



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Al, Cu katkılı, katkısız TiO₂ ince film biriktirme ve katkılamamanın film özelliklerine etkisi

Al, Cu doped-undoped TiO₂ thin film deposition and the effect of doping on film properties

Yazar(lar) (Author(s)): Mehmet Fatih GÖZÜKIZIL¹, Ali BİRELLİ²

ORCID¹: 0000-0003-1719-959X

ORCID²: 0000-0002-8859-0660

To cite to this article: Gözükızıl M.F. and Birelli A., “Al, Cu Katkılı, Katkısız TiO₂ ince film biriktirme ve katkılamamanın film özelliklerine etkisi”, *Journal of Polytechnic*, 27(3): 1081-1087, (2024).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Gözükızıl M.F. ve Birelli A., “Al, Cu Katkılı, Katkısız TiO₂ ince film biriktirme ve katkılamamanın film özelliklerine etkisi”, *Politeknik Dergisi*, 27(3): 1081-1087, (2024).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1208648

Al, Cu Katkılı, Katkısız TiO₂ İnce Film Biriktirme ve Katkılamanın Film Özelliklerine Etkisi

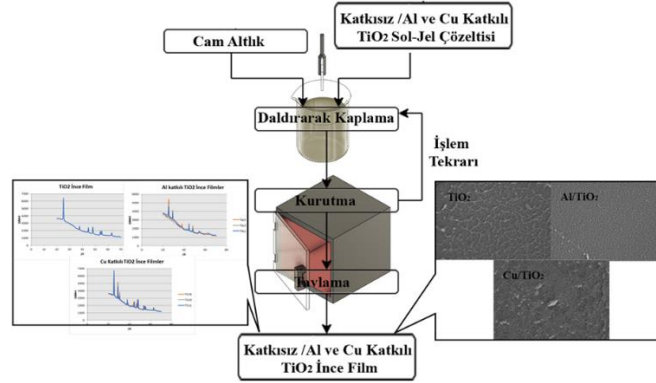
Al, Cu doped-undoped TiO₂ thin film deposition and the effect of doping on film properties

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Optimum parametrelerde daldırılarak kaplama ile cam yüzeylere TiO₂ ince filmlerin biriktirilmesi/ Deposition of TiO₂ thin films on glass surfaces by dip coating at optimum parameters
- ❖ Al ve Cu Katkılamasının TiO₂ ince filmlerin özelliklerine etkisinin karşılaştırılması/Comparison of the effect of Al and Cu Doping on the properties of TiO₂ thin films

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Daldırılarak kaplama tekniği ile cam altlıklar yüzeyine TiO₂ ince filmlerin biriktirilmesi ve katkılama ile değişen özelliklerinin karşılaştırılması olarak gösterimi/ Deposition of TiO₂ thin films on the surface of glass substrates by dip coating technique and comparative demonstration of their changing properties by doping



Şekil. Katkısız Al ve Cu Katkılı TiO₂ İnce Film Üretim Prosedürü / **Figure.** Undoped Al and Cu Doped TiO₂ Thin Film Deposition Procedure

Amaç (Aim)

TiO₂ ince film üretimi ve katkılama ile filmlerin özellikleri geliştirilerek uygulama alanlarının genişletilmesi/ TiO₂ thin film production and expanding the application areas by improving the properties of films with doping.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Sol-gel daldırılarak kaplama yöntemi ile katkısız ve Al ve Cu katkılı filmlerin biriktirilmesi ve yapısal, yüzeyel ve optik özelliklerin karşılaştırılması olarak incelenmesi / Deposition of undoped-Al and Cu doped films by sol-gel dip coating method and comparative investigation of structural, surface and optical properties.

Özgünlük (Originality)

Katkılama ile TiO₂ ince filmlerin yarı iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesi/Improvement of semiconducting properties of TiO₂ thin films by doping

Bulgular (Findings)

Al katkılama ile katmalardaki tanecik boyutu küçüldüğü yasak enerji aralığı arttığı, Cu katkılamada ise tanecik boyutunun büyüdüğü yasak enerji aralığının azaldığı tespit edildi. /It was determined that with Al doping, the grain size in the doping decreased and the band gap increased, and in Cu doping, the grain size increased and the band gap decreased..

Sonuç (Conclusion)

Yüzeyde homojen filmler üretildi. Katkılama ile TiO₂ ince filmlerin fiziksel özellikleri geliştirildi. /Homogeneous films were produced on the surface ,Improved physical properties of TiO₂ thin films by doping

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar (lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Al, Cu Katkılı, Katkısız TiO₂ İnce Film Biriktirme ve Katkılamanın Film Özelliklerine Etkisi

Araştırma Makalesi / Research Article

Mehmet Fatih GÖZÜKIZIL^{1*}, Ali BIRELLİ²

¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Söğüt Meslek Yüksekokulu, Tasarım Bölümü, Bilecik, Türkiye

²Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik, Türkiye

(Geliş/Received: 23.11.2022 ; Kabul/Accepted : 02.03.2023 ; Erken Görünüm/Early View : 02.04.2023)

ÖZ

Bu çalışma kapsamında öncelikle katkısız TiO₂ filmler daldırarak kaplama yöntemi ile üretildi. Optimum katkılı ve katkısız ince film biriktirme parametreleri yapılan ön denemeler ve daha önceki çalışmalar derlenerek; daldırma tekrar sayısı 8 kat, daldırma süresi 90sn, süreç arası kuruma sıcaklığı 110 °C, süresi 150 sn, tavlama sıcaklığı 500 °C ve süresi 2 saat olarak belirlendi. Daha sonra farklı fiziksel özelliklere sahip Al ve Cu metalleri ile katkılanarak, katkılamanın TiO₂ ince filmlerin yüzeyel, yapısal ve optik özellikler üzerine etkileri incelendi. Katkılama oranları değiştirilerek (%1, %3, %5) katkılama ile TiO₂ ince filmlerin fiziksel özelliklerindeki değişimler belirlendi. SEM görüntüleri incelendiğinde; cam altlıklar yüzeylerine TiO₂ ince filmler homojen olarak biriktirildiği ve Al katkılamasının TiO₂ film katmanlarındaki tanecik boyutunu küçülttüğü, Cu katkılamasının ise tanecik boyutunu büyüttüğü tespit edildi. XRD analiz spektrumu verileri ile hesaplamalar sonucunda tanecik boyutundaki değişimlerin SEM görüntülerine uyumlu olduğu görüldü. Katkısız TiO₂ ince filmler için Anataz fazında TiO₂'nin bilinen net tepe noktaları, Al ve Cu katkısından kaynaklanan pikler XRD spektrumunda tespit edilerek ince film biriktirme işlemlerinin başarıyla yapıldığı belirlendi. Optik özellikler incelendiğinde yasak enerji aralığı TiO₂ ince film için 3,21eV olarak hesaplandı. Al katkılama ile TiO₂ ince filmlerin yasak enerji aralığının arttığı ve Cu katkılama ile yasak enerji aralığının azaldığı tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: TiO₂ ince film, Sol-Gel daldırarak kaplama, yarıiletken, Al katkılama, Cu katkılama.

Al, Cu Doped-Undoped TiO₂ Thin Film Deposition and The Effect of Doping on Film Properties

ABSTRACT

In this study, undoped TiO₂ films were first produced by dip coating method. Optimum doped and undoped thin film deposition parameters were determined by compiling preliminary trials and previous studies. The number of dipping repetitions was 8 times, the dipping time was 90 seconds, the drying temperature between the processes was 110 °C, the time was 150 seconds, the annealing temperature was 500 °C and the duration was 2 hours. The effects of doping with Al and Cu metals with different physical properties on the surface, structural and optical properties of TiO₂ thin films were investigated. The changes in the physical properties of TiO₂ thin films were determined by increasing the doping ratios (1%, 3%, 5%). When SEM images are examined; it was determined that TiO₂ thin films were deposited homogeneously on the glass substrates and Al doping reduced the particle size in the TiO₂ film layers, while Cu doping increased the particle size. As a result of the calculations with the XRD analysis spectrum data, it was seen that the changes in particle size were compatible with the SEM images. For undoped TiO₂ thin films, the known net peaks of TiO₂ in the Anatase phase, the peaks caused by Al and Cu doping were detected in the XRD spectrum, and it was determined that the thin film was successfully deposited. When the optical properties were examined, the band gap was calculated as 3.21eV for the TiO₂ Thin film. It was determined that the band gap of the TiO₂ thin films increased with Al doping and the band gap decreased with Cu doping.

Key Words: TiO₂ thin film, Sol-Gel dip coating, semiconductor, Al doping, Cu doping.

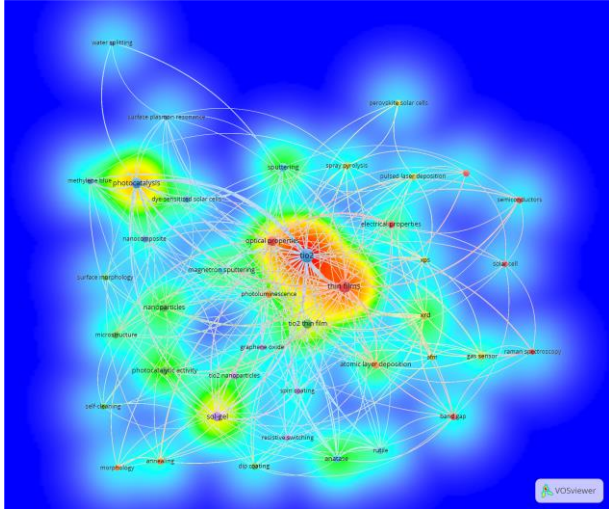
1.GİRİŞ (INTRODUCTION)

Titanyum dioksit (TiO₂), toksik etkisinin olmaması[1], geniş bant aralıkları [2], şeffaflığı[3], kimyasal kararlılığı [4][5], iyi elektrik ve optik özellikleri[6] ile optik ince filmlerde düşük maliyetli [7] kaplama malzemesi olarak kullanılmada tercih edilmektedir. İplik, kumaş gibi esnek ve seramik cam gibi sert malzemelerin yüzeylerine sol-gel[8], daldırarak kaplama[9], kimyasal banyo biriktirme[10][11], fiziksel buhar biriktirme[12] gibi çeşitli metal oksit ince film biriktirme yöntemleri ile TiO₂ ince filmler

kaplanabilmektedir. İleri teknoloji, maliyetli cihaz kullanımı gerektirmemesi, kolay ve tekrarlı uygulanabilirliği gibi özelliklerinin yanı sıra kaplama parametrelerinin değiştirilebilirliği ve sürecin kontrollü olarak yapılabilmesi özellikleri ile daldırarak kaplama yöntemi ince film üretiminde tercih edilmektedir[13][14]. TiO₂ ince filmler güneş hücrelerinin katmanlarında[15][16], optoelektronik uygulamalarda[17], atık su renk gideriminde[18][19][20], nem[21] ve gaz sensörlerinde[22][23][24][25][26] z elektrik ve optik özelliklerin iyileştirilmesi mümkün kılınmaktadır.

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta : fatih.gozukizil@bilecik.edu.tr



Şekil 1. Web of Science ve Scopus veri tabanında yayınlanan yayınların anahtar kelimelere göre bibliyometrik ağ ve yoğunluk haritası (Bibliometric network and density map of publications published in Web of Science and Scopus Database by keywords)

Web of Science ve Scopus veri tabanlarında yazarların anahtar kelimelerine göre “TiO₂” ve “Thin Film” başlığı ile arama yapıldığında, 2012-2021 yıllarındaki çalışmalar süzülendiğinde Web of Science veri tabanında 574, Scopus veri tabanında 1479 adet yayın yapıldığı görülmüştür. Bu yayınların toplamda Web of Science veri tabanında 7718 atıf ve Scopus veri tabanında 12946 atıf aldığı gözlemlenmiştir. Şekil '1 de yazarların yayın için belirledikleri anahtar kelimelere göre dağılımın bibliyometrik ağ ve yoğunluk haritaları gösterilmiştir. VOSviewer programıyla konu kapsamındaki çalışmalarda yapılan analiz sonucunda 3144 anahtar sözcük yayınlarda da sözcük başına 10 kere tekrarlanan 62 farklı kelime saptandı. Bu Anahtar kelimeler baz alınarak aynı anlamdaki ve alakasız olan sözcükler çıkarılıp anahtar sözcük ağ ve yoğunluk haritası oluşturulmuştur. Literatürün genel özeti olarak bu harita baz alınıp incelendiğinde, metal oksit ince film kaplama işlemlerinde Titanyum dioksitin tercih edilen bir malzeme olduğu, sprey püskürtme, püskürtme, magnetron püskürtme, döndürerek ve daldırarak kaplama gibi farklı ince film biriktirme yöntemleri ile çalışılabileceği, farklı yüzeyler üzerine kaplanan TiO₂ ince filmlerin genel olarak yüzey morfolojilerinin, elektriksel ve optik özelliklerinin, fotovoltaik aktivitelerinin incelendiği ve yarı iletken malzeme olarak güneş hücrelerinde, optoelektronik malzemelerde ve gaz sensörlerinde yaygın olarak kullanılabileceği gözlemlenmiştir.

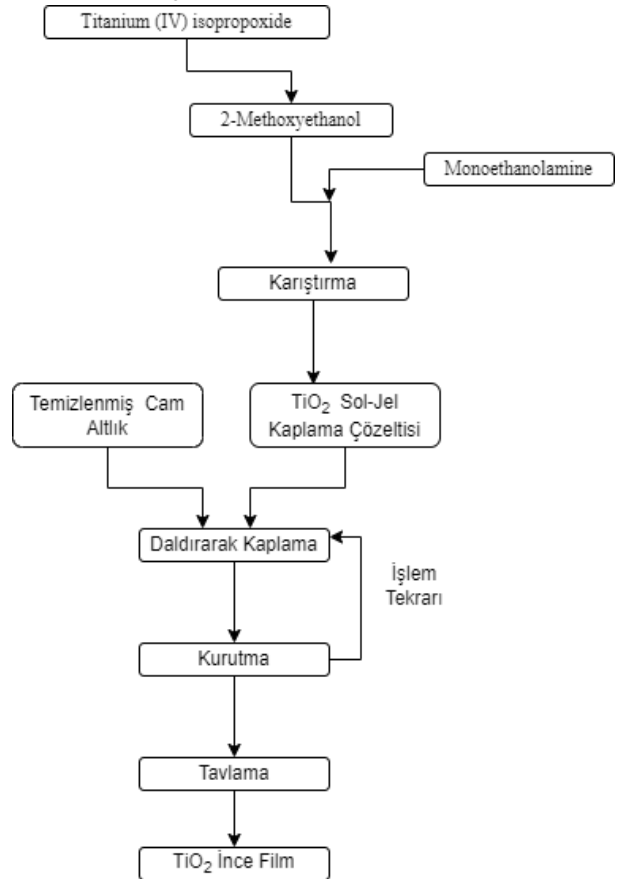
Bu çalışma kapsamında yapılan gözlemler ve literatür incelemeleri sonucunda kaplama yöntemi olarak Sol-jel daldırarak kaplama, kaplanacak yüzey cam tabanlar, kaplama malzemesi olarak TiO₂, katkı malzemesi Al ve Cu seçilmiştir. %1, %3, %5 oranlarında Al, Cu katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmler üretilmiş, katkılamanın TiO₂ yapısında oluşan değişiklikleri yapısal, yüzeyel ve optik olarak incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1. Materyal (Material)

Bu çalışmada katkısız TiO₂ ince film çözeltisi için yaygın olarak kullanılan Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) tercih edildi. Çözücü olarak 2-Methoxyethanol ve stabilizatör olarak Monoethanolamine (MEA) kullanıldı. Başlangıç çözeltisi için 2-Methoxyethanol içerisinde 0.1M, 0.3M ve 0.5M olarak farklı konsantrasyonlarda ayarlanan TTIP çözüldü ve 0.3 µl MEA ilave edildi. Oda koşullarında manyetik karıştırıcı ile 2000 rpm hızında 150 dk süresince karıştırıldı. Hazırlanan Sol-jel çözeltisi 2 gün dinlendirildi.

Şekil 2. TiO₂ İnce Film Kaplama Prosesi (TiO₂ Thin Film Coating Process)



Oda sıcaklığında Alüminyum nitrat nonahidrat tuzu ve copper(II) acetate monohydrate tuzu ayrı ayrı 2-Methoxyethanol içerisine ilave edildi. 2 saat süreyle karıştırıldı ve 0,2 µl MEA stabilizatör olarak eklendi. Al katkılı ve Cu katkılı için 100 ml homojen katkılı çözeltisi hazırlandı. Kaplanacak altlık olarak cam yüzeyler tercih edildi. Belirlenen camlar kurutuldu. Katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmleri cam altlıklar yüzeyine biriktirmek için ince film üretim yöntemlerinden sol-jel daldırarak kaplama yöntemi tercih edildi. Daldırarak kaplama işlem sıralaması Şekil 2’de gösterilmektedir.

2.2. Deneysel Prosedür (Experimental Procedure)

TiO₂ sol-jel başlangıç çözeltisi için, yapılarına ön çalışmalar ve literatürdeki benzer çalışmalar incelenerek [33][34][35], 0,5 M konsantrasyonda hazırlandı. Cam atıklar TiO₂ sol-jel başlangıç çözeltisi içerisine belirlenen hızda daldırıldı. 90 saniye süreyle çözelti içerisine tutuldu. Aynı hız da geri çekildi ve 5 sn süzülmesi için beklendi. Sonrasında 150 saniye sürecince 110 °C de kurutuldu. Daldırma işlem tekrar sayısı 4,8 ve 12 tekrar olarak belirlendi. Daldırma tekrarı 4 iken cam yüzeyinin tamamen ve homojen kaplanmadığı, daldırma tekrarı 12 olduğunda cam yüzeyinde yıgımlar ve tepeler oluştuğu jelleşmenin fazlaştığı gözlemlendi. Bu sebeplerden daldırma tekrar sayısı 8 olarak belirlendi. Daldırılarak biriktirilmesi yapılan TiO₂ ince filmlerin yüzeyde kristalleşmenin sağlanması amacıyla farklı sıcaklıklarda tavlama ön denemler yapıldı. Yapılan ön denemeler ve daha önceki çalışmalar incelendiğinde, katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlerin 500°C'de [36][37][38][39][40] tavlama karar verildi.

TiO₂ ince filmlere Al ve Cu katkılarları için %1, %3 ve %5 olarak katkılama oranları belirlendi. Daldırarak kaplanan katkılı TiO₂ ince filmlerin serilerinin adlandırılması Çizelge 1'de verildi.

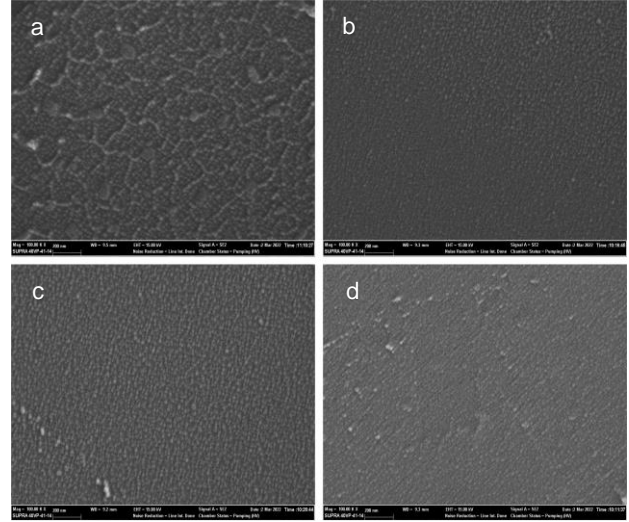
Çizelge 1. Al ve Cu katkılı TiO₂ serilerin adlandırılması (Nomenclature of Al and Cu doped TiO₂ series)

Katkı Malzemesi ve Miktarı	Seri Adı	Daldırma Sayısı	Tavlama Sıcaklığı (°C)
%1 Al	TAL1	8	500 °C
%3 Al	TAL3		
%5 Al	TAL5		
%1 Cu	TCU1	8	500 °C
%3 Cu	TCU3		
%5 Cu	TCU5		

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. TiO₂ Filmlerin Yüzeysel Özellikleri (Morphology of TiO₂ Thin Films)

Katkılı ve katkısız TiO₂ filmlerin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi ZEISS Supra 40VP Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile yapıldı.



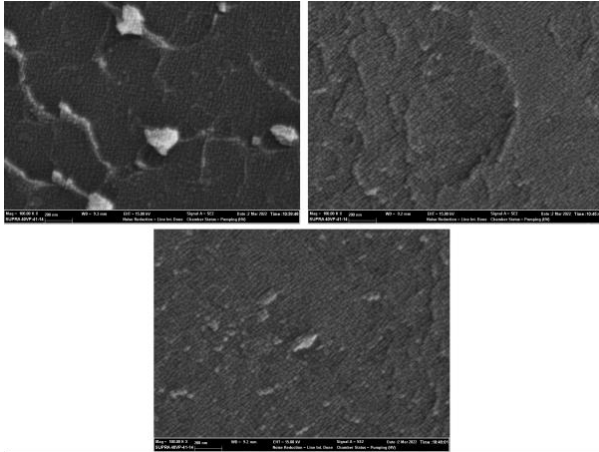
Şekil 3. TiO₂ ve TAL serisi ince filmlerin karşılaştırmalı FESEM görüntüleri (Comparative FESEM images of TiO₂ and TAL series thin films)

Katkısız TiO₂ ince film yüzeyine ait FESEM görüntüleri Şekil 3'a kısmında ve TAL1, TAL3, TAL5 serisi TiO₂ ince filmlerin FESEM görüntüleri ise sırasıyla Şekil 3b, Şekil 3c ve Şekil 3d kısmında karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Görüntüler incelendiğinde tüm seriler için ince film yapısının yüzey üzerinde homojen ve boşluksuz bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir. TAL serisi ince film görüntüleri incelendiğinde TiO₂ film katmanlarındaki tane boyutu ve yüzey düzensizliğünün Al katkılama ile etkilendiği görülmektedir. Katkılamanın oransal olarak artması taneciklerin boyutunu küçültmektedir.

Çizelge 2. TAL ince filmlere ait EDX sonuçları (EDX results for TAL thin films)

Seri	Titanyum (Ti) Atomik Yüzde (%)	Oksijen (O) Atomik Yüzde (%)	Alüminyum (Al) Atomik Yüzde (%)
TiO ₂	36,18	63,82	-
TAL1	34,68	64,97	0,35
TAL3	33,55	64,88	1,57
TAL5	32,98	64,71	2,31

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX) dedektörü ile elde edilen tavlama sonrasında yüzeyde kristalleşen TiO₂ ve TAL serisinin atomik yapı bileşenleri Çizelge 2'de verilmektedir. TiO₂ filmlerin spektrumu incelendiğinde sadece Ti ve O elementi belirlendi ve yüzeyde saf TiO₂ film biriktirildiği teyit edildi. TAL serisi EDX sonuçlarına bakıldığında ise Al katkı miktarının artmasına bağlantılı şekilde, Ti atomik yüzdesinin azaldığı, Al ve O atomik yüzde olarak arttığı gözlemlendi.



Şekil 4. TCU serisi ince filmlerin karşılaştırmalı FESEM görüntüleri (Comparative FESEM images of TCU series thin films)

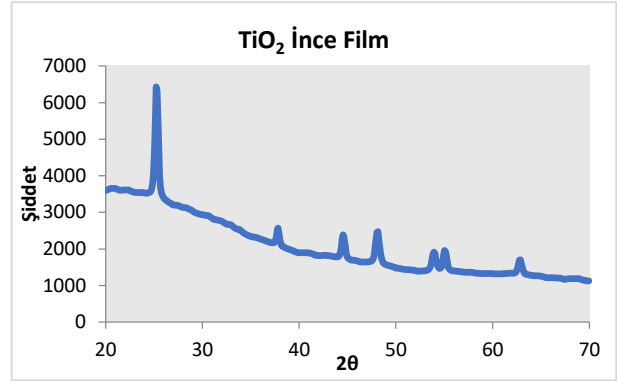
TCU Serisine ait FESEM görüntüleri Şekil 4'de verilmektedir. 100 kx büyütme görüntüleri incelendiğinde; nano boyutlarda taneciklerin tüm yüze boyunca hemen hemen homojen bir şekilde oluştuğu ve aralardaki boşlukların az olduğu dolayısıyla birbirlerine tutunumun yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Cu katkılama kaynağı Cu tanelerinin yapıda görüldüğü, katkı miktarı arttıkça Cu katkının yüzeyde TiO₂ taneciklerinin yapısına dahil olduğu, katkılama ile taneciklerin büyüdüğü görüldü.

Çizelge 3. TCU ince filmlere ait EDX sonuçları (EDX results of TCU thin films)

Seri	Titanyum (Ti) Atomik Yüzde (%)	Oksijen (O) Atomik Yüzde (%)	Bakır (Cu) Atomik Yüzde (%)
TCU1	33,66	65,92	0,43
TCU3	21,79	77,18	1,03
TCU5	20,88	77,27	1,85

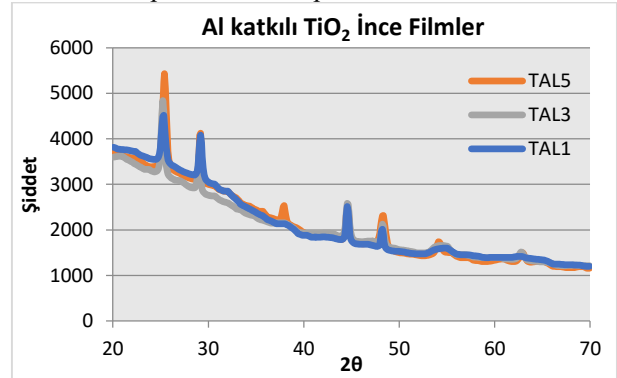
TCU serisi filmlerin Çizelge 3'de atomik yapıdaki bileşenleri karşılaştırıldı. Yapıdaki Cu ve O miktarları katkılamanın artması ile arttı, Ti miktarının ise belirgin miktarda azaldığı ve TiO₂ film yapısına Cu yapısının dahil olduğunu belirlendi.

3.2. TiO₂ Filmlerin Yapısal özellikleri (Structural Properties of TiO₂ Films)



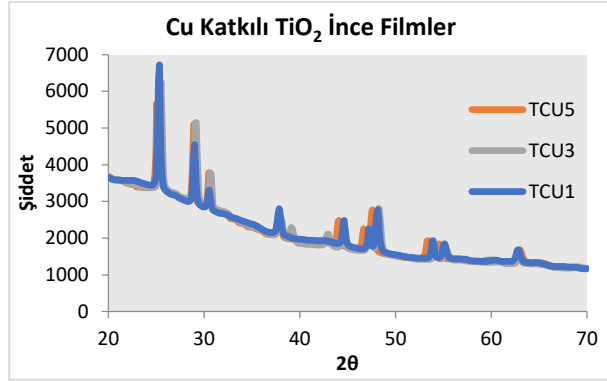
Şekil 5. TiO₂ filmlerin karşılaştırmalı XRD analiz spektrumu (Comparative XRD analysis spectrum of TiO₂ films)

PANALYTICAL Emprayan cihazı ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ sınırlarında TiO₂ ince filminin X-ışını kırınımı (XRD) Şekil 5'de verilmektedir. TiO₂ yapısına ait en yüksek pik şiddeti, 25,25° 2θ açısında, (011) piki olarak belirlendi. Ayrıca TiO₂ ince film yapısına ait 37,37°, 48,06°, 53,90°, 55,03° ve 62,7° 2θ açıları sırasıyla (004), (020), (015), (121), (024) olmak üzere toplamda 6 adet pik gözlemlendi. Anataz fazına karşılık gelen TiO₂'nin bilinen net tepe noktaları tespit edildi.



Şekil 6. TAL serisi ince filmlerin karşılaştırmalı XRD analiz spektrumu (Comparative XRD analysis spectrum of TAL series thin films)

TAL serisinin XRD analiz spektrumu Şekil 6'da gösterilmektedir. Spektrum incelendiğinde Tüm TAL serilerinin polikristal yapıda olduğu belirlendi. Tespit edilen (hkl) tepe noktaları, sırasıyla 2θ açıları yaklaşık 29° ve 48° karşılık gelen kafes düzlemleri (011), (020) TiO₂'nin anataz fazına aittir. Al katkısından kaynaklanan TAL serisinin tümünde yaklaşık 29° ve 44,5° 2θ açılarında (20 $\bar{3}$) ve (110) pikleri tespit edildi.



Şekil 7.TCU serisi ince filmlerin karşılaştırmalı XRD analiz spektrumu (Comparative XRD analysis spectrum of TCU series thin films)

TCU serisine ait filmlerin Şekil 7’de verilen spektrumları incelendiğinde, TiO₂’nin anataz faz kafes yapısına ait yaklaşık 25°, 37°,48°, 55°, 62° 2θ açılarında sırasıyla karşılık gelen (011), (004), (020), (121), (024) pikleri tespit edildi. Cu katkılama ile yaklaşık 29°,44,5°,47,2° 2θ açılarında kafes yapısına sırasıyla (022), (044), (135) pikler dahil olduğu görülmektedir.

XRD spektrumlarından elde edilen veriler analiz edildi ve Scherrer Formülü ile yarı pik genişlikleri (FWHM) ve ortalama tanecik boyutu hesaplandı. TiO₂ ince filmleri FWHM değeri 0,3621 olarak tespit edildi ve ortalama tanecik boyutu 25,7 nm olarak hesaplandı. XRD spektrumundan elde edilen FWHM değeri ile TAL serisi ince filmlerin Scherrer Formülü ile hesaplanan ortalama tanecik boyutu değerleri Çizelge 4’de verilmektedir. Al katkılama miktarı arttıkça, TiO₂ ince filmlerde ortalama tanecik boyutunun belirgin olarak azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.TAL serisi piklerine ait bilgiler (Information of TAL series peaks)

Seri	FWHM	D (nm)
TAL1	0,36	25,7
TAL3	0,44	21,4
TAL5	0,45	20,4

Elde edilen yarı pik genişlikleri ile TCU serisi için Scherrer Formülü ile hesaplanan ortalama tanecik boyutu değerleri Çizelge 5’de verilmektedir. Cu katkılama ile TiO₂ ince film yapısındaki tanecik boyutunun belirgin şekilde arttığı, katkılama miktarının artmasıyla tanecik boyutunun değiştiği, yarı pik genişliği değerinin 0,27 ve ortalama tanecik boyutunun 34,7 nm de sabit kaldığı görüldü.

Çizelge 5.TCU serisi piklerine ait bilgiler (Information of TCU series peaks)

Seri	FWHM	D (nm)
TCU1	0,27	34,7
TCU3	0,27	34,7
TCU5	0,27	34,7

3.3. TiO₂ Filmlerin Optik Özellikleri (Optical Properties of TiO₂ Films)

Tüm Seri ince filmler için UV-Vis Spektroskopisi ile temel absorpsiyon spektrumu verileri incelendi. Filmlerin bant yapıları tespit edildi ve $(\alpha h\nu)^2$ nin $h\nu$ ’ye göre değişim grafikleri ayrı ayrı çizilerek, Tauc Metodu ile yasak enerji aralıkları belirlendi. Belirlenen Yasak enerji aralıkları Çizelge 6’da gösterilmektedir.

Çizelge 6. Yasak enerji aralığı değerleri (Band gap values)

Seri	Yasak Enerji Aralığı (eV)
TiO ₂	3,21
TAL1	3,32
TAL3	3,38
TAL5	3,43
TCU1	3,05
TCU3	2,97
TCU5	2,91

Literatürde yapılan diğer çalışmalar ile Anataz TiO₂ yapıları için hesaplanan yasak enerji aralığı 3,21eV değerinin uyumlu olduğu görüldü[41][42][43]. TAL serisi ince filmlere ait yasak enerji aralığı değerinin katkılama ile arttığı, katkılama miktarı arttıkça 3,43 eV değerine kadar artarak devam ettiği belirlendi. Belirlenen değerlerin önceki çalışmalar[44][45] ile benzer şekilde olduğu görüldü. TCU serisi ince filmlere ait hesaplamalar incelendiğinde ise katkılama ile yasak enerji aralığının belirgin şekilde düştüğü, katkılama miktarının artmasıyla azalmanın devam ettiği, 2,91 eV değerine kadar düştüğü ilgili çalışmalar [46][47][48] ile uyumlu olduğu görüldü.

4. SONUÇLAR (RESULTS)

Katkısız, %1, %3 ve %5 oranda Al ve Cu katkılı TiO₂ ince filmler cam yüzeyler üzerine biriktirildi. TiO₂ ince filmlerin altlık yüzeyine homojen olarak biriktirildiği, Al katkılamanın TiO₂ film katmanlarındaki tanecik boyutunu küçülterek düzensizliği azalttığı, Cu katkılama ise katkının film yapısına dahil olarak tanecik boyutunu büyüttüğü tespit edildi. TiO₂ ince filmler için anataz kafes yapısına ait 25° ve 48° 2θ açılarında sırasıyla (011) ve (020) piki, Al katkılama da 29° ve 44,5° 2θ açılarında Al katkısından kaynaklanan

(203) ve (110) pikleri, Cu katkılama ile ise 29°, 44,5°, 47,2° 2θ açılarında sırasıyla (022), (044), (135) pikleri yapıya dahil olduğu belirlendi. TiO₂ ince filmlerin ortalama tanecik boyutunun 25,7 nm olarak, %5 Al katkılama ile ortalama tanecik boyutunun 20,4 nm’ye kadar küçüldüğü ve %5 Cu katkılama da ortalama tanecik boyutu 37,7 nm’e kadar büyüdüğü hesaplandı. TiO₂ ince film için 3,21eV olarak hesaplanan yasak enerji aralığının, %5 Al katkılama ile 3,43 eV’a arttığı ve %5 Cu katkılama ile 2,91 eV’a kadar düştüğü tespit edildi. TiO₂ ince filmlerin yasak enerji aralıklarının Al

katkılama ile artırılabilirdiği ve Cu katkılama ile azaltılabildiği belirlendi. İnce filmlerin yasak enerji aralık değerleri değiştirilerek fotovoltaik hücrelerin farklı katmanlarında kullanımına olanak sağlayacaktır. Ayrıca yarıiletken sensör uygulamalarında algılama hassasiyeti ve tepki değişimlerinin geliştirilmesine yardımcı olacaktır.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarların çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Mehmet Fatih Gözükızıl: Kavramsallaştırma, metodoloji ve deneysel çalışmalar, gözelleştirme, biçimsel analiz, yazma, inceleme ve düzenleme

Ali BİRELLİ: Metodoloji, deneysel çalışmalar yazma ve inceleme

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Z. N. Kayani, Maria, S. Riaz, and S. Naseem, "Magnetic and antibacterial studies of sol-gel dip coated Ce doped TiO₂ thin films: Influence of Ce contents," *Ceramics International*, 46(1) : 381–390, Jan. (2020).
- [2] K. R. Gustavsen *et al.*, "Crack-Free TiO₂ Thin Film via Sol-Gel Dip Coating Method: Investigation on Molarity Effect," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 340(1): 012009, Mar. (2018).
- [3] K. Manickam, V. Muthusamy, S. Manickam, T. S. Senthil, G. Periyasamy, and S. Shanmugam, "Effect of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of nanocrystalline TiO₂ thin films synthesized by sol-gel dip coating method," *Materials Today: Proceedings*, 23 : 68–72, Jan. (2020).
- [4] M. Subaşı and Ç. Karataş, "Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme," *Politeknik Dergisi*, 15(2): 87–103, Jun. (2012).
- [5] F. Abbas, R. Bensaha, and H. Taroré, "The influence of Zn+2 doping and annealing temperature on grown-up of nanostructures TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip-coating method and their photocatalytic application," *Optik*, 180 : 361–369, Feb. (2019).
- [6] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1): 1–21, Jun. (2000).
- [7] S. Temel, E. Yaman, and F. O. Gökmen, "Synthesis and characterization of TiO₂ co-polymeric hydrogel," *AIP Conference Proceedings*, 2042(1), 030001, Nov. (2018).
- [8] M. Yurddaşkal, U. Kartal, and E. C. Doluel, "Titanyum Dioksit/İndirgenmiş Grafen Oksit Kompozitlerin Üretimi ve Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi," *Politeknik Dergisi*, 23(1): 249–255, Mar. (2020).
- [9] S. Roy, N. Tripathy, D. Pradhan, P. K. Sahu, and J. P. Kar, "Electrical characteristics of dip coated TiO₂ thin films with various withdrawal speeds for resistive switching applications," *Applied Surface Science*, 449:181–185, Aug. (2018).
- [10] S. V. Kite, D. J. Sathe, A. N. Kadam, S. S. Chavan, and K. M. Garadkar, "Highly efficient photodegradation of 4-nitrophenol over the nano-TiO₂ obtained from chemical bath deposition technique," *Research on Chemical Intermediates* 46(2): 1255–1282, Oct. (2019).
- [11] F. O. Gokmen, S. Temel, and E. Yaman, "Enhanced Antibacterial Property by the Synergetic Effect of TiO₂ and ZnO Nano-Particles in Biodegradable Hydrogel," *European Scientific Journal*, 15(33): 1857–7881, (2019).
- [12] A. K. Vishwakarma and L. Yadava, "Fabrication and Characterization of Nano-TiO₂ Thin Film Using Physical Vapor Deposition Method," *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 10(7) : 723–726, Oct. (2018).
- [13] Ö. Öztürk, E. Aşıkuzun, Z. B. Hacıoğlu, and S. Safran, "Characteristics of ZnO:Er Nano Thin Films Produced Different Thickness Using Different Solvent By Sol-Gel Method," *Politeknik Dergisi*, 25(1) : 37–45, Mar. (2022).
- [14] C. Gül, S. Mutaf, and H. Durmuş, "Ti6Al4V Alaşımı Üzerine Sol-Jel Yöntemi ile Yapılan Hidroksiapatit Kaplamalarda Oksalik Asitin Korozyon Dayanımına Etkisi," *Politeknik Dergisi*, 23(4) : 1395–1402, Dec. (2020).
- [15] M. N. Islam and J. Podder, "The role of Al and Co co-doping on the band gap tuning of TiO₂ thin films for applications in photovoltaic and optoelectronic devices," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121: 105419, Jan. (2021).
- [16] N. Zinai *et al.*, "Tailoring the structural and optical properties of HiPIMS TiO₂ thin films for photovoltaic applications," *Optical Materials*, 131: 112590, Sep. (2022).
- [17] S. A. Adewinbi *et al.*, "Preparation and characterization of TiO₂ thin film electrode for optoelectronic and energy storage Potentials: Effects of Co incorporation," *Chemical Physics Letters*, 779: 138854, Sep. (2021).
- [18] P. A. Carneiro, M. E. Osugi, J. J. Sene, M. A. Anderson, and M. V. B. Zanoni, "Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes," *Electrochimica Acta*, 49(22) : 3807–3820, Sep. (2004).
- [19] K. S. Abdullah Al Balushi, G. Devi, A. Saif Al Hudaifi, and A. S. R. Khamis Al Garibi, "Development of chitosan-TiO₂ thin film and its application for methylene blue dye degradation," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 101 : 1–14 (2021).
- [20] S. El-Kacemi *et al.*, "Nanostructured ZnO-TiO₂ thin film oxide as anode material in electrooxidation of organic pollutants. Application to the removal of dye Amido black 10B from water," *Environmental Science and Pollution Research* 24(2): 1442–1449, Oct. (2016).
- [21] A. Farzaneh, A. Mohammadzadeh, M. D. Esrafil, and O. Mermer, "Experimental and theoretical study of TiO₂ based nanostructured semiconducting humidity sensor," *Ceramics International*, 45(7) : 8362–8369, May (2019).
- [22] B. C. Sertel, N. A. Sonmez, M. D. Kaya, and S. Ozelcik, "Development of MgO:TiO₂ thin films for gas sensor applications," *Ceramics International*, 45(3) : 2917–2921, Feb. (2019).

- [23] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, and G. Sberveglieri, "TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 68(1) : 189–196, Aug. (2000).
- [24] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, and F. Lévy, "TiO₂ anatase thin films as gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26(1): 71–75, Jan. (1995).
- [25] N. Van Hieu, N. Van Duy, P. T. Huy, and N. D. Chien, "Inclusion of SWCNTs in Nb/Pt co-doped TiO₂ thin-film sensor for ethanol vapor detection," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40(9): 2950–2958, Aug. (2008).
- [26] Nagmani, D. Pravarthana, A. Tyagi, T. C. Jagadale, W. Prellier, and D. K. Aswal, "Highly sensitive and selective H₂S gas sensor based on TiO₂ thin films," *Applied Surface Science*, 549:149281, May (2021).
- [27] M. Nebi, D. Pekar, and S. Temel, "Deposition of Co doped TiO₂ films using sol gel spin coating technique and investigation of band gap," *AIP Conference Proceedings*, 1935, no. 1, p. 150004, Feb. (2018).
- [28] F. Kara, M. Kurban, and B. Coşkun, "Evaluation of electronic transport and optical response of two-dimensional Fe-doped TiO₂ thin films for photodetector applications," *Optik*, 210:164605, May (2020).
- [29] M. Sreedhar, I. Neelakanta Reddy, C. V. Reddy, J. Shim, and J. Brijitta, "Highly photostable Zn-doped TiO₂ thin film nanostructures for enhanced dye degradation deposited by sputtering method," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 85 : 113–121, Oct. (2018).
- [30] J. Bi and X. Cao, "Electrochemical Science Electrochemical Properties and Thin-Film Morphology of Mn-doped TiO₂ Thin Layer Prepared by Electrodeposition Technique and Its application as photocatalyst for Rhodamine B degradation," *Int. J. Electrochem. Sci*, 16: 210-340, (2021).
- [31] M. M. Abbas and M. Rasheed, "Solid State Reaction Synthesis and Characterization of Aluminum Doped Titanium Dioxide Nanomaterials," *Journal of Southwest Jiaotong University*, 55(2), (2020).
- [32] B. Moongraksathum, J. Y. Shang, and Y. W. Chen, "Photocatalytic Antibacterial Effectiveness of Cu-Doped TiO₂ Thin Film Prepared via the Peroxo Sol-Gel Method," *Catalysts*, 8(9): 352-361, Aug. (2018).
- [33] Yazid, S. A., Rosli, Z. M. and Juoi, J. M. 'Effect of titanium (IV) isopropoxide molarity on the crystallinity and photocatalytic activity of titanium dioxide thin film deposited via green sol-gel route', *Journal of Materials Research and Technology*. Elsevier, 8(1): 1434–1439, (2019).
- [34] Sahbeni K, Sta I, Jlassi M, Kandyla M, Hajji M, et al. "Annealing Temperature Effect on the Physical Properties of Titanium Oxide Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method". *J Phys Chem Biophys* 7: 257-270 (2017).
- [35] Hyodo, T. et al. 'Preparation of TiO₂ thin layer on ceramics using dip coating method for degradation humic acid', *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 1481:1-8 (2020)
- [36] P. Dulian, W. Nachit, J. Jaglarz, P. Zięba, J. Kanak, and W. Żukowski, "Photocatalytic methylene blue degradation on multilayer transparent TiO₂ coatings," *Optical Materials*, 90 : 264–272, Apr. (2019).
- [37] Hakki, H. K., Allahyari, S., Rahemi, N., & Tasbihi, M. "The role of thermal annealing in controlling morphology, crystal structure and adherence of dip coated TiO₂ film on glass and its photocatalytic activity." *Materials Science in Semiconductor Processing*, 85 : 24-32. (2018)
- [38] Timoumi, A., Albetran, H. M., Alamri, H. R., Alamri, S. N., & Low, I. M. "Impact of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of GO-TiO₂ thin films prepared by spin coating technique." *Superlattices and Microstructures*, 139:1-9, (2020).
- [39] Beldjebli, O., Bensaha, R., & Panneerselvam, P. "Effect of both Sn doping and annealing temperature on the properties of dip-coated nanostructured TiO₂ thin films." *Journal of Inorganic and Organometallic polymers and materials*, 32(5) :1624-1636, (2022).
- [40] Chibani, O., Touam, T., Chelouche, A., & Ouarez, L. "Investigation of the effects of acidic pH and annealing on the properties of nanostructured TiO₂ thin films for waveguiding applications." *Journal of Alloys and Compounds*, 768 : 866-874, (2018).
- [41] Y. Mi and Y. Weng, "Band Alignment and Controllable Electron Migration between Rutile and Anatase TiO₂," *Scientific Reports* 5(1) : 1–10, Jul. (2015).
- [42] Zhu, L., Lu, Q., Lv, L., Wang, Y., Hu, Y., Deng, Z., Teng, F., "Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells". *RSC advances*, 7(33): 20084-20092. (2017).
- [43] E. Haimi, H. Lipsonen, J. Larismaa, M. Kapulainen, J. Krzak-Ros, and S. P. Hannula, "Optical and structural properties of nanocrystalline anatase (TiO₂) thin films prepared by non-aqueous sol-gel dip-coating," *Thin Solid Films*, 519(18) : 5882–5886, Jul. (2011).
- [44] S. B. K. Aydin, D. E. Yıldız, H. K. Çavuş, and R. Şahingöz, "ALD TiO₂ thin film as dielectric for Al/p-Si Schottky diode," *Bulletin of Materials Science*, 37(7):1563–1568, Dec. (2014).
- [45] M. Khosravi, M. R. Toroghinejad, M. R. Vaezi, and A. Saidi, "Structural, electrical, optical and morphological properties of aluminum-doped TiO₂ thin films deposited by spray pyrolysis method," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(9) : 7150–7163, May (2020).
- [46] Yadav, H. M., Otari, S. V., Koli, V. B., Mali, S. S., Hong, C. K., Pawar, S. H., & Delekar, S. D., "Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO₂ nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 280 : 32–38, Apr. (2014).
- [47] S. K. Gharaei, M. Abbasnejad, and R. Maezono, "Bandgap reduction of photocatalytic TiO₂ nanotube by Cu doping," *Scientific Reports*, 8(1) : 1–10, Sep. (2018).
- [48] M. E. Aguirre, R. Zhou, A. J. Eugene, M. I. Guzman, and M. A. Grella, "Cu₂O/TiO₂ heterostructures for CO₂ reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu₂O from photocorrosion," *Applied Catalysis B: Environmental*, 217: 485–493, (2017).