wiley, USA.
- [9] **Url-2** <http://www.iaa.ncku.edu.tw/~ggau/Lab/HTML/C_CourseData/Nanotech_course/Chap%202.ppt>, alındığı tarih 29.04.2011.
- [10] **Ohring M.**, 1992. *The Materials Science of Thin Films*. Chapter 5, 195-198, Academic Press, USA.
- [11] **Bandyopadhyay A. K.**, 2008. *Nano Materials*. New Age International (P), New Delhi, India.
- [12] **Url-3** <<http://physics.puchd.ac.in/resources/2010-Refresher-Cours-in-Physics/Nanomaterials—Kdharamvir/Nanomaterials-2a--Electronic-Properties.ppt>>, alındığı tarih 25.05.2011.
- [13] **L. Schiff**, 1967. *Basic Quantum Mechanics*. Quantum Mechanics, McGraw Hill, Newyork, USA.
- [14] **Url-4** <http://photonsrvr.ece.mcmaster.ca/luhuan/ECE778/lec_notes/nanomaterials.ppt>, alındığı tarih 25.05.2011.
- [15] **Brus, L. E.**, 1986. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *Journal of Physical Chemistry*, **90**, 2555-2560.
- [16] **Aballe, L., Rogero, C., Horn, K.**, 2002. Quantum Size Effects in Ultrathin epitaxial Mg films on Si(111). *Physical Review B*, **65**, 184505-184505.

- [17] **Sun Y.J., Souma S., Li W. J., Sato T., Zhu X. G., Wang G., Chen X., Ma. X. C., Xue Q. K., Jia1 J. F., Takahashi T., Sakurai T.**, 2010. Van Hove Singularities as a Result of Quantum Confinement: The Origin of Intriguing Physical Properties in Pb Thin Films. *Nano Research*, **3**, 800-806.
- [18] **Url-4** <http://sces.phys.utk.edu/~dagotto/condensed/HW2_2010/Yin_ü>, alındığı tarih 22.01.2011.
- [19] **Vinogradov N. A., Marchenko D. E., Shikin A. M., Adamchuk V. K., Rader O.**, 2009. Size Effects in Ultrathin Mg/W(110) Films: Quantum Electronic States. *Physics of the Solid State*, **51**, 179–188.
- [20] **Bruno P.**, 1997: Quantum Size Effects in Ultrathin Layered Magnetic Systems. *Acta Physica Polonica A*, **91**, 37-53.
- [21] **Url-6** <http://philiphofmann.net/book_material/lectures11_gen.ppt>, alındığı tarih 22.05.2011.
- [22] **Fahrner W. R.**, 2005. *Nanotechnology and Nanoelectronics*, 17-18, Springer, Newyork, USA.
- [23] **Akkaya Arıer U. O., Tepehan F. Z.**, 2011. Controlling the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 8262-8267.
- [24] **Zhang, J. Z.**, 2009. Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials. Chapter 4-6, 77-79, World Scientific Company.
- [25] **Monticone, S., Tufeu R., Kanaev A. V., Scolan E., Sanchez C.**, 2000. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist?. *Applied Surface Science*, **162-163**, 565–570.
- [26] **Brus, L. E.**, 1984. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *Journal of Chemical Physic*, **80**, 4403-4410.
- [27] **Satoh, N., Yamamoto K.**, 2009. Quantum size titanium oxide templated with a π -conjugated dendrimer: crystal structure in the quantum size domain, *Synthetic Metal*, **159**, 813-816.
- [28] **Chen, Y.**, 2006. Microstructure and properties of polyester-based polyurethane/titania hybrid films prepared by sol–gel process, *Polymer*, **47**, 1640-1648.
- [29] **Djaoued, Y., Thibodeau, M., Robichaud, J., Balaji S., Priya S., Tchoukanova N., Bates S. S.**, 2008. Photocatalytic degradation of domoic acid using nanocrystalline TiO₂ thin films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemical*, **193**, 271–283.
- [30] **Akkaya Arıer, U. O.**, Saydam iletken kaplamaların optik ve elektrik parametrelerinin üretim parametrelerine bağımlılığı ve optimizasyonu. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **4**, 32-47.
- [31] **Born, M., Wolf, E.**, 1964. Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Pergamon Press, Oxford, UK.

- [32] **Pedrotti, F. L., Pedrotti, Leno S.J. Pedrotti S.**, 1987. *Introduction to optics*, Academic Press, USA.
- [33] **Chen, X., Mao, S. S.**, 2007. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Review*, **107**, 2891-2959.
- [34] **Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J.T.**, 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and select result. *Chemical Review*, **95**, 735-758.
- [35] **Bardakçı, S.**, 2007. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan, TiO₂ filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya, Bölüm 2, 5.
- [36] **Akkaya Arıer, U. O., Tepehan F. Z.**, 2011. Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol-gel method. *Surface Coating Technology*, **206**, 37-42.
- [37] **Url-7** <http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html>, alındığı tarih 22.05.2011.
- [38] **Bhave, R. C., Lee, B. I.**, 2007. Experimental variables in the synthesis of brookite phase TiO₂ nanoparticles, *Material Science and Engineering A*, **467**, 146–149.
- [39] **Lee, J. H., Yang, Y. S.**, 2006. Synthesis of TiO₂ nanoparticles with pure brookite at low temperature by hydrolysis of TiCl₄ using HNO₃ solution. *Journal of Material Science Engineering*, **41**, 557–559.
- [40] **Djaoued, Y., Brüning R., Bersanic D., Lottici P.P., Badilescu S.**, 2004 Sol-gel nanocrystalline brookite-rich titania films. *Material Letters*, **58**, 2618–2622.
- [41] **Zhao, B., Chen, F., Huang, Q., Zhang, J.**, 2009. Brookite TiO₂ nanoflowers. *Chemical Communications*, **34**, 5115–5117.
- [42] **Ismail, A. A., Kandiel, T. A., Bahnemann, D. W.**, 2010. Novel (and Better?) Titania-Based Photocatalysts: Brookite nanorods and mesoporous structures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216**, 1–29.
- [43] **Paola, A. D., Addamo, M., Bellardita, M., Cazzanelli E., Palmisano, L.**, 2007. Preparation of photocatalytic brookite thin films. *Thin Solid Films*, **515**, 3527–3529.
- [44] **Paola, A. D., Cufalo, G., Addamo, M., Bellardita, M., Campostrini, R., Ischia, M., Ceccato, R., Palmisano L.**, 2008. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloridesolutions, *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, **317**, 366–376.
- [45] **Mechiakh, R., Meriche, F., Kremer, R., Bensaha, R., Boudine B., Boudrioua, A.**, 2007. TiO₂ thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties, *Optical Materials*, **30**, 645– 651.

- [46] **Hinczewski, D. S., Hinczewski, M., Tepehan, F. Z., Tepehan, G. G.,** 2005. Optical filters from SiO₂ and TiO₂ multi-layers using sol-gel spin coating method, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **87**, 181-196.
- [47] **Şam E. D., Ürgen, M., Tepehan, F. Z., Günay, V.,** 2004. Self cleaning photoactive TiO₂ coatings on SLS glasses by sol-gel dip coating. *Key Engineering Materials*, **407-410**, 264-268.
- [48] **Kumar, C. S. S. R.,** 2006. *Nanomaterials: toxicity, health and environmental*. 220-221, Wiley-VCH, Weinheim, USA.
- [49] **Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann M. R.,** 1988. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, **92**, 5196–5201.
- [50] **Luis A. M., Neves M. C., Mendonça, M. H., Monteiro, O. C.,** 2011. Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties. *Material Chemistry And Physics*, **125**, 20-25.
- [51] **Beltran, E. L., Prene, P., Boscher, C., Belleville P., Buvat, P., Lambert, S., Guillet, F., Marcel, C., Sanchez, C.,** 2008. Solid-State Organic/Inorganic Hybrid Solar Cells Based on Poly(octylthiophene) and Dye-Sensitized Nanobrookite and Nanoanatase TiO₂ Electrodes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **6**, 903-910.
- [52] **Jiang, K., Kitamura, T., Yin, H., Ito S., Yanagida, S.,** 2002. Dye-sensitized Solar Cells Using Brookite Nanoparticle TiO₂ Films as Electrodes. *Chemistry Letters*, **31**, 872–873.
- [53] **Lee, D., Park, J., Kyoung, J. C., Choi, H., Kim, D.,** 2008. Preparation of Brookite-Type TiO₂/Carbon Nanocomposite Electrodes for Application to Li Ion Batteries. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **6**, 878-882.
- [54] **Murakami, N., Kamai, T., Tsubota, T., Ohno, T.,** 2009. Novel hydrothermal preparation of pure brookite-type titanium (IV) oxide nanocrystal under strong acidic conditions. *Catalysis Communications*, **10**, 963-966.
- [55] **Pan, H., Qiu, X., Ivanov, I. N., Meyer, H. M., Wang, W., Zhu, W., Paranthaman, M. P., Zhang, Z., Eres, G., Gu, B.,** 2009. Fabrication and characterization of brookite-rich, visible lightactive TiO₂ films for water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**, 90–95.
- [56] **Lee, B. I., Kaewgun, S., Choi, W., Lee, J. S., Kim, E.,** 2009, Visible light photocatalytic properties of polymorphic brookite titania. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **1**, 023101-023108.
- [57] **Shibata, T., Irie H., Ohmori, M., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K.,** 2004. Comparison of photochemical properties of brookite and anatase TiO₂ films, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6**, 1359-1362.

- [58] Neppolian, B., Wang, Q., Jung, H., Choi, H., 2008. Ultrasonic-assisted sol-gel method of preparation of TiO₂ nano-particles: Characterization, properties and 4-chlorophenol removal application. *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 649–658.
- [59] Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2007. Sol–gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance, *Material Chemistry and Physics* **104**, 454–459.
- [60] Juengsuwattananon, K., Jaroenworarluck, A., Panyathanmaporn, T., Jinawath, S., Supothina, S., 2007. Effect of water and hydrolysis catalyst on the crystal structure of nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method. *Physica Status Solidi a*, **204**, 1751-1756.
- [61] Mahshid, S., Askari, M., Ghamsari, M. S., Afshar, N., Lahuti, S., 2009. Mixed-phase TiO₂ nanoparticles preparation using sol-gel method, *Journal Alloys and Compounds*, **478**, 586-589.
- [62] Martini I., Hodak J. H., Hartland, G. V., 1998. Effects of water on the electron transfer dynamics of 9-Anthracenecarboxylic acid bound to TiO₂ nanoparticles: Demonstration of the marcus inverted region, *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 607-614.
- [63] Kanna, M., Wongnawa, S., 2008. Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method: Characterization and photocatalytic study, *Materials Chemistry and Physics*, **110**, 166-175.
- [64] Zhang, M., Wang, H., Wang, X., Li, W., 2009. Complex impedance study on nano-CeO₂ coating TiO₂, *Materials and Design*, **27**, 489–493.
- [65] Huberty, J., Xu, H., 2008. Kinetics study on phase transformation from titania polymorph brookite to rutile. *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, 508–514.
- [66] Mohammadi, M.R., Fray, D.J., 2010. Nanostructured TiO₂–CeO₂ mixed oxides by an aqueous sol–gel process: Effect of Ce:Ti molar ratio on physical and sensing properties. *Sensors and Actuators B*, **150**, 631–640.
- [67] Kim, S., Lee, K., Kim, J. H., Lee, N., Kim, S., 2006. Preparation of brookite phase TiO₂ colloidal sol for thin film coating. *Materials Letters*, **60**, 364–367.
- [68] Biju, K. P., Jain, M. K., 2008. Effect of crystallization on humidity sensing properties of sol–gel derived nanocrystalline TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, **516**, 2175–2180.
- [69] Nilchia, A., Darzia, S. J., Mahjoubb, A.R., Garmarodi, S. R., 2010. New TiO₂/SiO₂ nanocomposites—Phase transformations and photocatalytic studies. *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, **361**, 25–30.
- [70] Zhou, L., Yan, S., Tian B., Zhang, J., Anpo, M., 2006. Preparation of TiO₂–SiO₂ film with high photocatalytic activity on PET substrate. *Material Letters*, **60**, 396-399.

- [71] **Medda S. K., De S., De G.,** 2005. Synthesis of Au nanoparticle doped SiO₂–TiO₂ films: tuning of Au surface plasmon band position through controlling the refractive index. *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 3278–3284.
- [72] **Zhang, M., Shi, L., Yuan, S., Zhao, Y., Fang, J.,** 2009. Synthesis and photocatalytic properties of highly stable and neutral TiO₂/SiO₂ hydrosol. *Journal of Colloid and Interface Science*, **330**, 113–118.
- [73] **Ahmed, M.A., Abdel-Messih, M.F.,** 2011. Structural and nano-composite features of TiO₂–Al₂O₃ powders prepared by sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 2154–2159.
- [74] **Ferdous, D., Bakhshi, N. N., Dalai, A.K., Adjaye, J.,** 2007. Synthesis, characterization and performance of NiMo catalysts supported on titania modified alumina for the hydroprocessing of different gas oils derived from Athabasca bitumen. *Applied Catalysis B: Environmental*, **72**, 118–128.
- [75] **Wang, S., Ji, L., Wu, B., Gong, Q., Zhu, Y., Liang, J.,** 2008. Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO₂ supported on carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, **2**, 3263–3266.
- [76] **Wang, H., Wang, H. L., Jiang, W. F.,** 2009. Solar photocatalytic degradation of 2,6-dinitro-p-cresol (DNPC) using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)–TiO₂ composite photocatalysts. *Chemosphere*, **75**, 1105–1111.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ümit Özlem Akkaya Arıer

Doğum Yeri ve Tarihi: Adana, 16.11.1978

Adres: MSGSÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü.

Lisans Üniversite: Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü.

Yüksek Lisans Üniversite: MSGSÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü.

Yayın Listesi:

- **Akkaya Arıer U. O., Tepehan F. Z., 2011.** Controlling the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, p.8262-8267.
- **Akkaya Arıer, U. O., Tepehan F. Z., 2011.** Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol-gel method. *Surface Coating Technology*, **206(1)**, p. 37-42.
- **Akkaya Arıer, U. O., 2005.** Saydam iletken kaplamaların optik ve elektrik parametrelerinin üretim parametrelerine bağımlılığı ve optimizasyonu. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **4(1)**, p.32-47, İstanbul, Türkiye.

Bildiri ve posterler:

- **Akkaya Arıer, U. O., Tepehan F. Z., 2011.** Synthesis and characterization of TiO₂-Al₂O₃ nano-composite thin films produced by spin-coating method, 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN11), Thessaloniki, Greece.
- **Akkaya Arıer, U. O., Tepehan F. Z., 2011.** Synthesis and characterization of carbon nanotube doped pure nanobrookite TiO₂ thin films produced by spin-coating method, 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN11), Thessaloniki, Greece.
- **Arıer, U. O. A., Tepehan F. Z., 2009.** Synthesis of nanostructured TiO₂ thin films by spin-coating method, 8th International Conference on Nanomaterials and Nanosystems (Nanomats), İstanbul, Turkey.
- **Arıer, U. O. A., Tepehan F. Z., 2009.** Nano Parçacıklı TiO₂ Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, İTÜ Nano-Bilim ve Nano-Teknoloji çalıştayı, İstanbul, Türkiye.

