



Daldırma Metodu ile Üretilen TiO İnce Filmlerin Derişime Bağlı Elektriksel, Optik ve Yapısal Analizi

Electrical, Optical and Structural Analysis Depending on Concentration of TiO Thin Films Produced via Dip-Coating Method

Necmi Serkan Tezel¹, Fatma Meydaneri Tezel², İ. Afşin Kariper^{3,4}

¹Department of Electrical-Electronics Engineering, Faculty of Engineering, Karabük University, 78050, Karabük, TURKEY

²Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Karabük University, 78050, Karabük, TURKEY

³Department of Science Education, Faculty of Education, Erciyes University, 38039, TURKEY

⁴Erciyes Technopark, Building Number 1, No. 41, 38039, Kayseri, TURKEY

Başvuru/Received: 09/02/2022

Kabul / Accepted: 30/06/2022

Çevrimiçi Basım / Published Online: 31/07/2022

Son Versiyon/Final Version: 31/07/2022

Özet

Bu çalışmada, farklı derişimlerde (A1: 0,8 Molar, A2: $1,25 \times 10^{-2}$ Molar, A3: $2,5 \times 10^{-3}$ Molar) hazırlanan çözeltilere 2 şer kez 5 saniye daldırma metodu (Dip-coating) ile cam lameller üzerine TiO ince filmleri üretilmiştir ve üretilen bu filmler 500 °C’ de tavlansmıştır. Genel olarak amorf yapıya sahip bu filmlerin $2\theta=25,5^\circ$ (1 0 1) Miller yönelim pikinde yayılma görölmüştür. Derişimin azalması ile küçük taneli yapılar, küresel şekilden daha irili ufaklı elipse doğru değişim göstermiştir. UV bölgede yansıtma özelliği oldukça fazla iken 400-700 nm görünür bölgede ise geçirgenlikleri oldukça fazladır. A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırası ile $E_g= 3,52$ eV; 2,60 eV ve 3,03 eV olarak hesaplanmıştır. Derişimin artması ile elektriksel özdirenç değerlerinin artması, oksit alt tabakalardaki özel iletkenlikten dolayı metal benzeri tipik bir davranış gösterdiğinin kanıtıdır.

Anahtar Kelimeler

“İnce Film, Daldırma-Kaplama, TiO, Elektriksel Direnç, Optik Özellikler, E_{gap} ”

Abstract

In this study, TiO thin films were produced on glass lamels by Dip-Coating method at 2 times 5 seconds into solutions prepared at different concentrations (A1:0.8 Molar, A2: $1,25 \times 10^{-2}$ Molar, A3: $2,5 \times 10^{-3}$ Molar) and these films were annealed at 500 °C. In general, these films with an amorphous structure have $2\theta=25,5^\circ$ (1 0 1) a spread was observed at the Miller orientation peak. With a decrease in the concentration, small grains have changed from a spherical shape to an ellipse of larger and smaller sizes. While there are a lot of reflectivities in the UV region, their transmittance values are quite high in the visible region of 400-700 nm. The energy band gap values of TiO thin films with A1, A2 and A3 concentrations were calculated as $E_g= 3.52$ eV; 2.60 eV and 3.03 eV, respectively. The increase in the electrical resistivity values with increasing concentration is evidence that the exhibits a typical metal-like behavior due to the particular conductivity in the oxide sub-layers.

KeyWords

“Thin film, Dip-coating, TiO, Electrical Resistivity, Optical Properties, E_{gap} ”

1. Giriş

İnce film formunda büyütülen katı malzemeler, uygulamaya bağlı olarak optik ve mekanik kaplamaların çoğunda olduğu gibi pasif ve elektro-optik uygulamalarda olduğu gibi aktif olarak iki genel kategoriye ayrılır. Elektro-aktif uygulamalar saydam iletken ve foto-aktif kaplamaları içermektedir. Son yıllarda, titanyum ince filmler UV ışık koruması, gaz sensörleri, biyomedikal cihazlar, güneş enerjisi dönüşümü, kirleticilerin detoksifikasyonu gibi elektro-optik ve fotokimyasal uygulamalarından dolayı oldukça ilgi çekmektedir (Cacucci vd., 2013, 2014; Ganesh vd., 2017). Titanyum kaplamalar dış uyarılara karşı belirli bir tepki/reaksiyon oluşturabilirler. Örneğin titanyumun 3 eV bant kenarından daha büyük gelen ışığın enerjisi hole ve elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçişini kolaylaştırır. Bu taşıyıcılar oksitlenme üretir ve titanyum tabakaların yüzeyi üzerine indirgenme reaksiyonları bu fotokatalitik etkiden sorumludur (Supriyanto vd., 2018). Bu uygulamalar için genellikle rutile ve brookite yapısından daha aktif olarak anatase fazı kabul edilmektedir. Bu nedenle titanyum ince filmlerin iyi bir şekilde kontrol edilen nanoyapıya sahip olması oldukça önemlidir (Méndez-Lozano vd., 2020).

Şimdilerde, TiO mikroelektronikte ara iletken tabaka olarak (Wasielewski vd., 2015), Si atomları için difüzyon bariyeri (Grigorov vd., 1998), yeni nesil termoelektrik malzemeleri (Okinaka&Akiyama, 2006; Ou vd., 2015) oluşturmak için umut veren bir bileşik olarak düşünülmektedir. TiO' in elektrik ve fotoelektrik özellikleri, potansiyel olarak fotovoltajik bir materyal (Fan vd., 2013; Nguyen vd., 2014), sensörler (Comini vd., 2000) ve titanyum oksit üzerine fotokatalizlerin performansını geliştiren bir bileşik (Chen vd., 2014) olduğu için geniş ölçekte çalışmalar yapılmıştır (Popov vd., 2018; Tseng&Chao, 2013; Zhao vd., 2011).

Metal malzemelerin bir çeşidi olarak Titanyum, kemiklerle iyi bir biyouyumluluk ve mekanik özelliklerinden dolayı biyotıp alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Gözenekli titanyum belirli boşluk yapısına sahiptir ki yoğun titanyum ile karşılaştırıldığında biyouyumluluğu daha iyidir. Özellikle kemik büyümesi ve kan akışı için gözenekli titanyum, makro, mikro ve mikro-makro arası boşluk yapılarını içermelidir (de Wild vd., 2016; Li vd., 2010; Wen vd., 2007; Xue vd., 2007) ve kemik büyümesini canlandırmak için gözenekli implantların gözeneklilik oranının %20-60 arasında olması gerekmektedir (X. Fan vd., 2012; Wang vd., 2020).

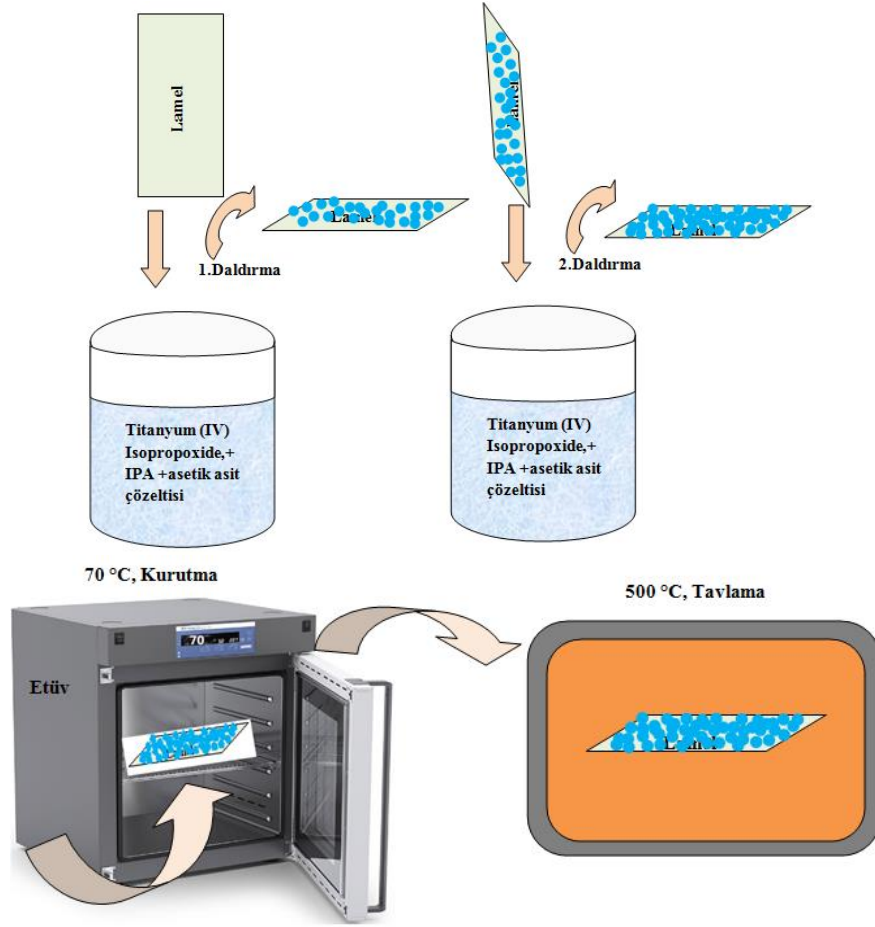
Güneş ışığının ultraviyole (UV) dalga boyuna göre genellikle üç banda ayrılır: UVC (200–280 nm), UVB (280–320 nm), UVA (320–400 nm) (Shi vd., 2013; Zayat vd., 2007). İnsan sağlığı ve malzemeler üzerine UV ışığın sebep olduğu zararlar düşünüldüğünde; UV koruyucu ajanlar gerekli ve güvenilir korumaları sağlayabilir. Bu koruyucu ajanlar genellikle organik ve inorganik olmak üzere iki çeşittir (Cao vd., 2013). İnorganik UV blokerleri, organik UV emiciler ile kıyaslandığında daha az toksiktir ve daha çevre dostudur (Y. Wang vd., 2015; Xu vd., 2018; Zhuang vd., 2014). Metal oksit içeren TiO₂, ZnO, SnO₂ vb. gibi yaygın inorganik UV koruyucu malzemeler, güvenilir kimyasal kararlılıkları, saçılma özellikleri, süper UV emicilik ve yansıtma gibi özelliklerinden dolayı mükemmel adaylardır (X. Li et al., 2014; Meng et al., 2011; Y. Zhang et al., 2012). Bulk yapıları TiO₂ ile karşılaştırılacak olursa, nano boyutlu TiO₂ parçacıkları kısa dalgaboyu aralığında genişleyen bir olguyla emilim gösterirler ve nano boyutlu TiO₂' in gelişmiş bir UV emme kabiliyetinin olduğu sonucuna varılır (Scierka vd., 2005). Ancak TiO₂ polimer üzerine kaplandığında tekdüze/homojen dağılımda bazı zorluklar oluşturmaktadır ve nanopartiküller arasındaki boşluklar aynı zamanda polimerler ve kumaşlar üzerine kaplanmış TiO₂' in UV koruyucu etkilerini zayıflatabilmektedir. Bu nedenle, yeni TiO₂ tabanlı kompozitlerin, saf TiO₂ ajanların bu olumsuz davranışlarını azaltmak için geliştirilmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra, kristallenme formları ve tane şekilleri de büyük ölçüde TiO₂' in UV koruyucu performansını etkilemektedir. Işığın saçılma teorisine göre, genellikle nanopartiküllerin yüksek kırılma indisine sahip olması (2,708), yansıma ve ışığın saçılmasını geliştirmektedir. Rutile TiO₂ yüksek kırılma indisine sahiptir ve TiO₂' in diğer tip kristal formlarından daha iyi ışığı saçma ve yansıtma özelliği gösterir ki (L. Wang vd., 2019; A. P. Popov vd., 2005), rutile TiO₂ etkin bir inorganik UV koruyucu malzeme olabilir (Mcneil& French, 2000). Tane geometrisi açısından, TiO₂ nanoçubukların farklı en-boy oranları da farklı ışık yansıması ve saçılması gibi özellikler gösterebilir (Lademann vd., 2005). Literatür çalışmaları göz önüne alınacak olursa, iç minerallere yükleme/katkı yapılması nano boyutlu TiO₂' in kristal yapısı ve partikül boyutunu kontrol etmek için etkin bir metottur (Dong vd., 2019) ve geleneksel UV koruyucu ajanlar olarak TiO₂ mineral kompozitin potansiyel uygulamasını göstermektedir (J. Zhang vd., 2021). Titanyum ince filmler püskürtme, lazer ablasyonu, iyon aşılama, epitaksiyel (Kao vd., 2011), sol-jel (Lai vd., 2015), MOCVD (Méndez-Lozano vd., 2020), vakum depolama (Lai vd., 2015), polimerizasyon (Zhao vd., 2011) gibi metotlar ile üretilmişlerdir.

Bu çalışmada, cam lameller üzerine 500 °C'de tavllanmış TiO ince filmler çözelti derişimine bağlı olarak üretilmiştir. Yapısal özellikleri XRD ile, yüzey morfolojileri FESEM ile ve bileşimleri EDX ile belirlenmiştir. Bu ince filmler için film kalınlıklarından yararlanarak derişime bağlı elektriksel öz direnç değışimleri hesaplanmıştır. UV-vis ölçümleri ile optik sabitler ve enerji bant aralığı değeri elde edilmiştir.

2. Deneysel Yöntem

10 ml Titanyum (IV) Isopropoxide, 30 ml IPA, 1 ml asetik asit (0,8 Molar, A1) olacak şekilde 1. behere; 10 ml Titanyum (IV) Isopropoxide, 250 ml IPA, 1 ml asetik asit (1,25x10⁻² Molar, A2) olacak şekilde 2. behere ve 10 ml Titanyum (IV) Isopropoxide, 1250 ml IPA, 1 ml asetik asit (2,5x10⁻³ Molar, A3) olacak şekilde 3. behere farklı derişimli çözeltiler hazırlanmıştır. 50 mm x 50 mm x 1 mm boyutlarında lameller önce deterjanlı saf su ile yıkanmış ardından deiyonize su ile durulanmış ve etüvde kurumaya bırakıldıktan sonra kullanıma hazır hale gelmiştir. Temizlenen lameller 2' şer kez hazırlanan çözeltilere 5 saniye kadar daldırılmıştır.

Çıkarılan lameller etüv de 70 °C' de 10 dakika kurutulmuştur. Tavlama fırınında 500 °C' de tavllanmış ve fırın içinde soğutulmaya bırakılmıştır ve gözle görülür şekilde lameller üzerinde kalın bir tabaka olduğu gözlemlenmiştir. TiO₂ ince filmlerin üretimi için dip-coating metodu Şekil 1' de verilmiştir.



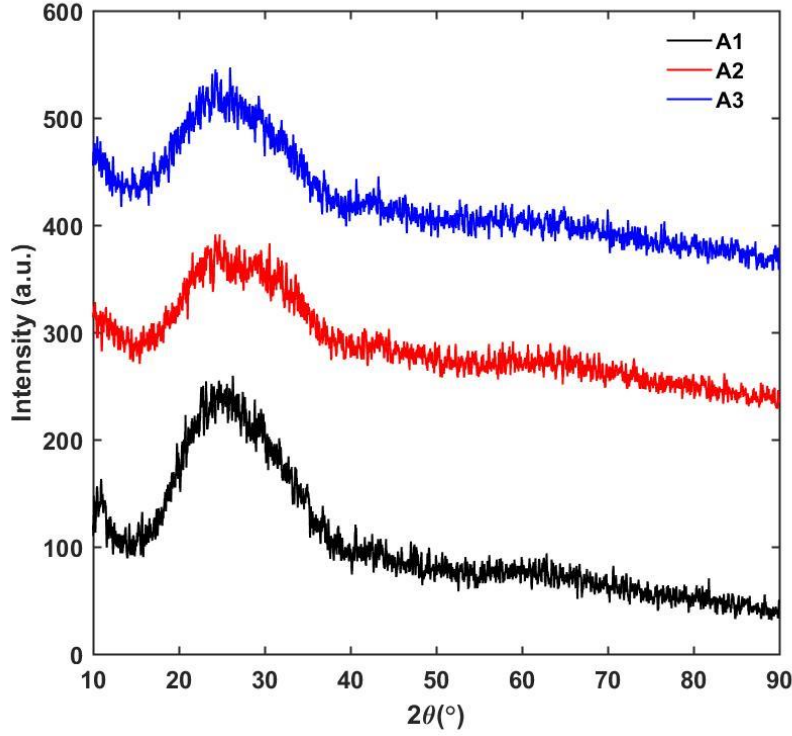
Şekil 1. TiO₂ İnce Filmlerin Üretimi İçin Dip-Coating Metodu.

X-ışını kırınım desenleri (XRD), 10°<2θ<90° aralığında bir CuKα₁ radyasyon kaynaklı XRD kırınım cihazı (Rigaku model, λ = 1.5406 Å) ile 3° /dk. hızında 0.02°' lik bir step ile ölçülmüştür. Numunelerin iki boyutlu (2D) yüzey morfolojileri FESEM (Carl Zeiss Ultra Plus Gemini FESEM) ile incelenmiş; bileşim analizleri ise EDX ile yapılmıştır. Derişime bağlı elektriksel direnç performansları ise Keithley 2400 Sourcemeter ve 2100/220 Keithley multimeter cihazından oluşan (four point probe) dört nokta tekniği ile I-V ölçümleri alınarak hesaplanmıştır. Optik ölçümler, oda sıcaklığında Hach Lange DR 5000 model UV-VIS spektrofotometre cihazı ile referans ışına kaplanmamış özdeş bir substrat yerleştirilerek alınmıştır. Filmlerin optik spektrumları 250-800 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir. Film kalınlıkları ve yüzey pürüzlülükleri ise ölçüm kuvveti 0,75 mN olan Mitutoyo marka SurfTest model cihaz ile ölçülmüştür.

3. Sonuçlar ve Tartışma

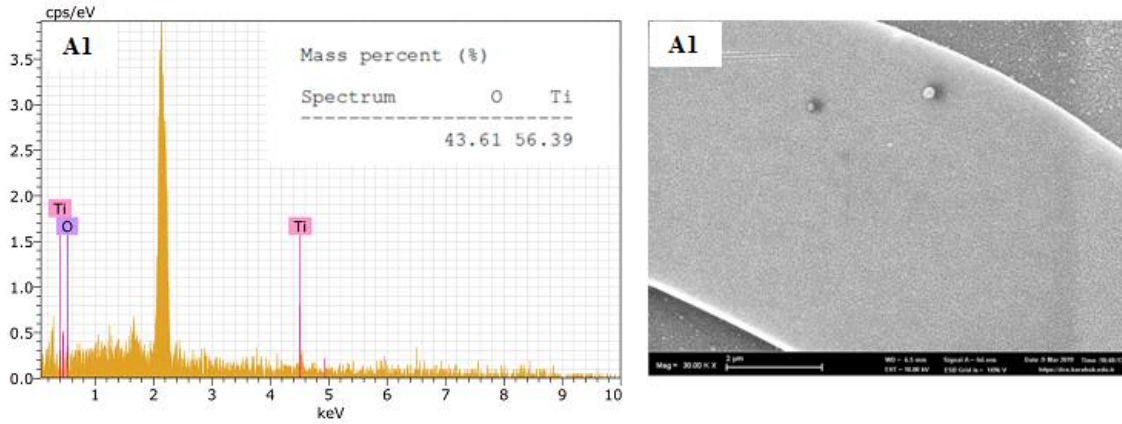
3.1. Yapısal, yüzeysel ve bileşim analizi

TiO ince filmlerin derişime bağlı 2θ=10°- 90°' de elde edilen XRD kırınım pikleri Şekil 2' de verilmiştir. Farklı derişimlerde (A1: 0,8 Molar, A2: 1,25x10⁻² Molar, A3: 2,5x10⁻³ Molar) 2' şer kez daldırma metodu ile üretilen ve 500 °C' de tavlanan TiO₂ ince filmlerin XRD kırınım desenlerinin belirgin bir şekilde amorf yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Her ne kadar amorf yapıya sahip olsalar da 2θ=25,5° de zayıf bir (1 0 1) yönelimli TiO₂ tetragonal yapının anatase fazına işaret etmektedir. Genel olarak amorf yapı oluşmasının nedenlerinden biri ise daldırma sayısının az olması, diğeri ise cam lamellerin amorf yapıya sahip olması ve yüzey gerilimlerinin fazla olması taban malzemeye yapışmayı/tutunmayı engellemektedir.

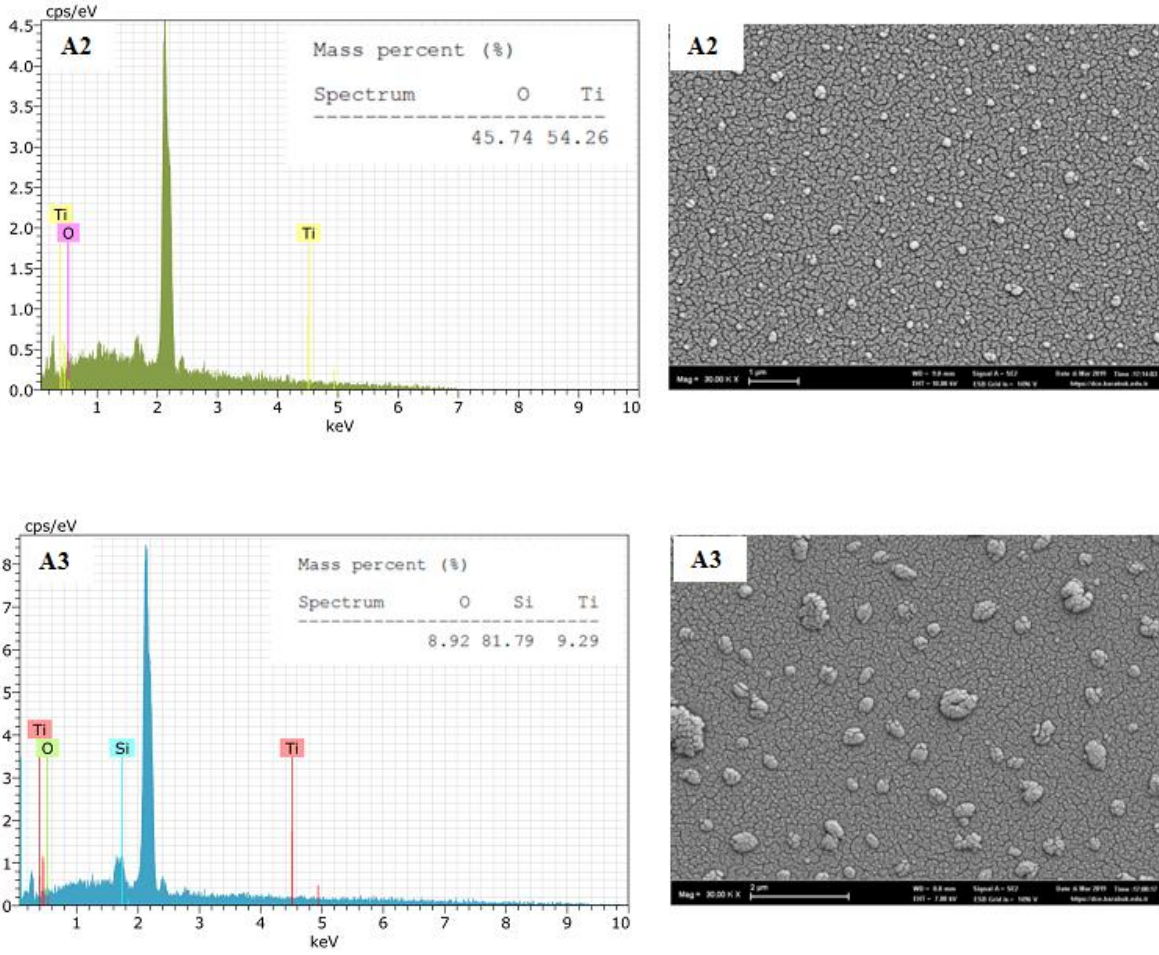


Şekil 2. TiO İnce Filmlerin XRD Kırınım Desenleri.

Farklı derişimlerde (A1: 0,8 Molar, A2: $1,25 \times 10^{-2}$ Molar, A3: $2,5 \times 10^{-3}$ Molar) 2' şer kez daldırma metodu ile üretilen ve 500 °C' de tavlanan TiO₂ ince filmlerin FESEM görüntüleri ve EDX sonuçları sırası ile Şekil 3' de gösterilmektedir. Aynı büyütme oranlarında (x30.000) incelenen görüntülerde, genel olarak homojen görünmekle birlikte aralarında boşluklarında olduğu, küresel şekilli, derişimi azalan A3 numunesi için irili ufaklı elips partikül şeklinde oluşum gösterdiği görülmektedir. Bileşim analizine göre (EDX), derişimin A1 numunesinden A3 numunesine doğru azalması ile Ti ve O elementel ağırlıkları da azalmaktadır.

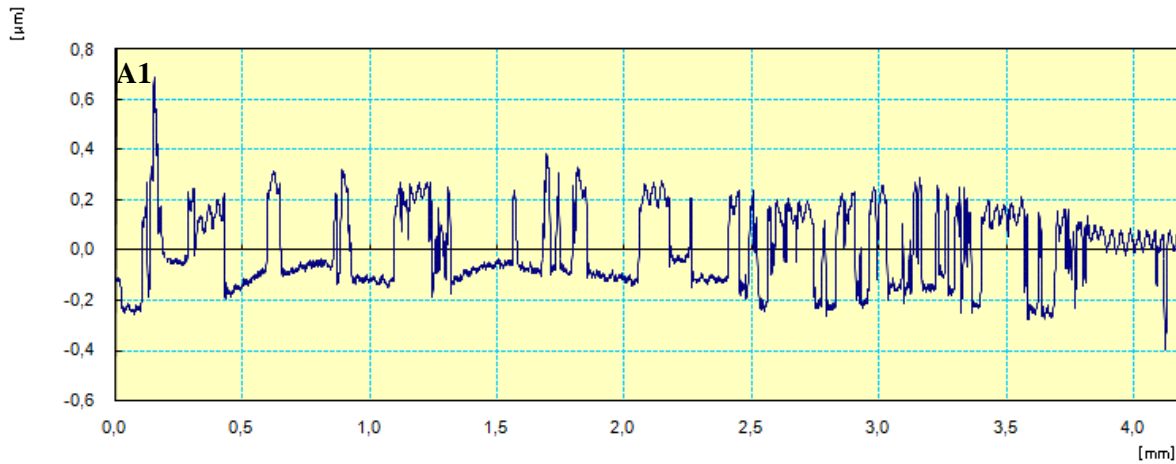


Şekil 3. A1, A2 ve A3 Derişimli TiO İnce Filmlerin FESEM görüntüleri ve EDX analizleri.

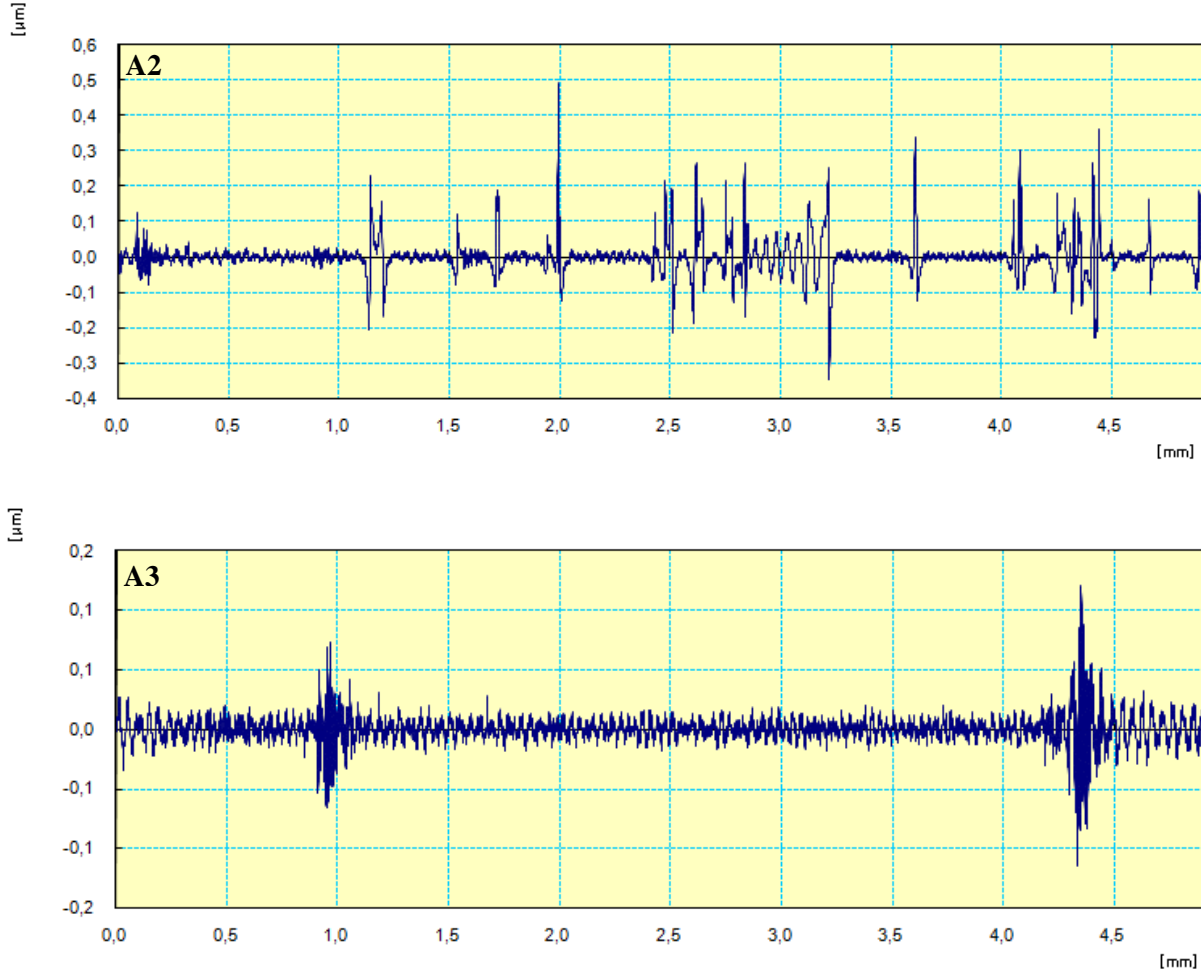


Şekil 3 (devam). A1, A2 ve A3 Derişimli TiO İnce Filmlerin FESEM görüntüleri ve EDX analizleri.

A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlerin yüzey pürüzlülük ve kalınlık analiz sonuçları Şekil 4’ de verilmiştir. Dalgaların pozitif yönde tepe noktalarının ortalaması yüzey pürüzlülüğünü, pozitif ve negatif yönde toplamlarının karekök ortalamasının kare kökü ise film kalınlıklarını vermektedir. Buna göre A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlerin yüzey pürüzlülük ve değerleri sırası ile 0,149 μm , 0,049 μm ve 0,012 μm ; kalınlıkları ise 0,961 μm , 0,814 μm ve 0,227 μm olarak elde edilmiştir. Buna göre derişimin artması ile kalınlıkların ve pürüzlülüğün arttığı görülmektedir.



Şekil 4. A1, A2 ve A3 Derişimli TiO İnce Filmlerin yüzey pürüzlülük ve kalınlık analiz sonuçları.

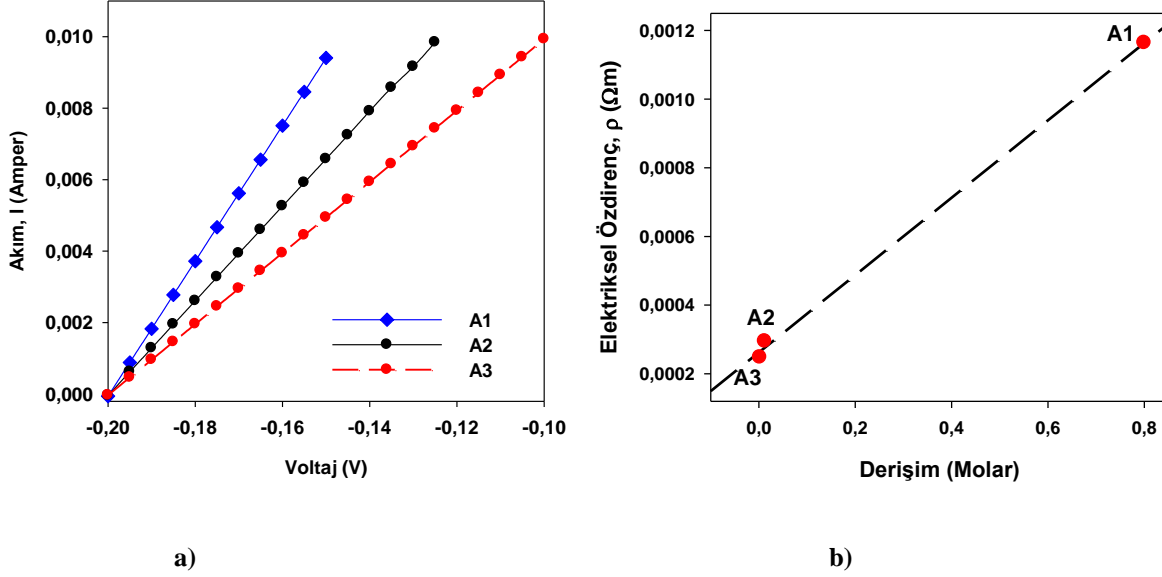


Şekil 4 (devam). A1, A2 ve A3 Derişimli TiO İnce Filmlerin yüzey pürüzlülük ve kalınlık analiz sonuçları.

3.2. Elektriksel Özdirenç Analizi

TiO İnce filmlerin A1, A2 ve A3 derişimlerine bağı akım-voltaj (I-V) ölçümleri Keithley 2400 sourcemeter ve 2100/220 Keithley multimetre cihazlarından oluşan dört nokta tekniğı (four point probe) ile -0,2 ile -0,1 V aralığında alınmıştır. Kullanılan probe' ların yarıçapları 0,5 mm' dir. Probe' ların arasındaki uzaklık 1 mm olacak şekilde ayarlanmıştır ve gümüş pasta ile oluşturulan kontaklara hafifçe dokundurulmuştur. Bütün ölçümler oda sıcaklığında ve karanlık ortamda alınmıştır. TiO ince filmlerin A1, A2 ve A3 derişimlerine bağı elektriksel özdirenç değerleri film kalınlıkları yardımı ile Denklem (1) (Tezel vd., 2019a; Tezel vd., 2019b) kullanılarak hesaplanmıştır. Burada ρ elektriksel özdirenç (Ωm), I akım (A), V potansiyel fark (Volt), t ise film kalınlıklarını ifade etmektedir. TiO ince filmlerin A1, A2 ve A3 derişimlerine bağı I-V ve ρ -Derişim grafikleri Şekil 5 (a ve b)'de verilmiştir.

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (1)$$



Şekil 5. A1, A2 ve A3 Derişimli TiO İnce Filmlerin a) Akım-Voltaj (I-V), b) Elektriksel Direnç-Derişim (ρ -Derişim) grafiği.

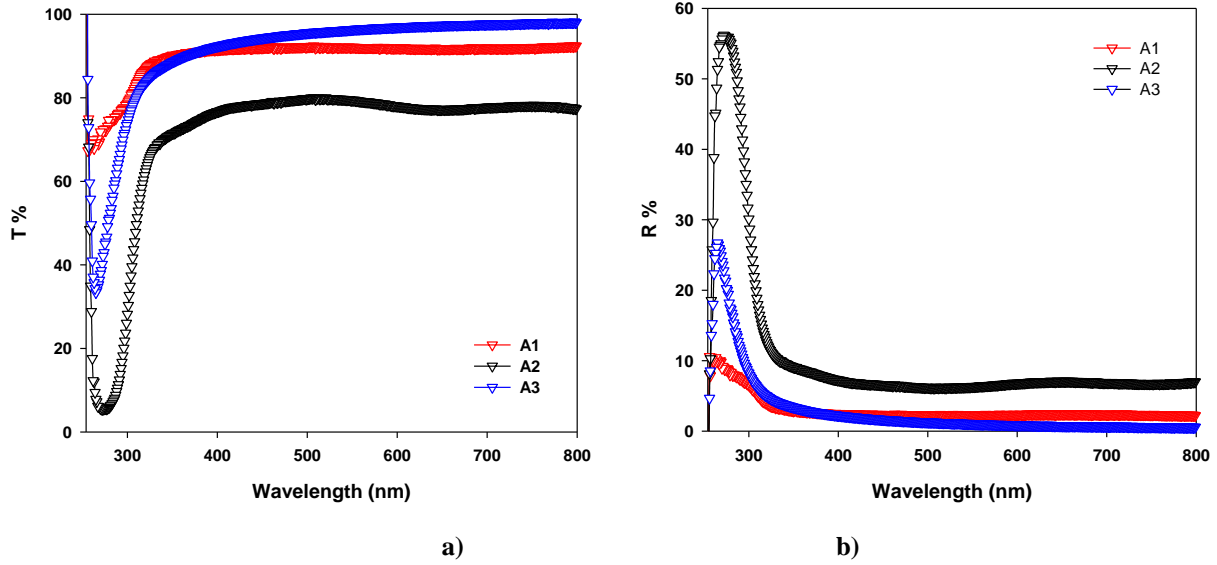
Buna göre TiO ince filmlerin çözeltileri derişimi 0,8 M'dan $2,5 \times 10^{-3}$ M' a azalması ile elektriksel özdirenç değerlerinin de azaldığı görülmektedir. Derişimin artması ile ρ değerlerinin artması, ısıl işlemlerle Ti bakımından zengin tabakalardaki O miktarındaki artışa bağlanabilir. Bununla birlikte, özdirençin artması sadece Ti bakımından zengin tabakalardan değil, aynı zamanda O bakımından zengin olanlardan gelen toplam Ti miktarı ile bağlantılı olduğu gösterilmiştir (Cacucci vd., 2014). Oksit alt tabakalardaki özel iletkenlikten dolayı bu filmler metal benzeri tipik bir davranış göstermektedir. EDX analizlerine göre Ti ve O elementel oranların ve film kalınlıklarının artması sonucunda elektron-elektron veya elektron-kusur (O) saçılmaları nedeniyle elektronların alacakları serbest yolun kısalması, yüzey pürüzlülük oranının fazla olması gibi nedenler metallerde olduğu gibi tipik bir şekilde özdirenç değerini de artırmaktadır. Gaucci ve arkadaşları TiO₂/TiO/Ti tabakalı yapısını DC Magnetron Sputtering metodu ile üretmişlerdir ve 320, 325 ve 330 nm kalınlıklı bu filmler için 200 °C sıcaklıkta elektriksel özdirenç değerlerini sırası ile $1,85 \times 10^{-6}$, $1,21 \times 10^{-6}$ ve $1,34 \times 10^{-6}$ Ωm olarak bulmuşlardır. Başka bir çalışmada ise oksijence zengin amorf ve rutile faz içeren TiO₂ için 300 K' den 500 K' e kadar elektriksel özdirenç değerlerinin sırası ile $5,76 \times 10^{-7}$ den $1,22 \times 10^{-5}$ Ωm' ye artmış olduğunu gözlemlemişlerdir (Cacucci vd., 2013, 2014). Bu çalışmada derişime bağlı olarak üretilen TiO ince filmlerin elektriksel özdirenç değerleri literatürde elde edilen değerlerden daha yüksektir. Bunun nedeni ise üretim metodu, film kalınlığı ve ölçüm sıcaklığıdır.

3.3. Optik Özellikler

UV-VIS spektrofotometre yardımı ile 250-800 nm dalgaboyu aralığında oda sıcaklığında ölçülen absorbans (A) ve yansımaya (R) değerleri kullanılarak geçirgenlik (T) değerleri Denklem (2) yardımı ile hesaplanabilmektedir (Tezel vd., 2019a, 2019b). Buna göre A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlerin %T ve %R grafikleri Şekil 6 (a ve b)' de verilmiştir.

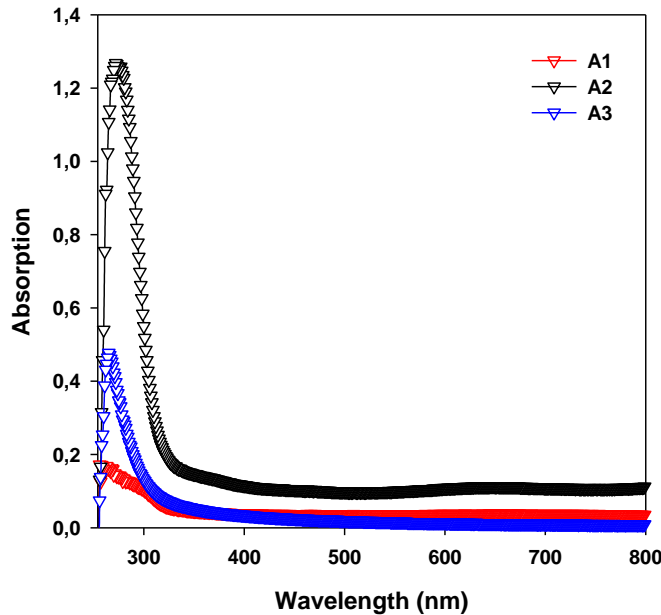
$$T = (1 - R)^2 e^{-A} \quad (2)$$

TiO kaplamaların yansıtma özelliği fazla olduğu için UV koruyucu materyaller olarak üretildiğini giriş kısmında belirtmiştik. % T grafiğine göre yaklaşık 250 ile 330 nm arası dalga boylarında (UV bölgede), derişime bağlı olarak üretilen TiO ince filmlerin geçirgenlikleri azalmakta ve yansımaya değerleri artmaktadır. 400-700 nm arası görünür bölgede ise T geçirgenlik artarken, R yansımaya da azalıp, dalga boyunun artması ile sabit değerlere ulaşmaktadır. Maksimum yansımaya olduğu UV bölgede ışınların yansıtması ve göze iletilmesinin azalması hususunda fayda sağlamaktadır. UV-C bölgede bu tür yansıtıcı malzemeler ile üretilen ledler sayesinde virüsler ve mikroplar istenilen bölgelerden arındırılabilir (Keçebaş & Şendur, 2018). Özellikle belli dalga boylarında ışık geçirgenliğinin yüksek olması optik camların kaplamasında TiO₂ kaplamanın tercih edilmesine neden oluyor. Görünür ışığın optik camlardan geçişinin yüksek olması yani çok fazla yansımaması ve soğurulmaması istenen bir özelliktir.



Şekil 6. A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlere ait a) Geçirgenlik (%T) ve b) Yansıma (%R) değerlerinin dalga boyuna göre değişimi.

Elektronik soğurma spektrumunun ölçümü nanomalzemelerin optik özelliklerini ve uygulamalarını anlamak için çok önemlidir. A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlerin absorpsiyon grafiği Şekil 7’ de görölmektedir. 260 nm civarında σ ve π orbitallerindeki elektronlar radyasyon absorbladığında, üst enerji seviyesi anti-bağ moleküler orbitallerine geçer (yani σ - σ^* ve π - π^*). Bağ yapamayan elektronlar (n) ise her iki bağın anti orbitallerine geçebilmektedir. Bu geçişlerin en belirginini 200 nm ile 700 nm arasında daha az enerjili ışınlar ile π - π^* ve n - π^* geçişleridir. π - π^* geçişlerin en önemli özelliği, çözelti içinde çözücünün polarlığı artıyorsa absorpsiyon piki de daha uzun dalga boyuna kaymasıdır (batokromik kayma veya kırmızıya kayma). n - π^* en önemli özelliği ise çözücünün polaritesinin artması ile kısa dalga boyuna doğru kaymasıdır (hipsokrom kayma; maviye kayma) (<https://acikders.ankara.edu.tr>). Buradaki absorpsiyon piki de 340 nm’ ye kadar yayılmıştır. Bu filmler mavi-yeşil bölgenin her iki tarafındaki ışığı emer, güneş pili tabakaları ve foto iletkenler olarak kullanılabilirler.

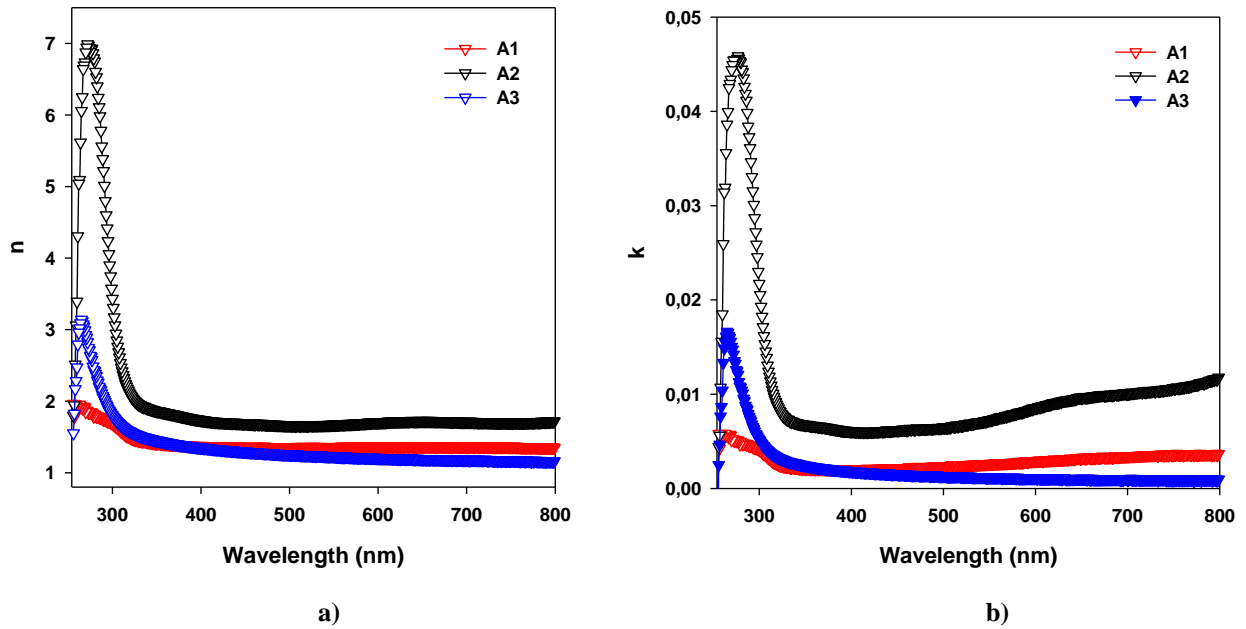


Şekil 7. A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlere ait Absorbans değerlerinin dalga boyuna göre değişimi.

Foton enerjisine bağlı olan optik dispersiyon sabitler, bağlanma-elektron geçişinin baskın olduğu bant aralığındaki yapıyı tanımlar. Malzeme yapısındaki bölgesel alan ve iyonların elektronik kutupluluğu ile ilgili olan kırılma indisi (n) ve sönümlenme katsayısı (k) film kalınlığından etkilenmektedir. Yansıma ve sönümlenme katsayılarının Denklem 3' de kullanılması ile kırılma indisi, dalga boyu ve absorptans değerlerinin Denklem 4' de kullanılması ile de sönümlenme katsayısı hesaplanmaktadır (Tezel vd., 2019a, 2019b). A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmleri için (n) kırılma indisi ve (k) sönümlenme katsayısı eğrileri sırası ile Şekil 8 (a-b)' de verilmiştir.

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (3)$$

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4)$$



Şekil 8. A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlere ait a) Kırılma indisi (n) ve b) Sönümlenme katsayısı (k) değerlerinin dalga boyuna göre değişimi.

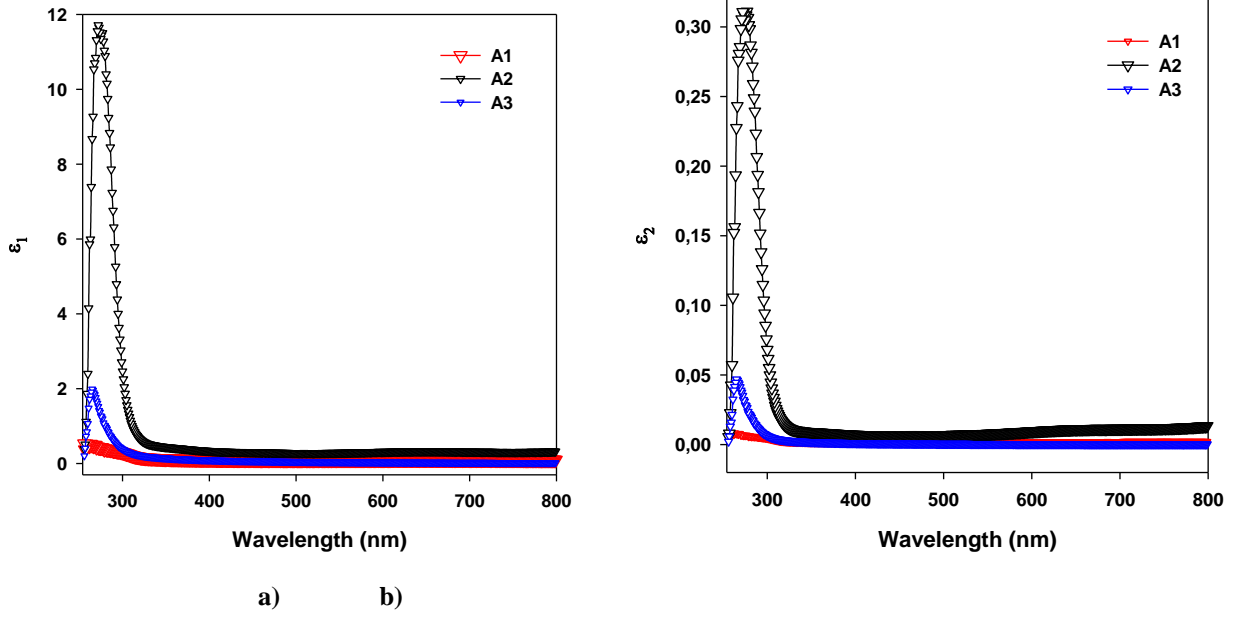
İnce filmlerin dielektrik sabitleri, kırılma indisi (n) ve sönümlenme katsayısı (k)' ya bağlı olarak reel ve sanal kısımdan oluşmaktadır (Tezel vd., 2019a, 2019b) ve Denklem (5-7) ile ifade edilmektedir.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (5)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (6)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (7)$$

Burada ε_1 ve ε_2 sırası ile reel ve sanal (imaginary) dielektrik sabitlerini göstermektedir ve A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlerin reel ve sanal dielektrik sabitlerinin dalga boyuna göre değişimi sırası ile Şekil 9 (a-b)' de gösterilmektedir. Düşük dalga boylarında bütün filmler için bir artış gözlenirken, dalga boyunun artması ile azalma dikkat çekmektedir.

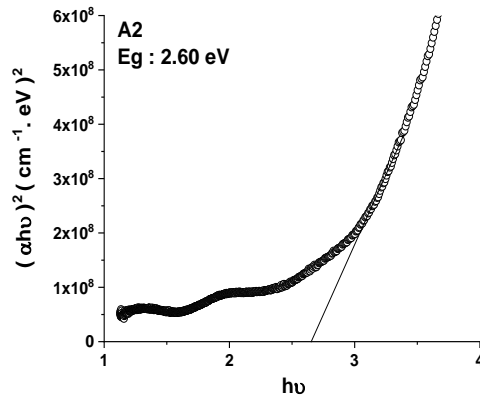
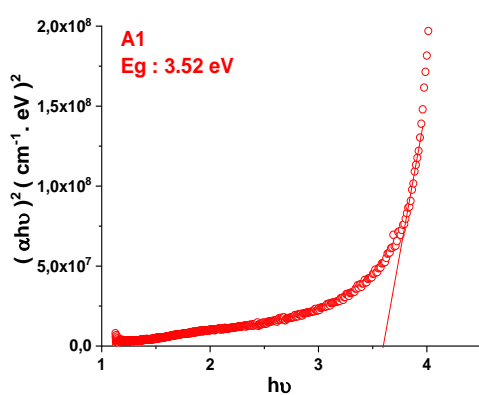


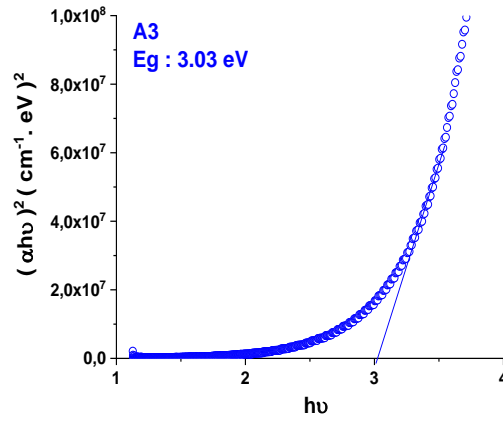
Şekil 9. A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlerin dalga boyuna göre **a)** Reel dielektrik sabitlerinin (ϵ_1) **b)** Sanal dielektrik sabitlerinin (ϵ_2) dalga boyuna göre değişim grafiği.

A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmlerin absorpsiyon katsayısı kullanılarak E_{gap} değeri hesaplanmıştır. Absorpsiyon safsızlık durumu, oksijen boşlukları, mikro-gerilme, parçacık büyüklüğü, film kalınlığı vb. gibi değişen faktörlere bağlı olup, E_{gap} değeri de buna bağlı olarak değişmektedir ve Denklem (8)' den hesaplanmaktadır (Y. Wang vd., 2015; Xu vd., 2018; Y. Zhang vd., 2012).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (8)$$

Burada absorpsiyon katsayısı α , foton enerjisi $h\nu$, numunenin absorbans değeri A, $n=1/2$ ve 2 değeri sırası ile n direkt ve indirekt geçişler içindir (Tauc, 1974). A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmler için Tauc-Plot grafiği, $(\alpha h\nu)^2$ ' nin $(h\nu)$ ' ye göre değişimi, Şekil 10' da verilmiştir. Şekle göre keskin çizgilerin $\alpha = 0$ ' da enerji eksenini kestiği nokta, E_{gap} değerini verir. Buna göre A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmler için E_g değerleri sırasıyla $E_g = 3,52$ eV; 2,60 eV ve 3,03 eV olarak hesaplanmıştır. Nano boyuttaki değişim optik özellikleri önemli ölçüde etkilemektedir. Nedeni ise düşük boyutlarda kuantum sınırlama etkisi, enerji bant aralığı alt seviyelerini oluşturup yarılmalara sebebiyet verir ve enerji bant aralığları değişir. Bu çalışmada A2 numunesinin E_{gap} değeri diğer numunelere göre düşüktür. Bunun nedeni ise EDX analizine göre oksijen miktarının fazla olmasından dolayı bant yapısına bazı enerji seviyelerinin eklenmiş ve oksijen atomu-metal iyonlarının güçlü p-d etkileşiminden dolayı bant aralığının azaldığı düşünölmektedir.





Şekil 10. A1, A2 ve A3 derişimli TiO ince filmler için Tauc-Plot grafiği.

İnce filmlerin optik özellikleri deneysel metot, zaman, substrat çeşidi, üretim sıcaklığı, tavlama prosesleri, çözelti derişimi ve pH değeri, film kalınlıkları, yüzey pürüzlülükleri vb. deneysel şartların değişimine oldukça bağlıdır.

4. Sonuçlar

Bu çalışma, cam lameller üzerine daldırma yöntemi ile çözelti derişimine bağlı olarak üretilen ve 500 °C' de tavlanan TiO ince filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bütün bu filmler için genel olarak amorf bir yapı elde edilmiştir. $2\theta=25,5^\circ$ (1 0 1) kırınım pikindeki yayılma anatase fazını işaret etmektedir. Aynı büyütme faktörlü FESEM görüntüleri incelendiğinde küçük taneli küresel yapılar derişimin artması ile elipse doğru bir şekillenme göstermiştir. Yine derişimin artması ile yüzey pürüzlülüğü ve film kalınlıkları artmıştır. Buna bağlı oksit alt tabakalardaki özel iletkenlikten dolayı metal benzeri tipik bir özellik göstermiş ve elektriksel özdirenci metallerde olduğu gibi artmıştır. Absorpsiyon safsızlık durumu, oksijen boşlukları, mikro-gerilme, parçacık büyüklüğü, film kalınlığı vb. gibi değişen faktörlere bağlı olup, E_{gap} değeri de buna bağlı olarak değişmektedir. Düşük boyutlarda kuantum sınırlama etkisi, enerji bant aralığı alt seviyelerini oluşturup yarılmalara sebebiyet verir ve enerji bant aralıkları değişir. A2 numunesi için oksijen miktarının fazla olmasından dolayı bant yapısına bazı enerji seviyelerinin eklenmiş ve oksijen atomu-metal iyonlarının güçlü p-d etkileşiminden dolayı bant aralığının azaldığı görülmektedir. Aborpsiyon piki de 340 nm' ye kadar yayılmıştır. Bu filmler mavi-yeşil bölgenin her iki tarafındaki ışığı emer, güneş pili tabakaları ve foto iletkenler olarak kullanılabilirler.

Referanslar

- Cacucci, A., Tsiaoussis, I., Potin, V., Imhoff, L., Martin, N., & Nyberg, T. (2013). The interdependence of structural and electrical properties in TiO₂/TiO/Ti periodic multilayers, *Acta Materialia*, 61 (11), 4215-4225. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.047>
- Cacucci, A., Heintz, O., Tsiaoussis, I., Avril, L., Potin, V., Imhoff, L., & Martin, N. (2014). Flash annealing influence on structural and electrical properties of TiO₂/TiO/Ti periodic multilayers. *Thin Solid Films*, 553, 47-51. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.053>
- Cao, T., Xu, K., Chen, G., & Guo, C. Y. (2013). Poly (ethylene terephthalate) nanocomposites with a strong UV-shielding function using UV-absorber intercalated layered double hydroxides. *Rsc Advances*, 3(18), 6282-6285. <https://doi.org/10.1039/C3RA23321A>
- Chen, Z., Zhong, W., Liang, Z., Li, W., Li, W., He, G., Wang, Y., Xie, Y., & He, Q. (2014). Photocatalytic activity enhancement of anatase TiO₂ by using TiO. *J. Nanomater.*, Article ID 298619, 9 pages. <https://doi.org/10.1155/2014/298619>
- Comini, E., Sberveglieri, G., Ferroni, M., Guidi, V., & Martinelli, G. (2000). NO₂ monitoring with a novel p-type material: TiO. *Sensors Actuators B Chem.*, 68 (1-3), 175-183. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00424-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00424-X)
- de Wild, M., Zimmermann, S., Rüegg, J., Schumacher, R., Fleischmann, T., Ghayor, C., & Weber, F. E. (2016). Influence of microarchitecture on osteoconduction and mechanics of porous titanium scaffolds generated by selective laser melting. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 3(3), 142-151. <https://doi.org/10.1089/3dp.2016.0004>

Dong, Z., Ling, M., Jiang, Y., Han, M., Ren, G., Zhang, J., Ren, X., Li, F., & Xue, B. (2019). Preparation and properties of TiO₂/illite composites synthesized at different hydrothermal pH values. *Chemical Physics*, 525, 110394. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110394>

Fan, X., Feng, B., Di, Y., Lu, X., Duan, K., Wang, J., & Weng, J. (2012). Preparation of bioactive TiO film on porous titanium by micro-arc oxidation. *Applied surface science*, 258(19), 7584-7588. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.093>

Fan, J., Fàbrega, C., Zamani, R. R., Hao, Y., Parra, A., Andreu, T., Arbiol, J., Boschloo, G., Hagfeldt, A., Morante, J. R., & Cabot, A. (2013). Enhanced photovoltaic performance of nanowire dye-sensitized solar cells based on coaxial TiO₂@TiO heterostructures with a cobalt(II/III) redox electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (20), 9872-9877, doi.org/10.1021/am402344d

Ganesh, V., Alizadeh, M., Shuhaimi, A., Adreen, A., Pandikumar, A., Jayakumar, M., Huang, N. M., Ramesh, R., Baskar, K., & Rahman, S. A. (2017). Correlation between indium content in monolithic InGaN/GaN multi quantum well structures on photoelectrochemical activity for water splitting. *J Alloy Compd*, 706, 629-636. doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.231

Grigorov, K. G., Grigorov, G. I., Drajeva, L., Bouchier, D., Sporken, R., & Caudano, R. (1998). Synthesis and characterization of conductive titanium monoxide films. Diffusion of silicon in titanium monoxide films. *Vacuum*, 51 (2), 153-155. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(98\)00149-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00149-3)

<https://acikders.ankara.edu.tr> (27.05.2022)

Kao, C. H., Yeh, S. W., Huang, H. L., Gan, D., & Shen, P. (2011). Study of the TiO to anatase transformation by thermal oxidation of Ti film in air. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), 5648-5656. doi.org/10.1021/jp109082g

Keçebaş, M. A., & Şendur, K. (2018). Enhancing the spectral reflectance of refractory metals by multilayer optical thin-film coatings. *JOSA B*, 35(8), 1845-1853. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.35.001845>

Lademann, J., Schanzer, S., Jacobi, U., Schaefer, H., Pflücker, F., Driller, H., Beck, J., Meinke, M., Roggan, A., & Sterry, W. (2005). Synergy effects between organic and inorganic UV filters in sunscreens. *Journal of Biomedical Optics*, 10(1), 014008. <https://doi.org/10.1117/1.1854112>

Lai, C. L., Huang, H. L., Shen, J. H., Wang, K. K., & Gan, D. (2015). The formation of anatase TiO₂ from TiO nanocrystals in sol-gel process. *Ceramics International*, 41(3), 5041-5048. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.072>

Li, Y., Xiong, J., & Hodgson, P. D. (2010). Effects of structural property and surface modification of Ti₆Ta₄Sn scaffolds on the response of SaOS₂ cells for bone tissue engineering. *Journal of alloys and compounds*, 494 (1-2), 323-329. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.026>

Li, X., Wang, L., Pei, Y., & Jiang, J. (2014). Layer-by-layer assembled TiO₂ films with high ultraviolet light-shielding property. *Thin solid films*, 571(Part 1), 127-133. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.047>

McNeil, L. E., & French, R. H. (2000). Multiple scattering from rutile TiO₂ particles. *Acta materialia*, 48(18-19), 4571-4576. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00243-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00243-3)

Méndez-Lozano, N., Apátiga-Castro, M., Manzano-Ramírez, A., Rivera-Muñoz, E. M., Velázquez-Castillo, R., Alberto-González, C., & Zamora-Antuñano, (2020). Morphological study of TiO₂ thin films doped with cobalt by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Results in Physics*, 16, 102891. doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102891

Meng, X., Zhang, Z., Luo, N., Cao, S., & Yang, M. (2011). Transparent poly (methyl methacrylate)/TiO₂ nanocomposites for UV-shielding applications. *Polymer Science Series A*, 53(10), 977-983. doi.org/10.1134/S0965545X11100099

Nguyen, T. T. N., Chen, Y. H., & He, J. L. (2014). Preparation of inkjet-printed titanium monoxide as p-type absorber layer for photovoltaic purposes. *Thin Solid Films*, 572, 8-14, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.054>

Okinaka, N., & Akiyama, T. (2006). Latent property of defect-controlled metal oxide: nonstoichiometric titanium oxides as prospective material for high-temperature thermoelectric conversion. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 (9R), 7009-7010. doi.org/10.1143/JJAP.45.7009

Ou, C., Hou, J., Wei, T. R., Jiang, B., Jiao, S., Li, J. F., & Zhu, H. (2015). High thermoelectric performance of all-oxide heterostructures with carrier double-barrier filtering effect. *NPG Asia Materials*, 7(5), e182-e182. doi:10.1038/am.2015.36

Popov, A. P., Priezhev, A. V., Lademann, J., & Myllylä, R. (2005). TiO₂ nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(15), 2564. https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/15/006

Popov, I. S., Enyashin, A. N., & Rempel, A. A. (2018). Size dependent content of structural vacancies within TiO nanoparticles: Quantum-chemical DFTB study. *Superlattices and Microstructures*, 113, 459-465. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.11.031

Sakatani, Y., Grosso, D., Nicole, L., Boissière, C., Soler-Illia, G. J. de A. A. and Sanchez, C. (2006). Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO₂ films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility. *J Mater Chem*, 16, 77-82. doi: 10.1039/B512824M

Scierka, S., Drzal, P. L., Forster, A. L., & Svetlik, S. (2005). Nanomechanical properties of UV degraded TiO₂/epoxy nanocomposites. *MRS Online Proceedings Library*, 841(1), Article number: R5.10 (2004). https://doi.org/10.1557/PROC-841-R5.10

Shi, W., Lin, Y., Zhang, S., Tian, R., Liang, R., Wei, M., Evans, D. G., & Duan, X. (2013). Study on UV-shielding mechanism of layered double hydroxide materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(41), 18217-18222. https://doi.org/10.1039/C3CP52819G

Tauc, J. (1974). Optical Properties of Amorphous Semiconductors. In: Tauc, J. (eds) *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7_4

Tezel, N. S., Tezel, F. M., & Kariper, İ. A. (2019). Surface and electro-optical properties of amorphous Sb₂S₃ thin films. *Applied Physics A*, 125(3), 1-16. https://doi.org/10.1007/s00339-019-2475-2

Tezel, N. S., Tezel, F. M., & Kariper, İ. A. (2019). The impact of pH on the structural, surface, electrical and optical properties of nanostructured PbSe thin films. *Materials Research Express*, 6(7), 076422. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1675

Tseng, W. J., & Chao, P. S. (2013). Synthesis and photocatalysis of TiO₂ hollow spheres by a facile template-implantation route. *Ceramics International*, 39 (4), 3779-3787. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.217

Wang, L., Hu, X., & Wang, Z. (2019). Study on the influential factors and whitening mechanism of mineral whiteness. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1), 137-145. doi: 10.18654/1000-0569/2019.01.10

Wang, Y., Mo, Z., Zhang, C., Zhang, P., Guo, R., Gou, Hu, R., & Wei, X. (2015). Morphology-controllable 3D flower-like TiO₂ for UV shielding application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 172-177. doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.013

Wang, Z., Xu, B., Yang, J., Yang, B., Xiong, H., Yang, G., & Wang, F. (2020). Investigation on preparation porous titanium through calciothermic reduction of porous TiO precursors. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 13137-13146. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.052

Wasielewski, R., Mazur, P., Grodzicki, M., & Ciszewski, A. (2015). TiO thin films on GaN(0001). *Phys. Status Solidi B*, 252 (5), 1001-1005, doi.org/10.1002/pssb.201451480

Wen, C. E., Yamada, Y., Nouri, A., & Hodgson, P. (2007). Porous titanium with porosity gradients for biomedical applications. *Materials science forum*, 539-543, 720-725. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.720

Xu, L., Shen, Y., Ding, Y., & Wang, L. (2018). Superhydrophobic and ultraviolet-blocking cotton fabrics based on TiO₂/SiO₂ composite nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(10), 6879-6886. https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15463

- Xue, W., Krishna, B. V., Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (2007). Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium. *Acta Biomater*, 3 (6), 1007-1018. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.05.009>
- Zayat, M., Garcia-Parejo, P., & Levy, D. (2007). Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating. *Chemical Society Reviews*, 36(8), 1270-1281. <https://doi.org/10.1039/B608888K>
- Zhang, J., Ren, X., Li, D., Dong, Z., Wang, J., Ren, L., Xue, B., & Li, F. (2021). Enhanced ultraviolet shielding performances of TiO₂ nanorods in different crystalline structures and illite-loaded composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 608, 125532. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125532>
- Zhang, Y., Li, S., Huang, F., Wang, F., Duan, W., Li, J., Shen, Y., & Xie, A. (2012). Functionalization of cotton fabrics with rutile TiO₂ nanoparticles: Applications for superhydrophobic, UV-shielding and self-cleaning properties. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(3), 413-417. doi.org/10.1134/S0036024412030375
- Zhao, Q., Tan, T., Qi, P., Wang, S., Bian, S., Li, X., An, Y., & Liu, Z. (2011). Preparation and surface encapsulation of hollow TiO nanoparticles for electrophoretic displays. *Applied Surface Science*, 257 (8), 3499-3503. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.056>
- Zhuang, S., Xu, X., Yu, J., Feng, B., Xu, W., & Hu, J. (2014). Transparent SnO₂ QDs-based multifunctional glass for ultraviolet-blocking and enhanced hydrophobicity. *Materials Letters*, 128, 291-294. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.158>