

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZNO-TiO₂-SiO₂ İNCE FİLMLEİN SOL-JEL İLE SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Enes Furkan GÜRSES

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2022**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1. Çinko Asetat Dihidrat	9
2.2. TBOT (Titanyum Butoksit)	10
2.3. TEOS (Tetra Etil Orto Silikat)	10
2.3.1 Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri;	11
2.4. Antireflektif Kaplama	12
2.5. Sol –Jel Yöntemi	13
2.6. (Döndürme ile Kaplama) Spin Coating Yöntemi	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM	16
3.1 Materyal	16
3.1.1 Deneylerde kullanılan kimyasal malzemeler	16
3.1.2 Deneylerde kullanılan cihazlar	17
3.2 Yöntem	18
3.2.1 Numunelerin kodlanması	18
3.2.2 Cam altlıkların hazırlanması	18
3.2.3 Sol-jel çözelti hazırlanması	19
3.2.4 Filmlerin biriktirme ve tavlama	21
3.2.5 İnce filmlerin yapısal karakterizasyonu	21
3.2.6 İnce filmlerin optik özellikleri	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	23
4.1. Sol-Jel İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu	23
4.1.1. SEM morfolojik görüntüleri ve EDX analizi	23
4.1.2. Filmlerin XRD ile yapısal analizi	29
4.1.3. Filmlerin FT-IR ile yapısal analizi	32
4.1.4. Filmlerin Raman spektroskopisi ile yapısal analizi	35
4.2. Filmlerin Optiksel Özellikleri	39
4.2.1. Filmlerin UV-vis analizi	39
4.2.2. Filmlerin fotoluminesans analizi	41
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	44
5.1. Sonuçlar	44
5.2. Öneriler	45
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	51

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZNO-TiO₂-SiO₂ İNCE FİLMLERİN SOL-JEL İLE SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Enes Furkan GÜRSES

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışmanı: Prof. Dr. Bülent AKTAŞ
YIL: 2022, Sayfa: 51

Bu çalışmada, bir cam altlık üzerine ZnO, TBOT (Titanium(IV) butoxide, C₁₆H₃₆O₄Ti) ve TEOS (Tetraetil ortosilikat, SiC₈H₂₀O₄) belirli oranlarda katılarak sol-jel ile hazırlanan 3lü kompozisyon döndürmeli kaplama metodu kullanılarak antirefleksif ve hidroforik amaçlar için ince filmler üretildi. Bu üretilen ince filmler 400, 500 ve 600 °C'de temperlendi. Farklı sıcaklıklarda temperlenmiş filmlerin yapısal ve optik özellikleri Fotoluminesans (PL), XRD, FTIR, SEM, UV-Vis ve Raman spektroskopisi kullanılarak araştırıldı. SEM mikroyapı incelemeleri tüm ince film örneklerin yüzey morfolojisinin ZnO fiber yapılardan oluştuğunu ve cam altlık üzerindeki ince filmlerin kalınlıklarının ise TBOT içeriği ile arttığını göstermiştir. Farklı sıcaklıklarda temperlenmiş ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin XRD desenleri hegzagonal wurtzite kristal yapısında olduğunu gösterdi. Temperleme sıcaklığı arttıkça filmlerde kristallenme eğilimi artmıştır ve 500 °C temperleme sıcaklığında hazırlanan saf ZnO filmler daha iyi kristallenme göstermiştir. Raman spektroskopisi sonuçları geçiş metalleri katkılı ZnO filmler 732 nm'de He-Ne lazer ile uyarıldığında yapının hegzagonal wurtzite kristali olduğunu ve bu kafes yapısında TEOS ile TBOT'un yapısında bulunan Silisyum ve Titanyum metallerinin oksijen atomları ile bağlandığı göstermiştir. Tüm filmlerin %95'ten büyük optiksel geçirgenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Temperleme sıcaklığının artışı ile kristal tane büyüklüğü değerlerinde bir artışa yola açmıştır. Bu kristal boyutundaki artış Uv spektrumunda aynı katkı oranlarında sıcaklığın artmasıyla birlikte band kenarı maviye kayma olarak gözlemlenmiştir. Filmlerin fotoluminesans spektrumlarında pik şiddeti yoğunluğu azalmış ve artan TEOS konsantrasyonu veya tavlama sıcaklıkları ile hafifçe daha yüksek dalga boyuna (maviye kayma) kaymıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Sol-jel, TEOS, Döndürmeli kaplama, TBOT, ZnO İnce film

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZNO-TiO₂-SiO₂ THIN FILMS WITH SOL-GEL

Enes Furkan GÜRSES

**Harran University
Graduate School of Natural And Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Bülent AKTAŞ

Year: 2022, Page: 51

In this study, thin films for anti-reflective and hydrophobic purposes were produced using spin coating method the triple composition prepared by sol-gel adding ZnO, TBOT (Titanium(IV) butoxide, C₁₆H₃₆O₄Ti), and TEOS (Tetraethyl orthosilicate, SiC₈H₂₀O₄) in certain contents on a glass substrate. These produced thin films were tempered at 400, 500 and 600 °C. Structural and optical properties of these films tempered at different temperatures were investigated by Photoluminescence (PL), XRD, FTIR, SEM, UV-Vis and Raman spectroscopy. SEM microstructure examinations showed that the surface morphology of all thin-film samples consisted of ZnO fiber structures, and the thickness of the thin films on the glass substrate increased with TBOT content. XRD patterns of thin films tempered at different temperatures showed that they have a hexagonal wurtzite crystal structure. As the tempering temperature increased, the tendency of the films to crystallize increased, and the pure ZnO films prepared at the 500 °C tempering temperature showed better crystallization. Raman spectroscopy results showed that when transition metal-doped ZnO films were excited with He-Ne laser at 732 nm, the structure was a hexagonal wurtzite crystal, and in this lattice structure, Silicon and Titanium metals in the structure of TEOS and TBOT were bonded with oxygen atoms. All films were found to have an optical transmittance greater than 95%. It led to an increase in the crystal grain size values with the increase in the tempering temperature. The increase in this crystal size was observed as a band edge redshift with the increase in temperature at the same doping ratios in the UV spectrum. In the photoluminescence spectra of the films, the peak intensity intensity decreased and shifted to a slightly higher wavelength (redshift) with increasing TEOS concentration or annealing temperatures.

KEYWORDS: Sol-gel, TEOS, Spin coating, TBOT, ZnO Thin film

TEŞEKKÜR

Tez konusunu belirlememde ve başarı ile gerçekleştirmem de gerekli olan bütün olanaklarıyla yanımda olan, değerli bilgileri ve tecrübesi ile akademik hayatıma yön veren Sayın Hocam Prof. Dr. Bülent AKTAŞ'a sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Lisans eğitimimden yüksek lisans eğitimime geçişte ve eğitimimin her aşamasında Araştırma Görevlisi Abuzer AÇIKGÖZ'e göstermiş olduğu destek ve ilgilerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Tezimin proje ve yazım aşamasında her türlü destek ve katkılarını esirgemeyen Araştırma Görevlisi Gökhan DEMİRCAN'a, teşekkürlerimi sunarım. Analizlerdeki yardımlarından dolayı, Harran Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne ve Prof. Dr. Şerife YALÇIN'a, Kahramanmaraş Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne ve Doç. Dr. Gökhan CEYHAN'a teşekkür ederim.

Son olarak, akademik kariyerimin tüm sürecinde her türlü fedakârlığı üzerimden esirgemeyen ve sabırla bana büyük bir destek veren aileme çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. ZnO (Çinko oksit)	9
Şekil 2.2. TBOT (Titanyum butoksit)	10
Şekil 2.3. TEOS (Tetra etil orto silikat)	11
Şekil 2.4. AR kaplamalı ve kaplamasız camların farkı (URL-1).	12
Şekil 2.5. Kaplamasız, tek katmanlı ve çok katmanlı kaplamalarda ışık geçirgenliği (URL-1).....	13
Şekil 2.6. Sol-jel yöntemi prosesi (URL-2).....	14
Şekil 2.7. Spin Coating (Döndürmeli Kaplama) aşamaları (URL-3).	15
Şekil 3.1. Cam altlıkların hazırlanma sürecini göstermektedir. A) Camların istenilen boyutlarda kesilmesi. B) Camların ultrasonik banyo yapılması ve C) Camların gözlük bezi ile kurutulmuş spin kaplama için hazır hale gelmesi.	19
Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcıda karıştırılma aşaması.	20
Şekil 3.3. A) Polos spin coater . B) MSE Furnace fırını.	21
Şekil 4.1. 0Te0Tb ince filmlerin 400-500 ve 600 °C de SEM mikro yapıları; (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C.....	24
Şekil 4.2. 0Te6Tb ince filmlerin 400-500 ve 600 °C de SEM mikro yapıları; (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C.....	24
Şekil 4.3. 2Te4Tb ince filmlerin 400-500 ve 600 °C de SEM mikro yapıları; (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C.....	25
Şekil 4.4. 4Te2Tb ince filmlerin 400-500 ve 600 °C de SEM mikro yapıları; (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C.....	25
Şekil 4.5. 6Te0Tb ince filmlerin 400-500 ve 600 °C de SEM mikro yapıları; (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C.....	26
Şekil 4.6. Temperleme sıcaklığına bağlı olarak film kalınlıklarındaki değişim.	27
Şekil 4.7. 500 °C’de temperlenmiş ince filmlerin kalınlıklarının SEM mikroyapıları; (a) 5C-0Te0Tb (b) 5C-0Te6Tb (c) 5C-2Te4Tb (d) 5C-4Te2Tb (e) 5C-6Te0Tb	28
Şekil 4.8. 500 °C’de temperlenmiş 5C-2Te4Tb ince filmlerin EDX analizi.	29
Şekil 4.9. ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin XRD desenleri; (a) 400 °C, (b) 500 °C ve (c) 600 °C’de temperlenmiş.	30
Şekil 4.10. ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin FT-IR spektrumları; (a) 400 °C, (b) 500 °C ve (c) 600 °C’de temperlenmiş	37
Şekil 4.11. ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin Raman spektrumları; (a) 400 °C, (b) 500 °C ve (c) 600 °C’de temperlenmiş	38
Şekil 4.12. ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin UV-vis spektrumları; (a) 400 °C, (b) 500 °C ve (c) 600 °C’de temperlenmiş	40
Şekil 4.13. ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin fotoluminesans spektrumları; (a) 400 °C (b) 500 °C ve (c) 600 °C’de temperlenmiş	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar listesi.....	16
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar listesi.....	17
Çizelge 3.3. Üretilen numunelerin kodlanması.....	18
Çizelge 3.1. Sol-jel katkı maddeleri miktar tablosu.....	16
Çizelge 4.1. İnce filmlerin kalınlığının temperleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi.....	28
Çizelge 4.1. 500 °C’de temperlenmiş ince filmlerin EDX analizi element atomik ağırlık oranları.....	30
Çizelge 4.3. İnce filmlerin birim hücre parametreleri.....	32



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Derece (Celsius)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
mL	Mililitre
µl	Mikrolitre
nm	Nanometre
TEOS	Tetraetilortosilikat
TBOT	Titanyum IV butoksit
UV	Morötesi (Ultraviyole)-Görünür Bölge
XRD	X Işını Kırınımı
ZnO	Çinko oksit Kaplama
4C-0TE0TB	400 derecede saf ZnO kaplama
4C-0TE6TB	400 derecede % 6 TBOT katkılı ZnO kaplama
4C-2TE4TB	400 derecede % 4 TBOT ve % 2 TEOS katkılı ZnO kaplama
4C-4TE2TB	400 derecede % 2 TBOT ve % 4 TEOS katkılı ZnO kaplama
4C-6TE0TB	400 derecede % 6 TEOS katkılı ZnO kaplama
5C-0TE0TB	500 derecede saf ZnO kaplama
5C-0TE6TB	500 derecede % 6 TBOT katkılı ZnO kaplama
5C-2TE4TB	500 derecede % 4 TBOT ve % 2 TEOS katkılı ZnO kaplama
5C-4TE2TB	500 derecede % 2 TBOT ve % 4 TEOS katkılı ZnO kaplama
5C-6TE0TB	500 derecede % 6 TEOS katkılı ZnO kaplama
6C-0TE0TB	600 derecede saf ZnO kaplama
6C-0TE6TB	600 derecede % 6 TBOT katkılı ZnO kaplama
6C-2TE4TB	600 derecede % 4 TBOT ve % 2 TEOS katkılı ZnO kaplama
6C-4TE2TB	600 derecede % 2 TBOT ve % 4 TEOS katkılı ZnO kaplama
6C-6TE0TB	600 derecede % 6 TEOS katkılı ZnO kaplama

1. GİRİŞ

Günümüzde yaşamamızı kolaylaştıran ve daha da ötesi insanlığın varoluşunun devamını sağlamak için birçok gerekli olan malzeme ileri teknolojik malzemelerdir. Bu malzemelerin geliştirilmesi için araştırmalar süratle devam etmektedir. Bu araştırmaların maliyeti oldukça yüksektir. Malzemeleri geliştirmenin ve yeni özellikler kazandırmanın en kolay ve maliyeti az olan yöntemi yüzey kaplamadır.

Birçok ileri teknolojik malzemenin üretilmesinde kullanılan yüzey kaplama yöntemlerinden biri de sol-jel yöntemidir. Hem ekonomik hem zaman tasarruflu hem de çevre dostu malzemelerin üretimini kolayca sağlayabilecek kimyasal yöntemlerden biridir. Bu yöntem ile hem tasarruflu, hem ekonomik hem de çok fonksiyonlu malzemeleri üretmek ve geliştirilmesine katkı sağlamak mümkündür.

Amorf bir yapıya sahip olan cam günlük kullanımın yanı sıra bir çok ileri teknolojik alanda kullanılmaktadır. Lakin kullanım alanlarına bağlı olarak camın özellikleri yetersiz kalabilmektedir. Bu özellikleri kullanım alanlarına göre camı değiştirmek veya farklı bir malzeme kullanmaktansa geliştirmeyi tercih etmek gerekir çünkü maliyeti daha düşüktür. Birçok özelliği geliştirmenin en kolay ve maliyetsiz yolu da ince film kaplamadır. Cama kaplama yaparak yüzeyine eklenen ince filmler cama birçok özellik kazandırabilir. Yapılmış olan çalışmalarda günümüzde optik camlar, hidrofobik camlar, kırılma olmayan camlar ve ışığı absorbe eden antirefleksif camlar gibi birçok konuda gelişme sağlanmıştır. Bu husustaki araştırmalar her geçen gün artarak devam etmektedir. İnce film kaplamaların en gözde yöntemi sol-jel yöntemidir.

Sol-jel yöntemi 1800' lerde Graham ve Ebelman'ın silika üzerindeki çalışmaları ile keşfedilmek için bekleyen bir gözde yöntem haline gelmiştir. Sol-jel yönteminin ilk araştırmacıları sayılan bu bilim insanları TEOS' un hidrolizi ile SiO₂ "cam benzeten madde" verdiğini keşfetmişlerdir (Hench ve West, 1990).

Titanyum dioksit, önemli inorganik malzemelerden biridir. Görünür ve yakın kızılötesi bölgede yüksek geçirgenliğine ek olarak, nano ölçekli titanyum dioksit güçlü fotokatalitik aktiviteye sahiptir ve anataz titanyum dioksitin ince filmlerinin fotoindüklenen süperhidrofilik özelliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, titanyum dioksit kendi kendini temizleyen malzemeler, kirli su ve havanın arıtılması, antisepsi seramiği ve buğu önleyici cam gibi birçok alanda uygulama bulmuştur. Bununla birlikte, titanyum dioksit tüm dünyada hala ilginç konular sunmaktadır (Ren ve ark., 2004).

ZnO, oda sıcaklığında 60meV civarında daha yüksek elektron hareketliliğine ve 3.37eV geniş bant boşluk enerjisine sahiptir, bu da onu boya duyarlı güneş pillerinin üretiminde sıklıkla kullanılmasını sağlar (Velmurugan ve Swaminathan, 2006)

TiO₂'nin yüksek fotokatalitik aktivitesi, toksik olmayan yapısı, sulu çözeltide kararlılığı ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle çevresel kirleticilerin bozunması için iyi bir aday olduğu bilinmektedir (Tian J, 2009; Chen S, 2008). Bununla birlikte, TiO₂ ince film, fotokatalitik işlem sırasında güneş spektrumunun düşük kullanımı ve nispeten yüksek elektron deliği rekombinasyon oranı olan iki dezavantaj sunar (Baxter ve Aydil, 2006; Yun, 2010; Tian, 2009; Liu, 2011; Zhang, 2007).

Yüzeylerin kaplanması pürüzlülüğü arttırmaktadır. Nano boyutlu kaplamalar hidrofobik özellikteki malzemeleri bir sonraki aşamaya taşıyarak süperhidrofobik özellik kazanmasını sağlamaktadır. Huang ve arkadaşları yaptıkları hidrofobik çalışmada PMDS ve nano seviyede partiküle sahip SiO₂ ile kaplamanın süperhidrofobik özelliğe sahip olduğunu gözlemledir (Huang ve ark., 2009).

Titanyum dioksit içeren kaplamalar, kaplanan malzemenin temizlenmesine ek olarak dezenfektasyon işleminin de kendiliğinden olmasını olanak sağlıyorlar. Güneş ışığı TiO₂ parçacıklarını hareketlendirir ve hareketlenen yüzeydeki bakteriler ve mikroplar ölür (Huang ve ark., 2009).

TiO₂ ve ZnO mükemmel özelliklere sahip olduklarından ve benzer bant aralığı enerjisine sahip olduklarından, fotokatalitik verimliliği artırmak için bu iki nano yarı iletkenin birleştirilmesiyle bu dezavantajlar giderilebilir (Tian, 2009).

ZnO ile karşılaştırıldığında, TiO₂ yarı iletkeni de yaklaşık 3,2 eV benzer bant aralığı enerjisine sahiptir. Bu yarı iletkenlerin her ikisi de mükemmel özelliklere ve kapsamlı uygulamaya sahiptir ve araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. Bununla birlikte, ZnO ve TiO₂'nin içsel yarı iletken özellikleri farklıdır, ZnO doğrudan bir bant aralığı enerjisidir, bu arada TiO₂ dolaylı bir yarı iletkenidir (Kim, 2007; Tian, 2009).

ZnO ince filmlerde daha yüksek elektron hareketliliği foto-uyarılmış elektronun iletim bandına enjeksiyonunu yaparak elektron rekombinasyon oranını azaltacaktır, böylece güneş pili performansını artıracaktır (Rusop ve ark., 2012).

TiO₂ ve ZnO mükemmel özelliklere sahip olduklarından ve benzer bant boşluk enerjisine sahip olduklarından, bu dezavantajların fotokatalitik verimliliği arttırmak için bu iki nano-yarıiletkeni birleştirerek üstesinden gelmesi mümkündür (Rusop ve ark., 2012).

ZnO ince filmlerde daha yüksek elektron hareketliliği, foto uyarılmış elektronun iletim bandına enjeksiyonunu kolaylaştırarak elektron rekombinasyon hızını azaltacak ve böylece güneş pilinin performansını artıracaktır (Giannouli ve Spiliopoulou, 2012).

ZnO, güneş pilleri, gaz sensörleri, fotokatalizörler gibi birçok farklı uygulama için en yaygın olarak kullanılan yarı iletkenlerden biridir. Spesifik özelliklere ve mükemmel fiziksel özelliklere, yüksek elektrokimyasal stabiliteye ve mükemmel elektronik özelliklere sahiptir. Bilindiği gibi, birçok yarıiletkenin parçacık boyutları nanometre veya alt nanometre ölçeklerine düştüğünde, bu malzemeler genellikle kuantum boyutu etkileri sergiler ve dökme malzemelerden farklı elektrik ve optik özellikler sunar. ZnO kümeleri, küçük parçacık boyutu, kararsızlık ve agregaya karşı çok hassas olan birçok kusura sahiptir; bu nedenle, cam, polimerler ve zeolitler gibi

birçok malzeme genellikle çeşitli hazırlama yöntemlerinde destek veya stabilizatör olarak kullanılır. Çeşitli destekler arasında, silika, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve ZnO kümelerini sınırlandırmak ve partiküllerin büyümesini sınırlamak için hidrofobik ve hidrofilik özellikler nedeniyle çekici bir adaydır (Bouzid ve ark., 2014).

Silisyumdioksit içeren kaplamalar, güneş enerjisinde, gaz sensörlerinde ve ileri optik malzemelerde kullanılmaktadır. Aynı zamanda tıp biliminde kanser hücrelerinin yok edilmesinde de kullanım sağlanmaktadır (Almeida ve ark., 2016).

Literatürde $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ üçlü sistemi hakkında çok fazla rapor bulunmamaktadır. 1975'te Holland ve Segnit sıvı ve katı fazlar arasındaki dengeyi değerlendirmek için ZnO açısından zengin bir faz içeren bu üçlü sistemi incelediler. Daha yakın zamanlarda Sava ve arkadaşları pH, sıcaklık ve katalizör gibi parametrelerin faz oluşumu üzerindeki etkisini değerlendirmek için sol-gel yöntemiyle elde edilen $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ üçlü sisteminin yapısal karakterizasyonunu kullandılar. Daha sonra, İrimpan ve arkadaşları %5 ZnO katkılı $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ikili sisteminin doğrusal olmayan optik özelliklerini değerlendirdiler ve ZnO'nun hacim fraksiyonu arttıkça kırılma indisinin ve doğrusal olmayan emilimin arttığını gözlemlediler (Almeida ve ark., 2016).

Yüksek kimyasal ve termal kararlılıklarına dayanarak, $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ malzemeleri toksik atık yönetimi, kimyasal koruma kaplamaları ve optoelektronik, katı elektrolitler, katalizörler ve özellikle verimli ışık enerjisi dönüşümündeki dielektrik katmanlardaki uygulamaları nedeniyle çok ilginçtir. Bu üçlü sistemin jelleri, toksik atıkların dâhil edilmesi gibi bazı uygulamalar için kullanılabilir, ancak diğerlerinde fiziksel birikintiler için katalizör ve kaynak olarak tozlar ve kimyasal koruma ve ekranlar için ince filmler gereklidir. Fiziksel yöntemler kullanıldığında, karmaşık malzemelerin homojen ince filmlerini üretmek için seramik veya sıkıştırılmış toz malzeme formunun bir kaynağı kullanılmalıdır. Öte yandan, eğer bir kimyasal yöntem kullanılırsa, daldırma kaplama veya spin kaplama teknikleri ile

yüksek kaliteli ince filmler üretmek için çok kararlı ve toksik olmayan çözücülerin kullanılması ilginçtir (Almeida ve ark., 2016).

Fotovoltaik (PV) güç, çevresel sorun nedeniyle Çin'de hızla gelişen yenilenebilir enerjilerden biridir. PV kurulumları dışarıda ve hatta güneşte pişmiş çöllerde kuruldu. Bu nedenle, PV hücrelerinin fiziksel şok ve korozyona zarar vermesini önlemek için cam kapaklar gereklidir. Cam kapakların kırılma indisi yaklaşık 1.52'dir. Hava ve cam kapak arasındaki fark, kapak camının yüzeylerinde yaklaşık %8 yansıma ile sonuçlanır. Bu, PV hücrelerinin verimliliğini azaltır. Antirefleksif (AR) kaplamalar, iletim kayıplarını azaltmak için optik cihazlarda ve enerji ile ilgili uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İdeal homojen bir AR kaplaması, belirli bir dalga boyunda %100 geçirgenlik gerçekleştirebilir. Bu, kapak camı için AR kaplamasının kırılma indisinin yaklaşık 1.22 olması gerektiğini gösterir (Lin ve ark., 2018).

TiO₂ ve ZnO sol-jel kaplamalarında UV ve görünür ışık bölgesinde fotokatalitik özellik gösterdiği saptanmıştır. UV-vis ışık koşullarında ZnO-TiO₂ kaplama sistemlerinde anti bakteriyel testleri kullanılarak bakteri üremesinin azaldığı gözlemlenmiştir (Zukuls ve ark., 2018).

AR katmanı olarak SiO₂ kullanılır ve koruyucu kaplama olarak TiO₂ seçilir. Tüm görünür 400-800 nm aralığında camın geçirgenliğinde %5-6 oranındaki başarı, bu kaplamaların güneş kolektörlerinin cam kapakları ve fotovoltaik paneller gibi güneş enerjisi sistemlerinde kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca bu üretim yöntemi yüksek sıcaklık gerektirmediği için bu AR kaplamalar her türlü şeffaf yüzeye uygulanabilmektedir (İkizler, 2019).

Kaplama işlemlerinde üç farklı cam yüzey kullanan Li ve arkadaşları XRD sonuçlarına ve SEM görüntülerine baktıklarında lam camı yüzeyine yapılan kaplamanın daha düzgün olduğunu gözlemlemişlerdir (Li ve ark., 2019).

Saravan ve Dubey yaptıkları çalışmada TiO₂-SiO₂ kaplamaların sonucunda, morfolojik ve optik ölçümlerde, ince filmlerdeki değişiklikleri ve yüzey

pürüzlülüğünde değişiklikler olduğunu doğruladı. Fotovoltaik cihaz için daha iyi arka yan reflektör olacağı doğruladı. Ayrıca, optik davranışı geliştirmek için daha iyi optimizasyonun gerekli olduğunu vurguladılar (Saravanan ve Dubey, 2019).

Tavlama sıcaklığının artışının, nanokristal TiO_2 kaplı filmlerin optik özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Manickam ve ark., 2020).

TiO_2 'nin, yüksek fotokatalitik aktivitesi, toksik olmayan doğası ve sulu çözeltide stabil olması ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle çevresel kirleticilerin parçalanması için iyi bir aday olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, TiO_2 ince filmi, fotokatalitik işlemi sırasında güneş spektrumunun düşük kullanımı ve nispeten yüksek elektron deliği rekombinasyon oranı olan iki dezavantaj sunmaktadır (Changrong ve ark., 1999; Halin ve ark., 2017; Momeni ve ark., 2017; Lin ve ark., 2018; Assadi ve ark., 2020).

TiO_2 sol-jel kaplama yapan Atay ve Durmaz tüm film yüzeylerinde üçgen pul tipi yapılar oluştuğunu ve 6 katmanlı döndürme döngüsü ile iyileştirilmiş yüzey morfolojisine bağlı olarak pürüzlülük değerlerinde önemli bir azalma ile sonuçlandığını vurgulamışlardır. Katman sayısındaki artış nedeniyle daha kalın numunelerin üretilmesi, anataz- TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktivitesini artırma etkisine sahip olan yüzde gözeneklilik değerlerinde artışa neden olmuştur (Atay ve Durmaz, 2020).

Güneş pili uygulamalarında yansıma ve toz istenmeyen bir kayıp sürecidir. Yansıma önleyici güneş camı ve hidrofobik yüzey kullanmak, güneş pillerinin üretim verimliliğini artırabilir. Yansıma önleyici kaplama için, sol-jel tekniği ile $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ yansıma önleyici (AR) çok katmanlı kaplama üretmenin basit bir yöntemi geliştirilmiştir. $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ çok katmanlı kaplamanın daha az yansıtma özelliği, AR kaplamanın geçirgenliğini artırmaya da yardımcı olur. Büyük yansıma kaybı, ZnO ve cam substrat arasına SiO_2 dâhil edilerek uygun bir yansıma önleyici kaplama kullanılarak önemli ölçüde azaltılabilir (Samara ve ark., 2020).

Faz bileşiminin doğrudan kontrolü, termal stabilite, yumuşak ortam koşullarının kullanılması, düşük maliyetler ve büyük ölçekte kullanılabilecek malzemelerin kolay sentezlenmesi sol-jel yöntemi ile kaplamayı daha tercih edilebilir bir yöntem olarak kabul etmemizi sağlar. Bu strateji, özellikle ısı işlem, ZnO ve TiO₂ atom oranı ve farklı şablonlar kullanılarak elektrik performansını geliştirmek için daha da genişletilebilir. Ayrıca, bu tür filmler, fotokataliz ve optoelektronik alanlarındaki diğer uygulamalar için de önem taşıyan malzemelerdir (Dascalu ve ark., 2021).

Modifiye edilmiş silika ince filmlerde, cam substratın yansıtıcılığını yaklaşık %3 oranında azalttığı ve geçirgenliği %90.5'ten %96'ya yükselttiği gözlemlenmiştir. Kaplanmış cam alt tabaka üzerindeki su temas açısı ise 30°'den 96°'ye yükselmiştir. HMDS ve PDMS ile modifiye edilmiş silikanın, güneş pili kapak camı ve optik aletler üzerinde kendi kendini temizleyen ve toz önleyici bir kaplama olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Salehi ve ark., 2021).

Atay ve Gültepe sol-jel metodu ile 3-4 ve 5 kat ZnO kaplama yaptıkları çalışmada, 5 kat yapılan kaplamanın yüzey morfolojisine, tanelerin büyüme yönüne ve nokta kusurlarına bağlı olarak fotokatalitik performansı iyileştirdiğini doğruladılar (Atay ve Gültepe, 2021).

Su bazlı TiO₂ soldan hazırlanan TiO₂- ZrO₂ nanokompozit kaplamalar, enerji tasarrufu sağlayan malzeme bileşenlerinin yanı sıra ısı yansıtma amacı ile de uygulanabilir. Ayrıca, kristal anataz TiO₂ ile bu tür kompozit kaplama, fotokatalitik aktivitesi nedeniyle kendi kendini temizleme uygulaması için yardımcı olabilir (Bhattacharyya ve ark., 2021).

Antireflektif ve diğer uygulamalarda ince ZnO filmler üzerinde yapılan çalışmalarda sol-jel tekniğinin etkinliği hakkında daha fazla araştırma yapılmıştır. Birçok çalışma için ZnO, ince film biriktirme çalışmalarına öncülük eden bir başlangıç noktası olarak kabul edilebilir. Çok katmanlı ince film sisteminin film kalınlığını kontrol etmek için de kullanılabileceğinden, karmaşık geometrilerde ve film kalınlığının kontrolünde de bu sistem kullanılmaktadır (Guernazia ve ark., 2021).

İnce bir ZnO tabakasının 300 °C ve 500 °C sıcaklıklarda ısıtma işlemiyle bir cam altlık üzerinde başarılı bir şekilde biriktirilebildiğini, 100 °C ısıtma sıcaklığında ZnO yapısı henüz oluşmadığını, ısıtma sıcaklığı 300 °C olduğunda kristaller oluşmaya başlamış ancak tam olarak yönlendirilmemiştir. ZnO kristalleri 500 °C'de mükemmel şekilde yönlendirilir (Ahzan ve ark., 2021).

Görünür bölgede oldukça şeffaf olan TiO₂ ince filmlerin, kaplama katmanları artırıldığında optik bant boşluk enerjisinde azalma olduğunu ve daha yüksek dalga boyuna doğru belirgin absorpsiyon bandı kaymaları göstermektedir. Bu özellikler, antireflektif kaplama, kendi kendini temizleyen cam, gaz sensörleri, dielektrik malzemeler, foto kataliz ve antibakteriyel gibi birçok uygulama için faydalı olmasını sağlamaktadır. Ayrıca UV radyasyonlarını güçlü bir şekilde absorbe etme, yüksek geçirgenlikli görünür ışık, tek anataz fazı ve uygun kristalit boyutu gibi özellikleri ile optoelektronik cihazlar için de dikkat çekici bir aday olmaktadır (Zeribi ve ark., 2022).

Bu çalışmada; ZnO, TEOS ve TBOT'tan oluşan üçlü kompozisyon sol-jel yöntemiyle hazırlanarak antireflektif amaçlı ince film kaplamalar cam altlık üzerine yapılmıştır. İnce filmlerin optik ve yapısal özellikleri SEM, XRD, UV-vis, PL, Raman spektroskopisi ve FTIR kullanılarak incelenmiştir.

Yukarıda yapılan literatür taramasında bu üçlü bileşenin bir arada sol-jel yöntemiyle elde edilmiş ince film kaplamalar ile ilgili herhangi bir çalışma yapılamamıştır. Bu nedenle sunulan çalışma özgün ve yeni bir çalışmadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Çinko Asetat Dihidrat

Çinko asetat dihidrat, kaplamalarda yaygın olarak ZnO bileşimini elde etmek için kullanılır.

ZnO (Çinko oksit), bir inorganik bileşik olup, suda çözünmeyen yapıya sahip olan beyaz renkte bir tozudur. Çinko oksit birçok uygulama da kullanılmaktadır. Genellikle birçok çinko bileşiklerinde öncü olarak oksidin reaktivitesinden yararlanılmaktadır. ZnO' nun yüksek kırılma indisi, yüksek termal iletkenliği, kolay bağ oluşturması, antibakteriyel koruma sağlaması ve UV koruma özellikleri kaplama uygulamaların da kullanılması için gözde özelliklerindendir. ZnO; Camlar, plastikler, seramikler, yağlayıcılar, boyalar, merhemler, güneş panelleri, yapıştırıcılar, yangın geciktiriciler, gibi birçok alanda, birçok amaçla kullanılmaktadır. Şekil 2.1. ZnO çinko oksit tozunu göstermektedir.



Şekil 2. 1. ZnO tozu (Çinko oksit)

2.2. TBOT (Titanyum Butoksit)

TBOT, $C_{16}H_{36}O_4Ti$ formülüne sahip metal - organik bir kimyasal bileşiktir. Kokusuz bir sıvıdır, ancak eski numuneler sarımsı ve zayıf alkol benzeri bir kokuya sahiptir. Birçok organik çözücüde çözünür. TiO_2 vermek üzere hidrolize olur, bu da nano ölçeğe kadar çeşitli şekil ve boyutlarda TiO_2 kaplamalarının birikmesini sağlar. Şekil 2.2. TBOT (Titanyum butoksit)



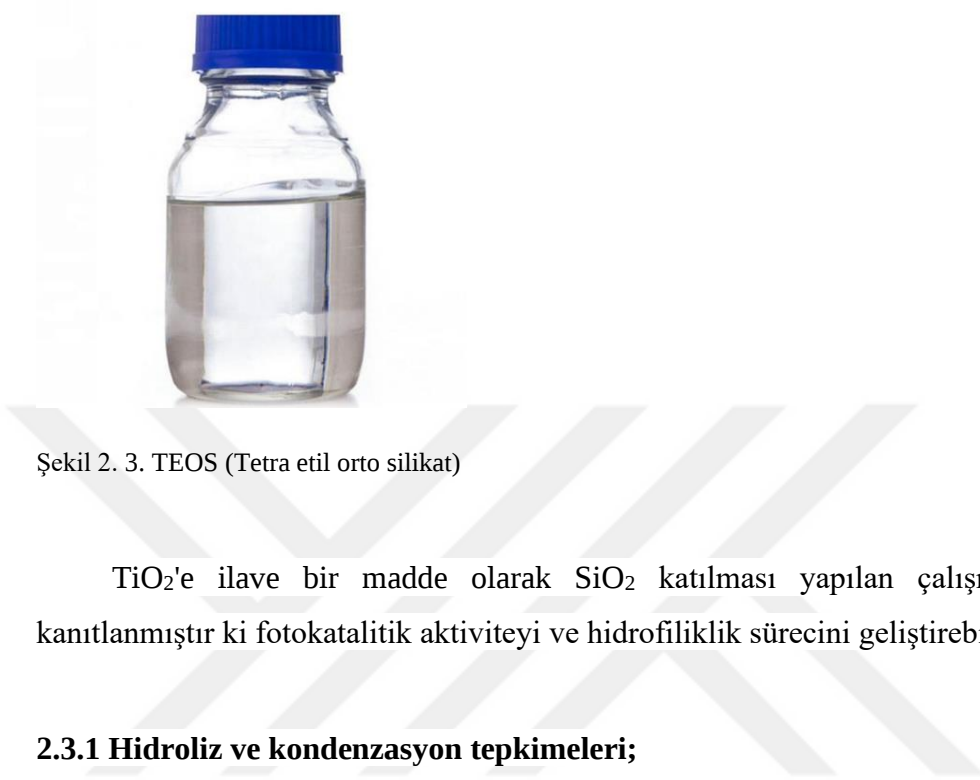
Şekil 2. 2. TBOT (Titanyum butoksit)

TiO_2 , kimyasal stabiliteye ve çok iyi elektronik özelliklere sahip yarı iletken bir malzemedir. Yarı iletken elektrokimya, güneş enerjisi dönüşümü, gaz sensörü, elektronik cihazlarda ve yansıma önleyici kaplamalar gibi geniş uygulamalarda kullanılmaktadır. TiO_2 en popüler fotokatalitik malzemelerden biri haline gelir. TiO_2 doğal olarak rutil, brookit ve anataz gibi birkaç kristal fazda bulunur. Bunlar arasında, anataz ve rutil kristal faz, güneş pili uygulamasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Vizureanu ve ark., 2017).

2.3. TEOS (Tetra Etil Orto Silikat)

Tetraetoksisilan ve kısaltılmış TEOS olarak adlandırılır. Tetraetil ortosilikat, $SiC_8H_{20}O_4$ formülüne sahip kimyasal bir bileşiktir. TEOS suda bozunan renksiz bir

sıvıdır. Kaplamalarda SiO₂ vermek üzere hidrolize olur. Şekil 2.3. TEOS sıvısını göstermektedir.



Şekil 2. 3. TEOS (Tetra etil orto silikat)

TiO₂'e ilave bir madde olarak SiO₂ katılması yapılan çalışmalarda da kanıtlanmıştır ki fotokatalitik aktiviteyi ve hidrofiliklik sürecini geliştirebilmektedir.

2.3.1 Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri;

Alkoksitlerin hidrolize girmesi için su ile tepkimeye girmesi gerekmektedir. Örnek olarak Denklem 2.1. de TEOS, su ile hidrolize girerek silanol ve etil alkol oluşumunu sağladığını gösterilmektedir.

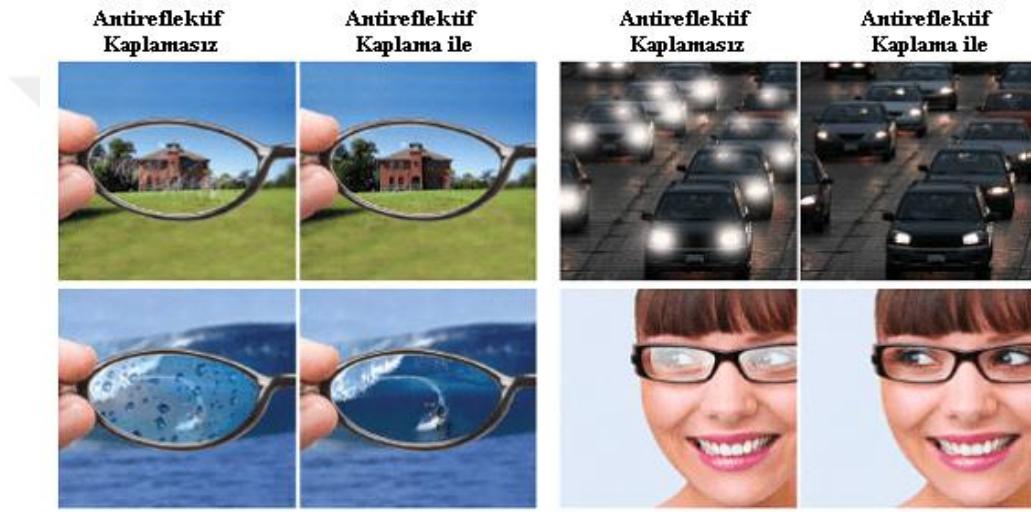


Hidrolizin tamamen gerçekleşebilmesi için TEOS ile birlikte 4 mol H₂O kullanılmalıdır (Cömert, 2019).

TEOS katkılı sol-jel hazırlanması için 1:4 mol oranında TEOS içerisine H₂O katkısı eklemek gerekmektedir.

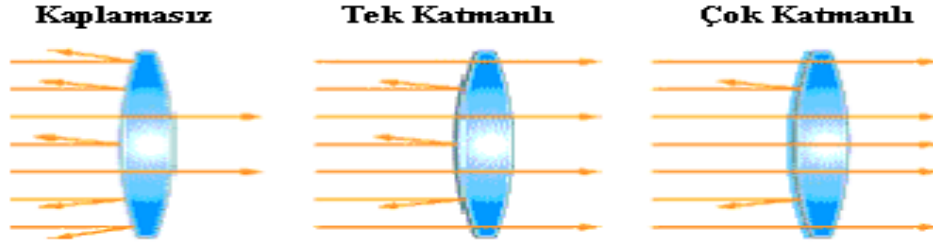
2.4. Antireflektif Kaplama

AR kaplama olarak bilinen Antireflektif Kaplamalar, yansımayı azalttığından dolayı merceklerin yüzeyine ve diğer birçok optik cihazlara uygulanan bir optik kaplama türüdür. Işık kaybını minimum seviyeye indirdiği için sistemin verimliliğini arttırmaktadır. Bu özelliğinden dolayı birçok alanda özellikle optik ve optoelektronik alanlarda kullanılmaktadır. Şekil 2.4.'te antireflektif (AR) camlara örnekler gösterilmektedir.



Şekil 2.4. AR kaplamalı ve kaplamasız camların farkı (Kavukçu, 2018)

Antireflektif kaplamalar da malzemeye bağlı olarak tek katmanlı kaplamalarda, referans dalga boyunda az ya da çok büyüklük elde edilebilir. Ancak çok katmanlı kaplamalar da ışık geçirgenliğini %99'a kadar elde etmek mümkündür (Kavukçu, 2018). Şekil 2.5.'te kaplamasız, tek katmanlı ve çok katmanlı kaplamalarda ışık geçirgenliği gösterilmektedir.



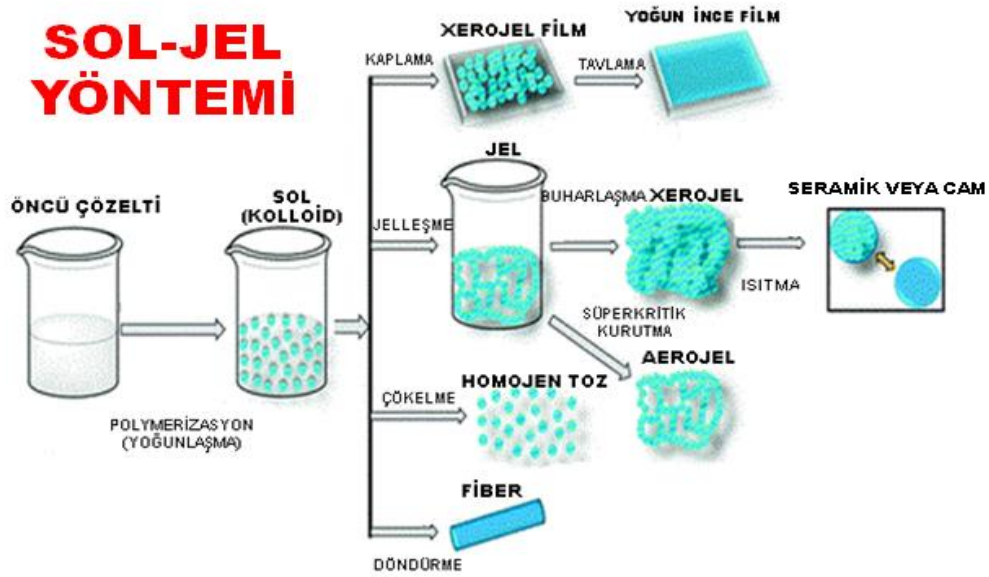
Şekil 2.5. Kaplamasız, tek katmanlı ve çok katmanlı kaplamalarda ışık geçirgenliği (Kavukçu, 2018)

2.5. Sol –Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi 1800’ler de Graham ve Ebelman’ın silika üzerindeki çalışmaları ile keşfedilmek için bekleyen bir gözde yöntem haline gelmiştir. Sol-jel yönteminin ilk araştırmacıları sayılan bu bilim insanları TEOS’ un hidrolizi ile SiO_2 “cam benzeten madde” verdiğini keşfetmişlerdir (Hench ve West, 1990).

Sol-jel yöntemi genel olarak sıvı halden yani solden katı hale, jele geçiş anlamına gelir.

Sol-jel yöntemi ile birçok cam malzeme üzerine kaplama yapılarak ince film üretmek mümkündür. Bu yöntemle yüzeyin tamamında homojen bir ince film elde edilebilir. İnce filmlerin düşük ısılarda hazırlanması hem enerji tasarrufu hem de hazırlanan ortamla etkileşimde bulunulmamasını sağlar. Bu yöntemle hangi geometrik şekilde istersek o şekle sahip ince film üretilebilir. En büyük avantajı ise, sol-jel yöntemi ile üretilen ince filmlerin mikro yapısının rahat bir şekilde kontrol edilebilir oluşudur. Çok katmanlı ve farklı geometrik şekillerde film üretimi yapılabilir. Şekil 2.6.’da sol-jel yöntemi prosesi gösterilmektedir.



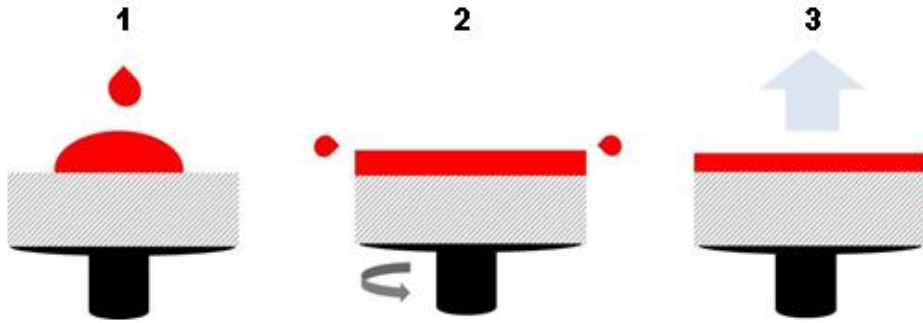
Şekil 2. 6. Sol-jel yöntemi prosesi (Benimmühendisim, 2020)

2.6. (Döndürme ile Kaplama) Spin Coating Yöntemi

Döndürme ile kaplama uzun yıllardır ince film üretimlerinde kullanılmaktadır. Döndürme ile kaplama prosesi, bir çözeltinin bir altlık malzemesinin merkezine doğru damlatılması ve altlık malzemesinin yüksek hızlarda (ortalama 3000 dev/dak hızında) döndürülmesi işlemleri ile elde edilmektedir. Merkez kaç kuvveti fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına geriye kalan yüzeydeki çözeltinin yüzeye ince film olarak yayılmasını sağlar. Film kalınlığı, diğer özelliklere; örneğin, çözeltinin özelliklerine (viskoziteye, kuruma hızına, yüzey gerilimlerine ve katı oranına) ve proses farklılıklarına (döndürme hızına) bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Bıçak, 2015)

Döndürme ile kaplama 3 aşamadan oluşur. Şekil 2.7.'de döndürme ile kaplama aşamaları gösterilmektedir.

Döndürme ile kaplama aşamaları:



Şekil 2. 7. Spin Coating (Döndürmeli Kaplama) aşamaları (İnseto, 2020)

- 1-İlk aşamada çözelti altlık üzerine damlatılır
- 2-Sonrasında altlık hızda döndürülerek fazla çözelti atılır
- 3- Son aşamada tavlama yapılarak çözelti buharlaşır ve ince film oluşur

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Deneylerde kullanılan kimyasal malzemeler

Cam altlık üzerine ince film kaplama yapmak için sol-jel yöntemi ile üretilen jel de ve cam altlıkları temizlemede kullanılan kimyasal malzemeler Çizelge 3.1.' de kullanıldıkları yerler ile gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Kullanılan kimyasallar listesi

ZnO (Çinko asetat dihidrat) $Zn(CH_3COO)_2$	Sol-jel üretimimizin sabit ana malzemesi olarak, cama hem antireflektif hem de hidrofobik özellik sağlaması için her sol de 0.615 g kullanıldı.
Monoethanolamin	Her solde 171 µl ve damla damla katılmak şartı ile çözücü olarak kullanıldı
İzopropanol	7 ml her sole çözücü olarak katıldı. Aynı zamanda ultrasonik banyoda cam altlıkların temizlenmesinde kullanıldı
TEOS (Tetraethyl orthosilicate, $(SiC_2H_5O_4)_4$)	Camın antireflektif özelliğini artırmak için jele katkı maddesi olarak farklı oranlarda katıldı kullanıldı
H ₂ O (Saf su)	TEOS' un hidrolizi için TEOS' un katkılı olduğu bütün sollere 1:4 oranında katıldı. Aynı zamanda ultrasonik banyoda cam altlıkların temizlenmesinde kullanıldı.
TBOT (Titanium (IV) butoxide) $(C_{16}H_{36}O_4Ti)$	Camın antireflektif özelliğini artırmak için jele katkı maddesi olarak farklı oranlarda katıldı kullanıldı
Aseton	Ultrasonik banyoda cam altlıkların temizlenmesinde kullanıldı

3.1.2 Deneylerde kullanılan cihazlar

Çizelge 3.2.'de ince film kaplamaların hazırlanmasında ve hazırlanan kaplamaların yapısal, elektriksel ve optoelektronik analizlerin de kullanılan cihazları ve kullanım amaçlarını göstermektedir.

Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar listesi

CİHAZIN ADI	CİHAZIN MARKASI	KULLANIM AMACI
Manyetik karıştırıcı	ISOLAB	Tüm ince filmlerin sol-jel sentezi sırasında karıştırıcı olarak kullanıldı.
Spin coater	POLOS spin coater	Tüm ince filmlerin biriktirme işlemlerinde kullanıldı.
Fırın	MSE Furnace	Tüm ince filmlerin tavlama sırasında kullanıldı.
Hassas terazi	RADWAG	Tüm tartım işlemlerinde kullanıldı
SEM	Zeiss Evo 50	Tüm ince filmlerin morfolojik yapı ve kalınlık incelemelerinde kullanıldı
UV	T80+ UV-Vis spektrofotometre	Tüm ince filmlerin ışık geçirgenlik ölçümlerinde kullanıldı
XRD	Rigaku Ultima III	X ışını kırınım piklerini ölçmek için kullanıldı
RAMAN	Renishaw marka Raman	Temperleme işlemi sonrası filmlerde oluşan Zn-O, Ti-O, ve Si-O bağlarındaki değişimi görebilmek için kullanıldı
FTIR	Perkin Elmer Marka 400 FTIR spektrofotometresi	FTIR spektrumlarını elde etmek için kullanıldı
Fotoluminans	Horiba Fluorolog F3-22 spektrofotometre	(PL) spektrumları farklı uyarma frekansları sağlamak için kullanıldı
Kaplama cihazı	EMS-550	Sem görüntüsü alınacak tüm ince filmlere altın kaplamasında kullanıldı.

3.2 Yöntem

3.2.1 Numunelerin kodlanması

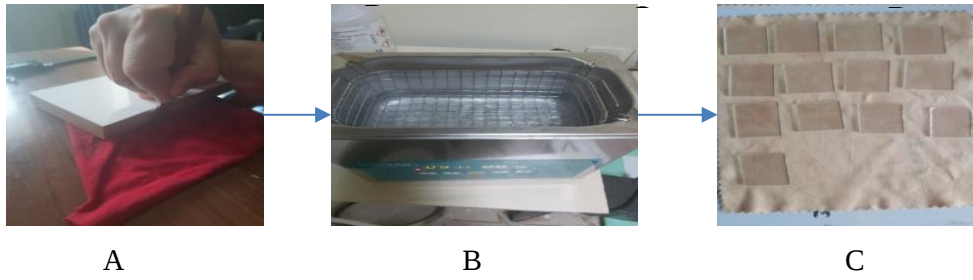
ZnO - TEOS ve TBOT'un farklı katkı oranları kullanılarak sol jel yöntemiyle hazırlanmış ve 400, 500 ve 600 °C'de temperlenmiş 15 numune hazırlandı ve Çizelge 3.3.'de gösterildiği gibi kodlanmıştır.

Çizelge 3.4. Üretilen numunelerin kodlanması.

Yapılan işlemler	Numune Kodu
400 derecede saf ZnO kaplama	4C-0TE0TB
400 derecede % 6 TBOT katkılı ZnO kaplama	4C-0TE6TB
400 derecede % 4 TBOT ve % 2 TEOS katkılı ZnO kaplama	4C-2TE4TB
400 derecede % 2 TBOT ve % 4 TEOS katkılı ZnO kaplama	4C-4TE2TB
400 derecede % 6 TEOS katkılı ZnO kaplama	4C-6TE0TB
500 derecede saf ZnO kaplama	5C-0TE0TB
500 derecede % 6 TBOT katkılı ZnO kaplama	5C-0TE6TB
500 derecede % 4 TBOT ve % 2 TEOS katkılı ZnO kaplama	5C-2TE4TB
500 derecede % 2 TBOT ve % 4 TEOS katkılı ZnO kaplama	5C-4TE2TB
500 derecede % 6 TEOS katkılı ZnO kaplama	5C-6TE0TB
600 derecede saf ZnO kaplama	6C-0TE0TB
600 derecede % 6 TBOT katkılı ZnO kaplama	6C-0TE6TB
600 derecede % 4 TBOT ve % 2 TEOS katkılı ZnO kaplama	6C-2TE4TB
600 derecede % 2 TBOT ve % 4 TEOS katkılı ZnO kaplama	6C-4TE2TB
600 derecede % 6 TEOS katkılı ZnO kaplama	6C-6TE0TB

3.2.2 Cam altlıkların hazırlanması

Cam altlıklar lamelin elmas uç ile 25x25 mm ölçülerinde kesilmesi ile elde edildi. Elde edilen cam altlıklar sırası ile aseton, izopropanol alkol ve saf su ile 10'ar dakika ultrasonik banyoda temizlik işlemi yapıldı. Son olarak normal gözlük bezi ile kurulanıp biriktirme (kaplama) işlemine hazır hale getirildi. Aşağıda Şekil 3.1.'de cam altlıkların kaplama öncesi istenilen ebatlarda kesimi, ultrasonik banyo ve hazırlık işlemlerini göstermektedir.



Şekil 3. 1. Cam altlıkların hazırlanma sürecini göstermektedir. A) Camların istenilen boyutlarda kesilmesi. B) Camların ultrasonik banyo yapılması ve C) Camların gözlük bezi ile kurutulmuş spin kaplama için hazır hale gelmesi.

3.2.3 Sol-jel çözelti hazırlanması

Saf ZnO ana sol çözeltiyi hazırlamak için, başlangıç olarak 7 ml izopropanol alkole 0.615 g çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi ve 60 °C 400 rpm de 10. dakikasında 171 μL monoetanolamin (MEA) damla damla ilave edilerek toplam 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.

%6 TEOS (Tetraethyl orthosilicate- $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$) katkılı ZnO sol hazırlamak için 7 ml izopropanol alkole 0.615 g çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi ve 60 °C 400 rpm de 10. dakikasında 171 μL monoetanolamin (MEA) ve 20. Dakikasında 34.95 μL TEOS ve 18.15 μL H_2O damla damla ilave edilerek toplam 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. H_2O yalnızca teos katkılı sollerde hidroliz gerçekleşmesi için ve çözeltiyi seyreltmek için kullanıldı.

%6 TBOT (Titanium IV Butoxide- $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) katkılı ZnO sol hazırlamak için 7 ml izopropanol alkole 0.615 g çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi ve 60 °C 400 rpm de 10. dakikasında 171 μL monoetanolamin (MEA) ve 20. Dakikasında 57.3 TBOT damla damla ilave edilerek toplam 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.

%2 TEOS - %4TBOT ve %4 TEOS - %2 TBOT oranlarında ZnO-TEOS-TBOT üçlü kompozisyon solünü hazırlamak için 7 ml izopropanol alkole 0.615 g çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi ve 60 °C 400 rpm de 10. dakikasında 171 μL monoetanolamin (MEA) ve 20. dakikasında tabloda

verilen oranlar kadar TBOT-TEOS ve H₂O damla damla ilave edilerek toplam 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.

Şekil 3.2.'de solün 400 rpm'de 60 C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmasını göstermektedir. Karıştırma işleminden sonra oluşan jelin hazır hale gelmesi için kapalı bir alanda 24 saat bekletildi.



Şekil 3. 2. Manyetik karıştırıcıda karıştırılma aşaması.

Çizelge 3.4.'de ZnO solünün içerisine TBOT ve TEOS'un farklı oranlarda katkılanması ile oluşturulan 5 numunedeki elementlerin katkı maddeleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.5. Sol-jel katkı maddeleri miktar tablosu.

SOL-JEL KATKI MADDELERİ MİKTAR TABLOSU			
NUMUNE	ZNO	TBOT	TEOS+H ₂ O
1.Saf ZNO	0.615 g	% 0	% 0
2.%6 TEOS	0.615 g	% 0	% 6 (34.95 µL) + (18.15 µL H ₂ O)
3.%2TBOT-%4 TEOS	0.615 g	% 2 (19.10 µL)	% 4 (23.30 µL) + (12.1 µL H ₂ O)
4. %4TBOT-%2TEOS	0.615 g	% 4 (38.20 µL)	% 2 (11.65 µL) + (6.05 µL H ₂ O)
5. %6TBOT	0.615 g	% 6 (57.30 µL)	% 0

3.2.4 Filmlerin biriktirme ve tavlaması

Cam altlıklar POLOS spin coater' da 5 saniyede 3000 rpm çıkarıldıktan sonra 50 mikro litre çözelti püskürtülerek 20 saniye boyunca 3000 rpm'de döndürülerek ince filmler kaplanmıştır. Cam altlık üzerine toplamda 10 kat ince film kaplama yapılmıştır ve her katta 3 dakika 200 °C de manyetik karıştırıcı üzerine alınarak biriktirme tavlaması yapıldı. Şekil 3.3.'te Polos döndürmeli kaplama makinesinde çözelti püskürtme aşamasını ve tavlama için kullanılan fırını gösterilmektedir. Filmler MSE Furnace fırınında kaplamadan sonra 1 saat boyunca 400-500 ve 600 °C'de tavlandı.



Şekil 3. 3. A) Polos spin coater . B) MSE Furnace fırını.

3.2.5 İnce filmlerin yapısal karakterizasyonu

ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin yapısal özellikleri, XRD, SEM, FT-IR ve Raman Spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan filmlerin yüzey özelliklerini ve film kalınlığını belirlemek için Harran Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (HÜBTAM) bulunan Zeiss Evo marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak 15.00 kV EHT ile 10.00 K büyütmede alınmıştır.

Hazırlanan ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri Harran Üniversitesi HÜBTAM'da bulunan Rigaku (Rigaku Dmax 2000) marka X-ışını toz difraktometresinde 0.01 tarama modunda 5-90° açı aralığında alındı. Kırınım desenleri Jade 6.0 programı ile veri tabanları karşılaştırılarak indislenmiştir.

ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin 400, 500 ve 600 °C'de temperleme işlemi sonrası filmlerde oluşan Zn-O, Ti-O ve Si-O bağlarındaki değişimi görebilmek için filmlerdeki bağların titreşim modlarının FTIR ölçümleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, ÜSKİM'de bulunan Perkin Elmer Marka 400 FTIR spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Burada cam yüzey üzerindeki filmlerin spektrumları MIR bölgede ATR tekniği kullanılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında alınmıştır.

ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin 400, 500 ve 600 °C'de temperleme işlemi sonrası filmlerde oluşan Zn-O, Ti-O, ve Si-O bağlarındaki değişimi görebilmek için Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, ÜSKİM'de bulunan Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Raman spektrumlarını elde etmek için Renishaw marka Raman cihazında ışık kaynağı olarak He-Ne lazerler (732 nm) kullanılmıştır.

3.2.6 İnce filmlerin optik özellikleri

ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin optik özellikleri fotoluminesans ve UV-vis spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin elektronik absorpsiyon spektrumları, 200-900 nm aralığındaki bir T80+ UV-Vis spektrofotometre (PG Instruments Ltd) kullanılarak (Kahramanmaraş sütçü imam üniversitesi, ÜSKİM) alınmıştır.

İnce filmlerin fotoluminesans (PL) spektrumları farklı uyarma frekansları sağlamak için 450 W xenon lambalı bir Horiba Fluorolog F3-22 spektrofotometre (Kahramanmaraş sütçü imam üniversitesi ÜSKİM) kullanılarak kaydedildi. Cam altlıklara ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış 400, 500 ve 600 °C'de temperlenmiş ince filmlerin fotoluminesans spektrumları oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Fotoluminesans spektroskopisi genelde yarı iletkenlerdeki (Si ve Ge atomları) optik hareketlerin incelenmesinde ve ayrıca malzemelerin özellikleri ile bilgi almak için en uygun tekniktir. Malzemelerin mor ötesi ışık ile uyarılması sonucu emisyonlar oluşur. Madde-ışık etkileşmesiyle yayılan bu işlem, ışık demetinin gelmesi sonucunda oluşan elektron ile boşluk çiftlerinin yeniden tutunması sonucu oluşur.

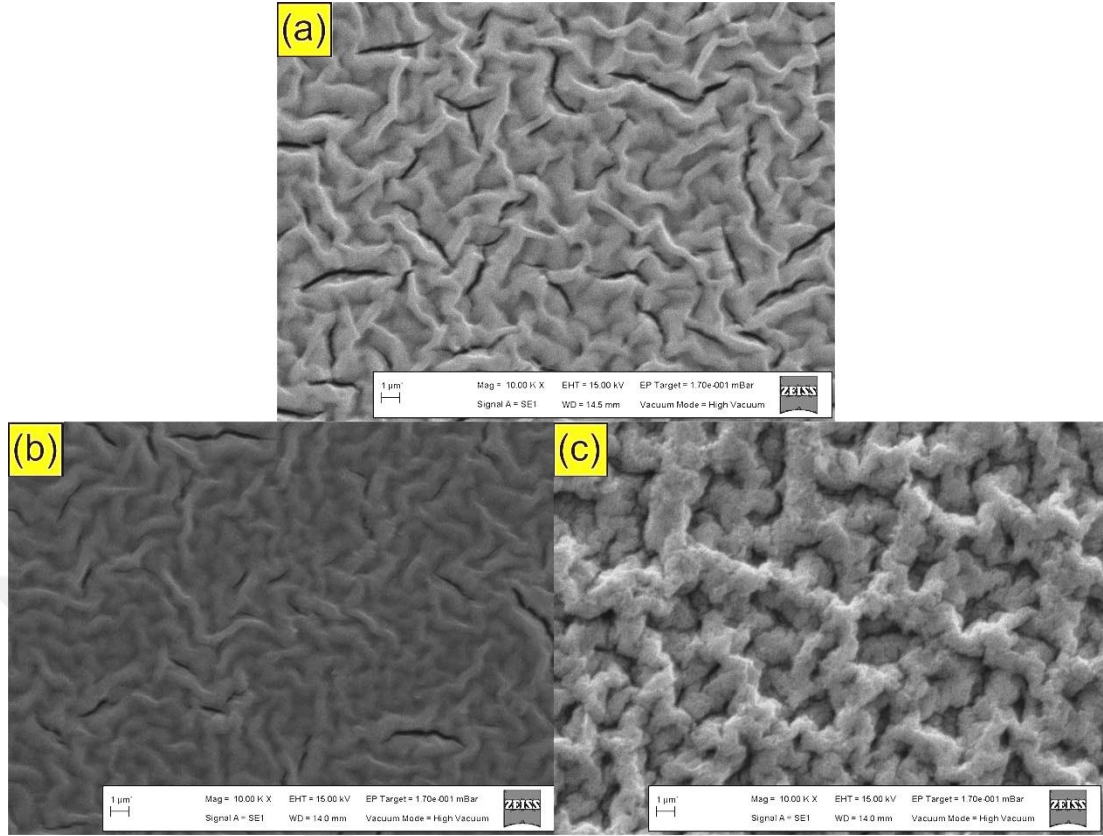
4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

4.1. Sol-Jel İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu

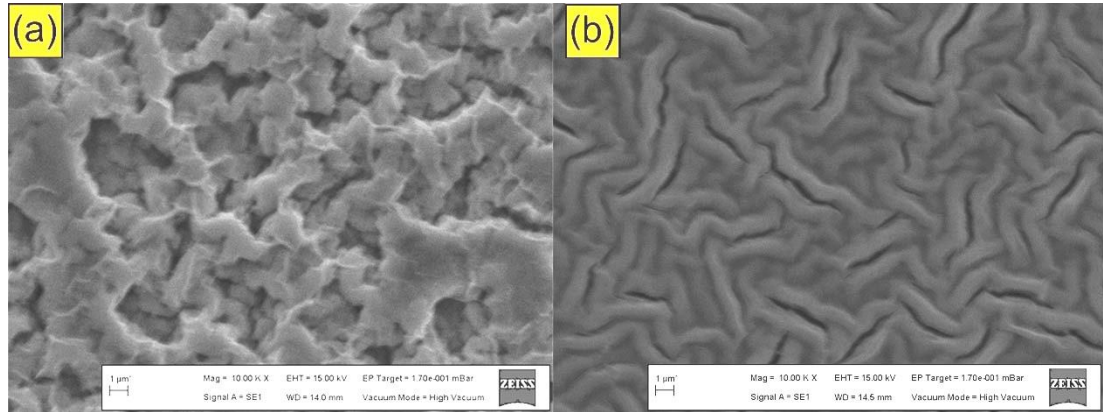
4.1.1. SEM morfolojik görüntüleri ve EDX analizi

ZnO ince filmlerine TEOS ve TBOT katkılarının ve 400, 500 ve 600 °C'de temperleme sıcaklıklarının morfolojik özelliklerine etkisi SEM ile incelenmiştir. Aynı zamanda SEM ile kaplama kalınlıklarının ölçümü yapılarak farklı katkı oranlarının ve farklı temperleme sıcaklıklarının film kalınlığına etkisi gözlemlenmiştir. Şekil 4.1. - 4.5.'te cam altlık üzerine farklı konsantrasyonlarda ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ve 400, 500 ve 600 °C'de temperleme ısı işlemi yapılmış ince filmlerin SEM mikro yapıları verilmektedir.

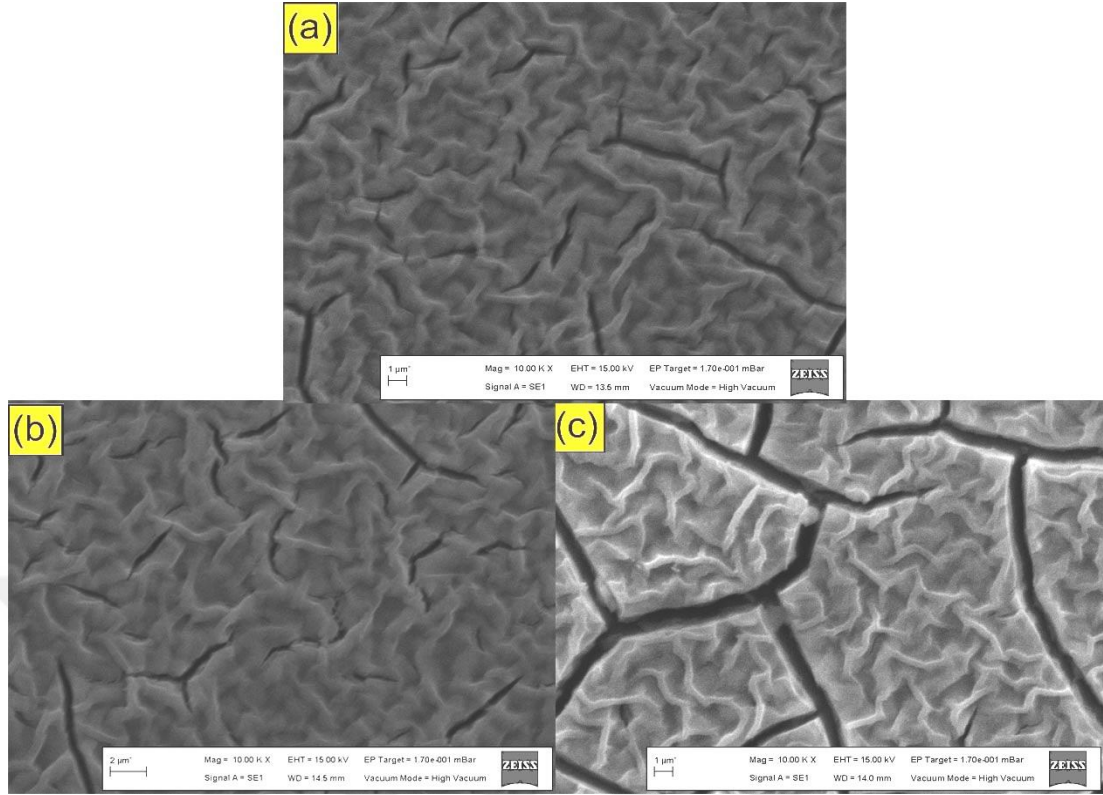
Şekil 4.1. - 4.5.'teki ince filmlerin SEM mikroyapıları incelendiğinde tüm ince film örneklerin yüzey morfolojisi ZnO fiber yapılardan oluştuğu görülmektedir. Bu fiber kalınlıkları aynı zamanda temperleme sıcaklığındaki artışla orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Altlık üzerine oluşturulan filmlerin kristalleşmesi için 400, 500 ve 600 °C'de temperleme işlemi yapılmıştır. Filmlerde kristalleşmenin en iyi olduğu ve morfolojinin daha iyi olduğu temperleme sıcaklığının 500 °C olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, SEM mikro yapılarından filmlerin temperleme işlemi esnasında filmlerde meydana gelen büzülme nedeniyle bazı bölgelerde çatlaklar gözlemlenmiştir.



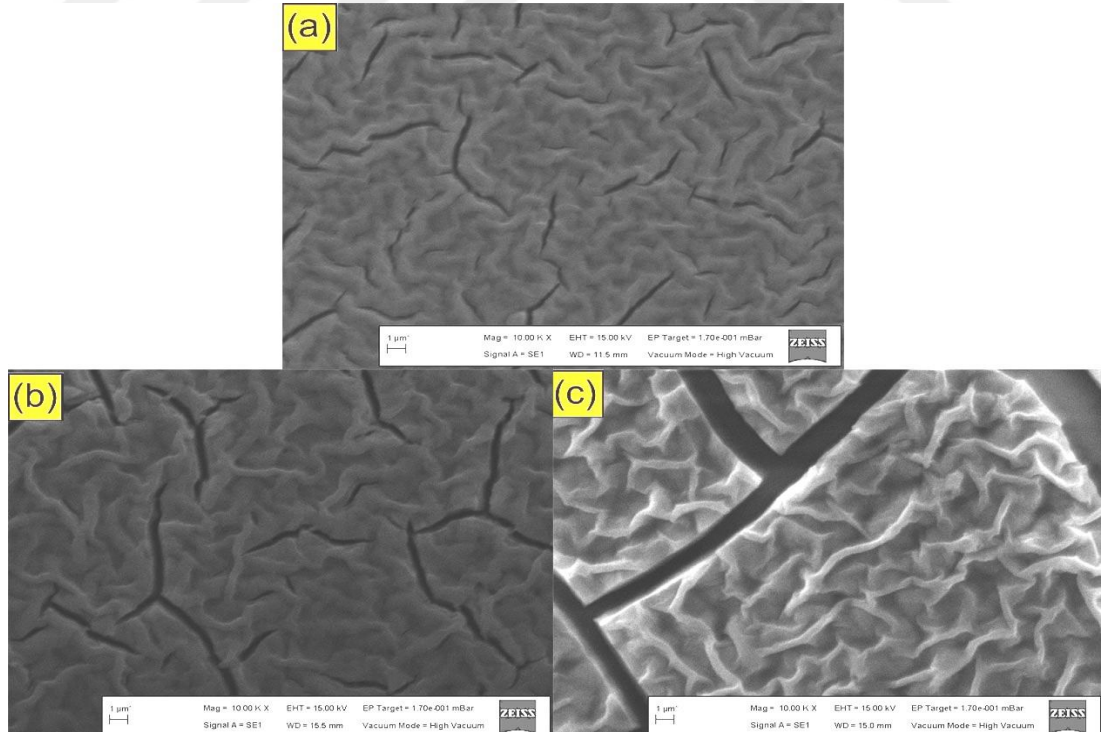
Şekil 4.1. 0Te0Tb ince filmlerin 400-500 ve 600 °C’de SEM mikro yapıları; (a) 400 °C . (b) 500 °C (c) 600 °C



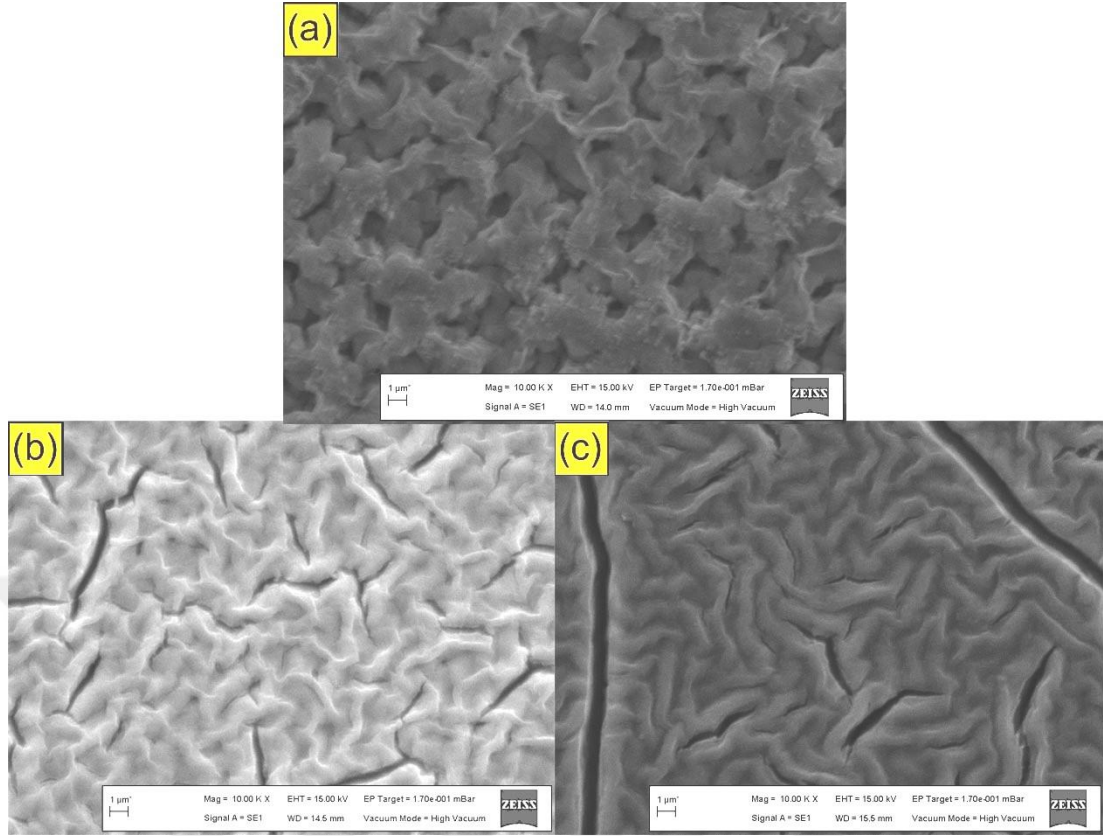
Şekil 4.2. 0Te6Tb ince filmlerin 400 ve 500 °C’de SEM mikro yapıları; (a) 400 °C . (b) 500 °C



Şekil 4.3. 2Te4Tb ince filmlerin 400-500 ve 600 °C’de SEM mikro yapıları; (a) 400 °C . (b) 500 °C (c) 600 °C

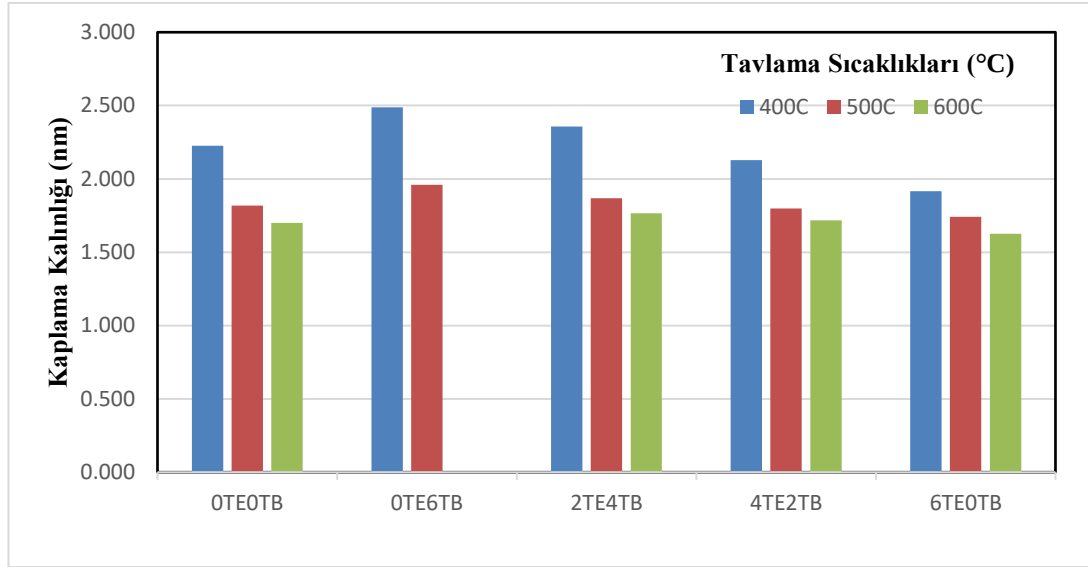


Şekil 4.4. 4Te2Tb ince filmlerin 400-500 ve 600 °C’de SEM mikro yapıları; (a) 400 °C . (b) 500 °C (c) 600 °C



Şekil 4.5. 6Te0Tb ince filmlerin 400-500 ve 600 °C’de SEM mikro yapıları; **(a)** 400 °C . **(b)** 500 °C **(c)** 600 °C

Sol-jel yöntemiyle ZnO, TBOT ve TEOS çözeltileri hazırlanmış ve cam altlık üzerine döndürme kaplamalı yöntemle 10 kat kaplama yapılmıştır. Temperleme sıcaklığının ince filmlerin kalınlıklarındaki değişim SEM ile ölçülerek belirlenmiştir. Şekil 4.6.’da ve Çizelge 4.1.’de temperleme sıcaklığı ile ince filmlerin kalınlığındaki değişimler verilmiştir. Temperleme sıcaklığı arttıkça ince filmlerin kalınlığında bir azalma meydana gelmiştir. Sıcaklığın artması ile moleküllerin birbirlerine bağlanarak kristalleşme eğilimi ve moleküllerin arasındaki mesafenin kısalmalarının bir sonucu olarak film kalınlıklarında bir azalma olmuştur.



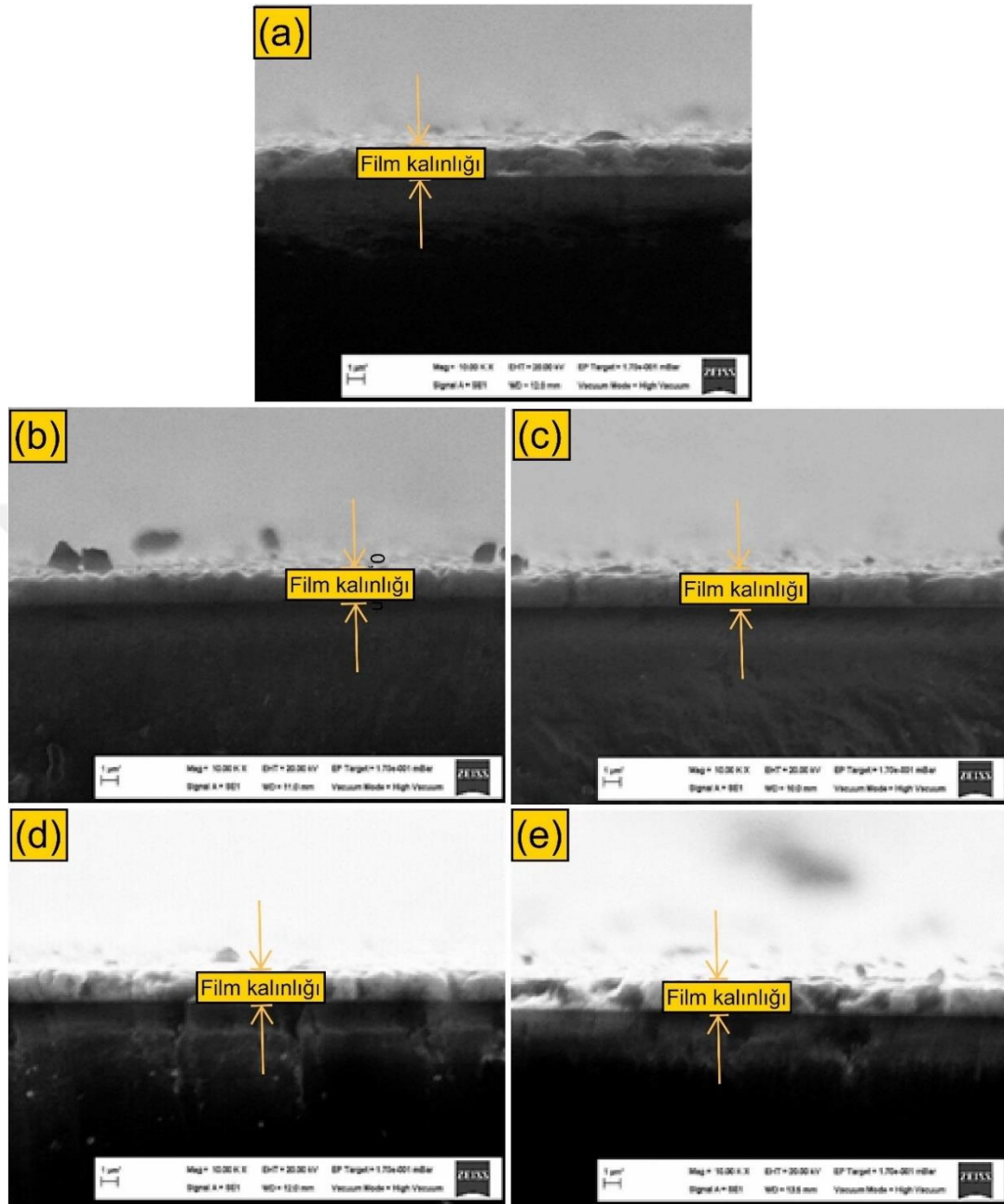
Şekil 4.6. Temperleme sıcaklığına bağlı olarak film kalınlıklarındaki değişim.

Çizelge 4.1.'de ve Şekil 4.6.'dan görüldüğü gibi ZnO kaplanmış ince filmlerin kalınlıkları TBOT içeriği arttıkça film kalınlığında bir artış meydana gelmiştir. TBOT'un içeriğindeki titanyumun atomik yarıçapı TEOS'taki silisyumdan daha büyük olması nedeniyle TBOT konsantrasyonu arttıkça film kalınlığı artmıştır.

Çizelge 4.1. İnce filmlerin kalınlığının temperleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

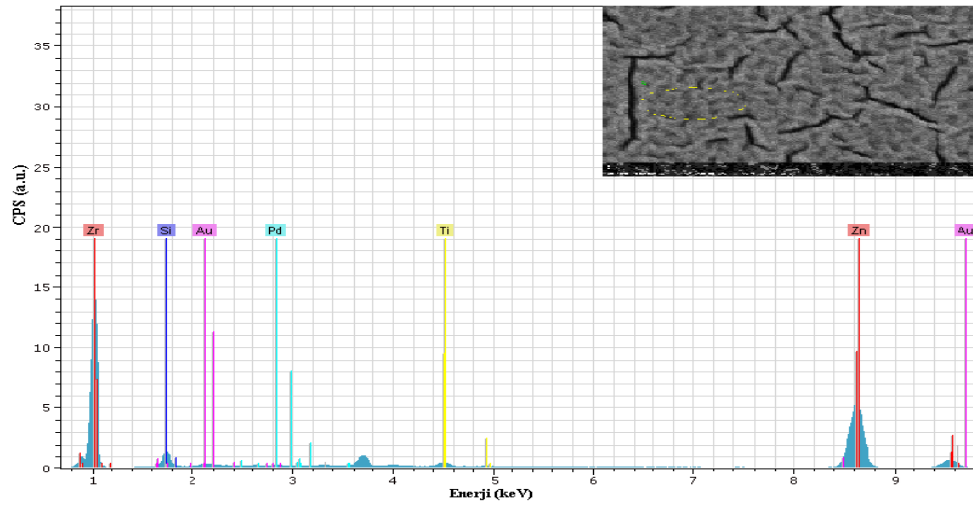
Temperleme sıcaklığı	OTE0TB	OTE6TB	2TE4TB	4TE2TB	6TE0TB
400 °C	2,227 nm	2,488 nm	2,358 nm	2,127 nm	1,916 nm
500 °C	1,817 nm	1,959 nm	1,869 nm	1,799 nm	1,741 nm
600 °C	1,699 nm	-	1,765 nm	1,718 nm	1,625 nm

Şekil 4.7.'de cam altlık ve kaplama film kalınlıklarının SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.7.'de 500 °C temperleme sıcaklığında ZnO, TEOS ve TBOT'tan oluşan ince filmlerin cam altlık üzerinde ve filmler arasında iyi bir adezyonun gerçekleştiği görülebilmektedir. İnce filmin altlık üzerine ve filmler birbirleriyle iyi bir adezyon göstermesi film tabakasının mekanik dayanımlarının iyi olmasına neden olacaktır.



Şekil 4.7. 500 °C’de temperlenmiş ince filmlerin kalınlıklarının SEM mikroyapıları; **(a)** 5C-0Te0Tb **(b)** 5C-0Te6Tb **(c)** 5C-2Te4Tb **(d)** 5C-4Te2Tb **(e)** 5C-6Te0Tb

Cam altlık üzerine ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerdeki element dağılımını görebilmek amacıyla EDX analizi yapılmıştır. Şekil 4.8.’de ve Çizelge 4.2.’de 500 °C’de temperlenmiş 5C-2Te4Tb ince filmlerin EDX elementel analiz sonuçları verilmiştir. EDX element analiz sonucuna göre 5C-2Te4Tb film tabakasında Zn, Ti ve Si elementlerin varlığını göstermiştir.



Şekil 4.8. 500 °C’de temperlenmiş 5C-2Te4Tb ince filmlerin EDX analizi.

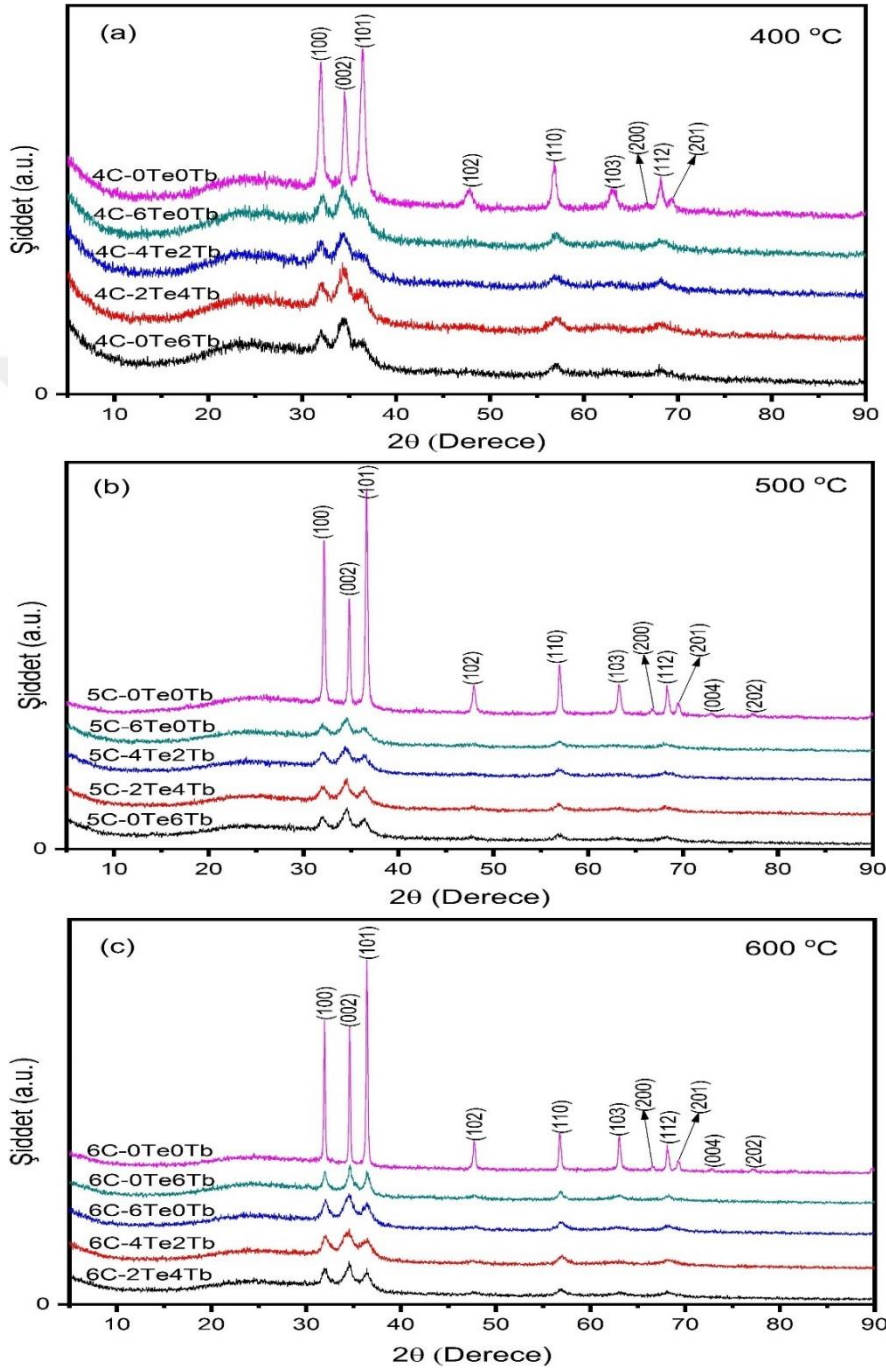
Çizelge 4.2. 500 °C’de temperlenmiş ince filmlerin EDX analizi element atomik ağırlık oranları.

Element	Atom numarası	Serisi	0Te0Tb	0Te6Tb	2Te4Tb	4Te2Tb	6Te0Tb
Zn	30	K	23.48	21.46	24.75	25.44	22.28
Pd	46	L	1.23	1.10	1.04	1.11	1.39
Au	79	L	0.46	0.42	0.41	0.46	0.47
O	8	K	74.83	75.3	68.41	67.13	68.64
Ti	22	K	-	1.49	0.71	0.43	-
Si	14	K	-	-	4.68	5.43	7.22
Toplam Atomik Ağırlık:			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

4.1.2. Filmlerin XRD ile yapısal analizi

ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin 400, 500 ve 600 °C’de temperleme işlemi sonrası filmlerde oluşan faz analizleri XRD ile yapılmış ve filmlerde oluşan XRD desenleri Şekil 4.9.’da verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda temperlenmiş ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin XRD desenleri, filmlerin (100), (002), (101), (102), (103), (110) ve (112) düzlemlerine sahip hekzagonal wurtzite kristal yapısında (P63mc, PDF 01-089-0511) olduğunu ortaya koymaktadır. Saf ZnO ince filmler tüm temperleme sıcaklıklarında TEOS/TBOT katkılı ZnO filmlere göre daha iyi kristallliğe sahipti. Temperleme sıcaklığına bağlı olarak saf ZnO filmlerin sıcaklık artışıyla birlikte (002) ve (101) pik şiddetinde bir artış olduğu gözlemlendi. Temperleme sıcaklığı arttıkça filmlerde kristallenme eğilimi artmıştır ve 500 °C sıcaklıkta hazırlanan saf ZnO filmler daha iyi kristallenme göstermiştir.

ZnO'ya TEOS ve TBOT eklenmesi sonucu kırınım deseninde bu katkılara dair herhangi bir kristal faz gözlenmemiştir. Ayrıca, TEOS ve TBOT katkısı filmlerin kırınım deseninde bazı piklerin kaybolmasına neden olmuştur.



Şekil 4.9. ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin XRD desenleri; **(a)** 400 °C, **(b)** 500 °C ve **(c)** 600 °C'de temperlenmiş.

Filmlerin birim hücre parametreleri (100) ve (002) düzlemlerinden Denklem 4.1. kullanılarak hesaplanmış ve birim hücre parametre değerleri Çizelge 4.3.'te verilmiştir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

Tüm filmler için birim hücre parametreleri $a = 3.22\text{-}3.24 \text{ \AA}$ ve $c = 5.15\text{-}5.22 \text{ \AA}$ civarında bulunmuştur. Bu değerler hekzagonal wurtzite yapısına oldukça yakındır (Gürses ve ark., 2020).

Filmler için tane büyüklüğü $5.76\text{-}42.85 \text{ nm}$ seviyesinde elde edilmiştir. Temperleme sıcaklığının artması hazırlanan filmlerdeki tane büyüklüğünün artmasına neden olmuştur. 400°C de temperlenmiş ZnO filmi için tane büyüklüğü 20.75 nm iken, 500°C de 42.85 ve 600°C de 67.04 nm değerine ulaşmıştır.

Çizelge 4.3. İnce filmlerin birim hücre parametreleri.

Film kodları	Birim hücre parametreleri (Å)		Kristal tane büyüklüğü (nm)
	a	c	
4C 0Te0Tb	3.227	5.195	20.75
4C 0Te6Tb	3.223	5.186	7.50
4C 2Te4Tb	3.219	5.195	6.74
4C 4Te2Tb	3.237	5.195	5.76
4C 6Te0Tb	3.231	5.218	8.78
5C 0Te0Tb	3.213	5.152	42.85
5C 0Te6Tb	3.227	5.184	13.30
5C 2Te4Tb	3.239	5.186	6.77
5C 4Te2Tb	3.231	5.213	6.92
5C 6Te0Tb	3.227	5.175	7.79
6C 0Te0Tb	3.235	5.183	67.04
6C 0Te6Tb	3.231	5.178	24.10
6C 2Te4Tb	3.239	5.192	7.85
6C 4Te2Tb	3.233	5.187	8.35
6C 6Te0Tb	3.239	5.192	7.93

4.1.3. Filmlerin FT-IR ile yapısal analizi

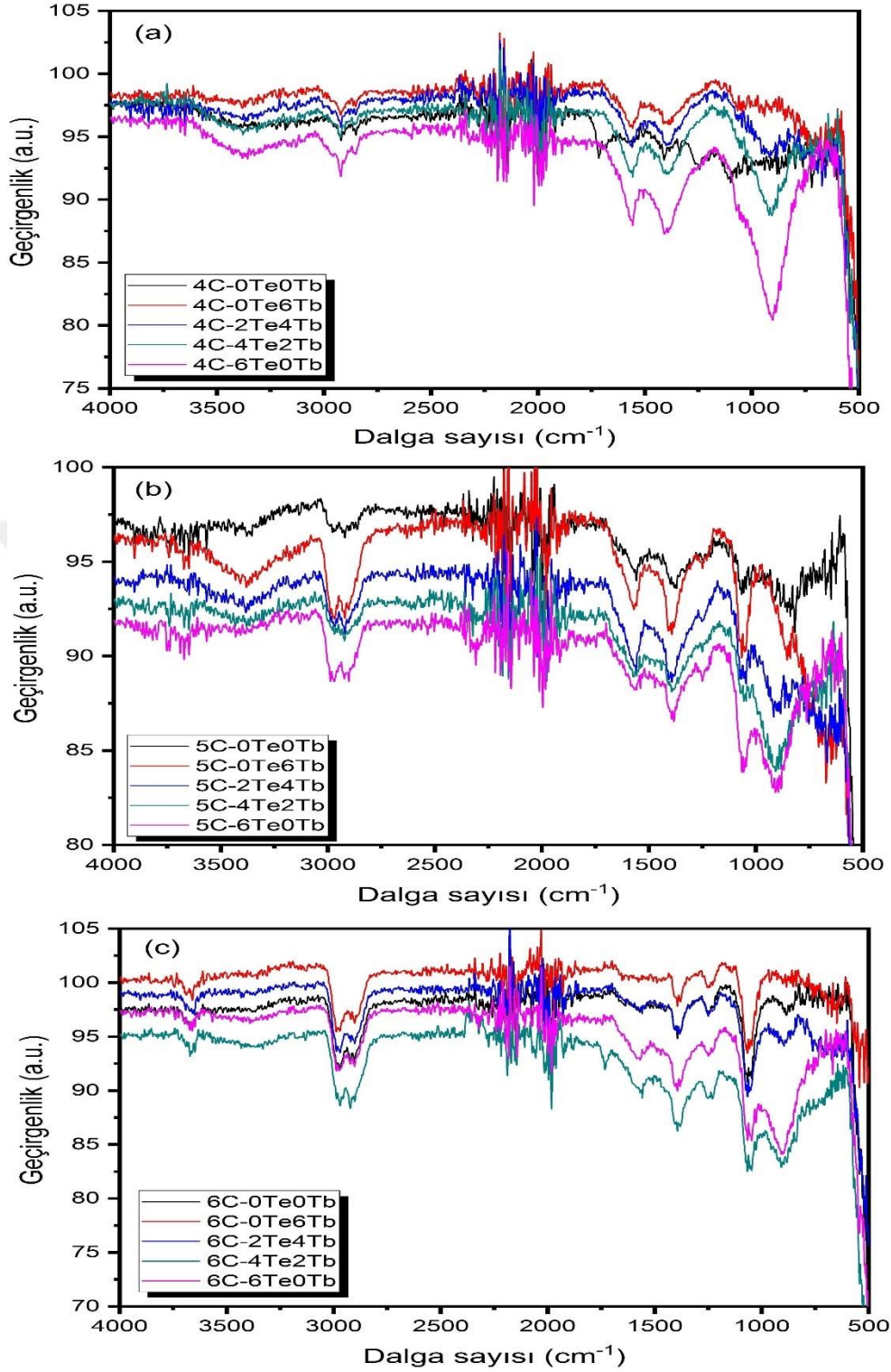
ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin 400, 500 ve 600 °C'de temperleme işlemi sonrası filmlerde oluşan Zn-O, Ti-O, ve Si-O bağlarındaki değişimi görebilmek için filmlerdeki bağların titreşim modlarının FT-IR ölçümleri yapılmıştır ve filmlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.10.'da verilmiştir. Bu amaçla Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, ÜSKİM'de bulunan Perkin Elmer Marka 400 FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Burada cam yüzey üzerindeki filmlerin spektrumları MIR bölgede ATR tekniği kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

Spektrumlardan da görüldüğü gibi sıcaklığa bağlı olarak atomlar arasındaki bağların kızılötesi ışıktan farklı olarak etkilendiği gözlemlenmektedir. İlk sıcaklık grubumuzda bulunan (400 °C) filmlere bakıldığında (Şekil 4.10.'a); genel anlamda tüm spektrumların birbirine benzediği fakat artan TEOS konsantrasyonuna bağlı olarak bantlarda şiddetlenme gözlemlenmektedir. 3500-3250 cm^{-1} aralığında gözlemlenen geniş yayvan bant $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 3000 ve 2750 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki gürültülü titreşim bantları ise TEOS ve TBOT yapılarındaki alifatik $\nu(\text{C-H})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. Daha düşük dalga boylarına inildiğinde Ti-O, Zn-O ve Si-O bağlarına ait titreşimlerle karşılaşmaktayız. 1507–1239 ve 875–795 cm^{-1} aralığındaki bantlar, Si–O–Si bağlarının sırasıyla simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine atanabilir. 931–919 cm^{-1} 'deki bantlar, Si–O–Ti bağlarının gerilme titreşimine bağlanabilir ve 532–510 cm^{-1} aralığındaki bantlar, Ti–O–Ti birimlerinin simetrik gerilme titreşimlerine atanabilir (Perez, 2020).

Sol-Jel tekniğiyle elde edilen ZnO katkılı TiO ve SiO filmlerin FTIR spektrumlarında bakılması gereken en önemli nokta (M-O) metal-oksijen bağlarının titreşimleridir. Artan sıcaklıkla birlikte TEOS ve TBOT yapılarında bulunan oksijen atomları üzerinde bulunan ortaklaşmayan elektron çiftleri iki geçiş metal arasında bir oksijen köprüsü oluşturmakta ve buna bağlı olarak artan sıcaklıkla birlikte titreşim bant şiddetleri arttığı gibi daha yüksek dalga boyuna (maviye) doğru kaymaya neden olmaktadır.

500 °C’de gerçekleştirilen işlemler sonucunda elde edilen FTIR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.10.’b) yine benzer durum söz konusu olmuştur. Tetraütültitanat (TBOT)’da bulunan titanyum atomu, Tetraetilortasilikat’da (TEOS) bulunan silisyum atomlarıyla oksijen köprüsü oluşturma reaksiyonundan sonra, ilgili FTIR spektrumunda dört adet bütan siloksan polimer tabakasının oluşumu görülmektedir. Bütanol gruplarının gerilme ve bükülme titreşimleri açıkça görülebilir (Şekil 4.10.b), C-H bağının gerilme titreşimleri sırasıyla 695 ve 646 cm^{-1} ’de mevcuttur (Tsiourvas ve ark., 2021). Siloksan köprülerinin oluşumu, Si-O-Si bağının (1.021 cm^{-1}) ve eğilme titreşiminin (793 cm^{-1}) birleştirilmiş anti simetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden açıkça görülmektedir. 968 cm^{-1} ’de bulunan küçük bir tepe noktası, bir miktar silanolün varlığını gösterir. 910 cm^{-1} ’de küçük bir omuz olarak görünen ilgili germe titreşiminden Ti-O-Si bağı oluşumuna dair kanıtlar olmasına rağmen (Matsuura ve ark., 2022; Gu, ve ark., 2004), polimerik siloksanın titanyum yüzeyine kimyasal açıdan ankrajı için kesin kanıt olduğunu ifade eder.

600 °C’deki gruplar incelendiğinde yine artan TEOS’a bağlı olarak artan şiddet ve daha yüksek dalga boyuna doğru kayma devam etmektedir. Bu grupta bantlar daha net ve anlaşılır bir hal almaktadır. 1078 cm^{-1} ’deki (Şekil 4.10.c) absorpsiyon, Si-O-Si için karakteristik piktir. 813 cm^{-1} ’de gözlenen tepe Si-O-Si simetrik gerilmeden kaynaklanmaktadır. 1639 cm^{-1} ’deki geniş absorpsiyon, OH bükülme titreşimleriyle eşleşir ve kimyasal olarak absorbe edilmiş suya atfedilir. 3458 cm^{-1} ’deki iyi tanımlanmış tepe noktası, OH germe titreşimlerini gösterir. 923 cm^{-1} ’de gözlemlenen tepe Si-O-Ti titreşimlerine karşılık gelir. $455\text{-}612 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen bant Ti-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.10. ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin FT-IR spektrumları; (a) 400 °C, (b) 500 °C ve (c) 600 °C'de temperlenmiş.

4.1.4. Filmlerin Raman spektroskopisi ile yapısal analizi

ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin 400, 500 ve 600 °C'de temperleme işlemi sonrası filmlerde oluşan Zn-O, Ti-O, ve Si-O bağlarındaki değişimi görebilmek için Raman spektroskopisi analiz yapıldı. Filmlerin Raman spektrumları Şekil 4.11.'de verilmiştir.

FTIR gibi Raman spektroskopisinde, bir maddenin yapısı veya özellikleri hakkında çok önemli bilgiler elde etmek için ışığın madde ile etkileşimini kullanan moleküler bir spektroskopi tekniğidir. Raman spektroskopisi tarafından sağlanan bilgiler, bir ışık saçılma sürecinden kaynaklanırken, kızılötesi spektroskopi, ışığın absorpsiyonuna dayanır. Raman spektroskopisi, moleküller arası ve moleküller arası titreşimler hakkında bize bilgi sağlar ve bir reaksiyonun daha geniş bir şekilde anlaşılmasını sağlayabilir. Hem Raman hem de FTIR spektroskopisi, bir molekülün spesifik titreşimlerinin spektral özelliğini sağlar ve bir maddenin tanımlanması için değerlidir. Sıralı Raman spektroskopisi, kristalleşme süreçlerini izlemek ve reaksiyon mekanizmalarını ve kinetiği ortaya çıkarmak için de kullanılır. Bu veriler, analiz araçlarıyla birleştirildiğinde reaksiyonun doğru bir şekilde anlaşılmasını ve optimize edilmesini sağlar. Amorf tan kristale faz geçişlerini, oksijen kusurlarını, stres durumunu, geçiş metal oksitlerinde kuantum boyutu etkilerini araştırmak için kullanılabilecek önemli bir enstrümantal araçtır. Raman saçılması, nanokristal partikül boyutunu değerlendirmek için basit, hızlı ve etkili bir teknik olarak kullanılabilir.

Şekil 4.11.'a-c'de görüldüğü gibi, farklı yüzde oranlarında TEOS ve TBOT katkılı katkılı ZnO ince filmlerin Raman spektrumları gösterilmektedir. Raman-aktif durumdaki Raman kaymaları, genellikle ince film yapılarının özellikleri olarak kabul edilen daha yüksek dalga boylarına doğru kaymalar gösterir. Bununla birlikte, çeşitli katkı maddeleri ile zenginleştirilmiş morfolojilerdeki tipik Raman-aktif modların bazıları için, Raman kaymalarının yoğunluğunun azaldığı ve daha düşük dalga boylarına doğru kaydığı görülmektedir.

Enerjideki kaymalar bize yapıdaki fonon geçişleri hakkında oldukça önemli bilgiler verir. Bunun dışında Raman'dan malzemelerin kristal veya amorf yapısını belirleyebiliriz. ZnO kristallerinin 398 cm^{-1} 'de (çizgi genişliği $3,2 \text{ cm}^{-1}$) bir Raman kayması gösterdiği literatürde belirtilmektedir (Abdulgafour ve ark., 2010). Ancak amorf yapıda olan ZnO çok geniş bir bant olarak 480 cm^{-1} de pik vermektedir. Mikrokristalin malzemeler amorf ve kristal arasında bir yapıya sahipse, çok büyük bir çizgi genişlemesi ile sonuçlanan maviye kayma gözlenir. ZnO genellikle C4ev uzay grubuna ait olduğu için kafes yapısı altıgen wurtzite şeklinde kristalleşir. VSEPR modelindeki grup teorisine göre, gözlenen fonon 2E2, 2E, 2A ve 2B simetrilerine aittir. Yine, iki B, simetri tipi Ramanları aktif görünmemektedir. Şekil 4.11 a'da, ZnO filmi ve bunların TBOT ve TEOS katkılı $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de katkılı film durumları için ölçülen Raman spektrumlarını göstermektedir. Çinko oksit filmlerin yapısal Raman kaymaları incelendiğinde saf halde $300\text{-}615 \text{ cm}^{-1}$, $700\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ ve $1085\text{-}1280 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında bazı yoğun pikler gözlenmektedir. Raman kaymaları 396, 426, 485, 798, 1086, 1240, 1386, 1428, 1503 cm^{-1} dalga boylarında görülür. Düşük frekans bölgesinde, tüm filmler için $382\text{-}426 \text{ cm}^{-1}$ civarında pikler gözlenmektedir. Bunlar, sol-jel ile hazırlanan ZnO filmlerinin iki polar olmayan optik fonon (E2) moduna ait olduğunu gösterir. TEOS katkılı Çinko oksit filmlerin (Z50) E2H modunun tepe konumunun $47,19$ 'dan $33,21 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı gözlemlenmiştir. ZnO ve bunların katkılı (TEOS ve TBOT) filmleri için sırasıyla 4C-0TE0TB, 4C-0TE6TB, 4C-2TE4TB, 4C-4TE2TB, 4C-6TE0TB kodlu $1190, 1175, 1156, 1110 \text{ cm}^{-1}$ pikler öne çıkmaktadır. Bu durum ZnO'nun E1 (LO) modundan kaynaklanmaktadır. Raman zirvesinin yoğunluğunun, oksijen varlığında ZnO filmindeki fazla çinkonun oksidasyonunun bir sonucu olarak ortaya çıktığını gösterir. Sonuç olarak geçiş metalleri katkılı çinko oksit filmler 732 nm 'de He-Ne lazer ile uyarıldığında yapının altıgen wurtzite kristali olduğu ve bu kafes yapısında TEOS TBOT yapısında bulunan Silisyum ve Titanyum metallerinin oksijen atomları ile bağlandığı görülmektedir. Böylece üzerinde daha fazla enerji tutarak mavi bölgeye doğru kayar. Bu sayede malzemenin çalışma alanları daha da genişletilecektir.

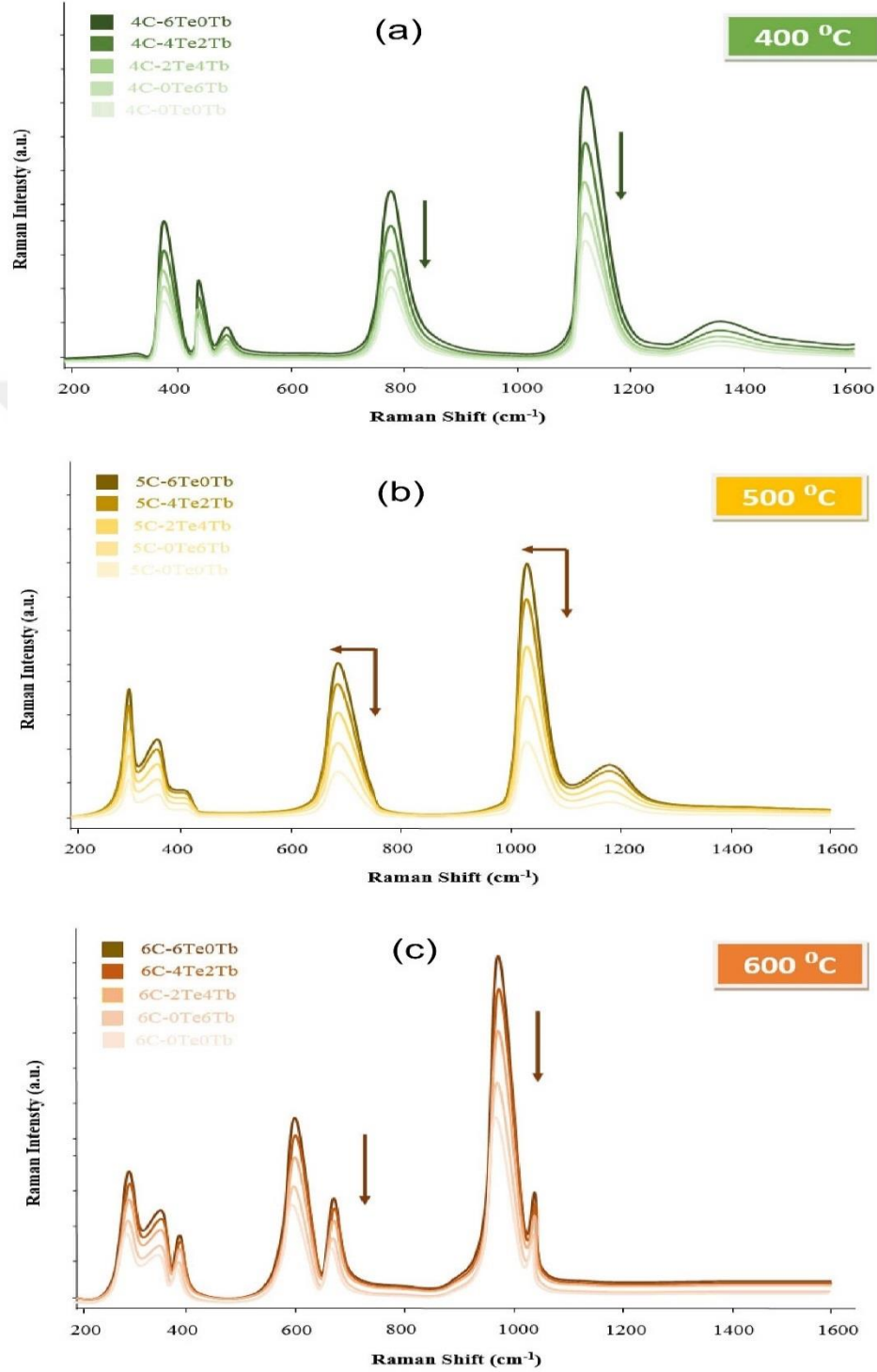
$500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de hazırlanan bu hibrit malzemelerin Raman spektrumları Şekil 4.11.'b'de gösterilmektedir. Hepsi Si-O ve Ti-O bağlarının tipik bantlarını

göstermektedir. 750 cm^{-1} 'de düşük yoğunluklu bir bant görünür ve Si-OH (hidrolize TEOS'tan) ile oksijen atomu içeren ZnO molekülleri arasındaki ko-polimerizasyon reaksiyonuna atanır (Saintflour ve Papirer, 1982). 800 cm^{-1} 'de çok hafif şiddetli SiO_2 camının ağ yapısı ile ilişkili bir bant belirir (Matson ve ark., 1983). 520 cm^{-1} 'deki tepe ve 490 cm^{-1} 'deki omuz, TEOS moleküllerinin Si-O bükülme titreşimlerine karşılık gelir (Glaser ve Wilkes, 1987). 397 cm^{-1} 'de raman spektrumlarında silika ve silikat camlarına karşılık gelen bir bant da bulunmuştur. 1100 cm^{-1} 'de bulunan ilk bant, silika yapısındaki 4 üyeli tetrahedral SiO_4 titreşimsel olarak izole edilmiş halkalarına atfedilmiştir ve 1190 cm^{-1} 'de bulunan bant, köprü oksijeninin silikon atomlarına göre simetrik hareketinden kaynaklanmaktadır. Si-O-Si) üç boyutlu ağ yapısındadır (Matson ve ark., 1983). Son zamanlarda, To ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, moleküler dinamik simülasyonlar kullanılarak (To ve ark., 2008) 700 cm^{-1} bandının muhtemelen 3 üyeli halkaların varlığı ile ilişkili olabileceği ve 405 cm^{-1} bandının hem 3 hem de 4 üyeli halkaların varlığı ile ilişkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Titanyum bileşiklerinin konsantrasyonları arttığında ise (TBOT), Şekil 4.12.'b'de ki spektrumlarda gösterilmektedir. Si-O-Ti bağları 1035 cm^{-1} 'de (Knight ark., 1989) görünürken, yapıda amorf halde bulunan titanyum oksit malzemelerin Ti-O-Ti bağları 1200 cm^{-1} 'de (Venz ve ark., 1997) görülmektedir. Artan TBOT konsantrasyonuyla birlikte daha düşük dalga boyuna doğru bir eğilim söz konusudur. Bu bantlar, TiO_2 -anataza karşılık gelenlerin benzer konumlarında yer alır ve Raman spektroskopisi ile saptanabilen, ancak birim hücre bakımından XRD tarafından saptanamayacak kadar küçük kristalitlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

600°C 'de hazırlanan malzemelerin Raman davranışları da değişiklik göstermektedir. Bu numunelerin Raman spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.11.'c) daha düşük dalga boyundaki piklerin kaynaştığı ve yüksek dalga boylarında ise yeni piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum şunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda temperleme işlemi TEOS ve TBOT moleküllerinin ZnO film yüzeyine merkez metal atomları üzerindeki oksijen köprüsüyle bağlı yapıları bozulmaktadır.

Artan TEOS konsantrasyonuna bağılı olarak yine düşük dalga boyuna doğru kayma gerçekleşmektedir.



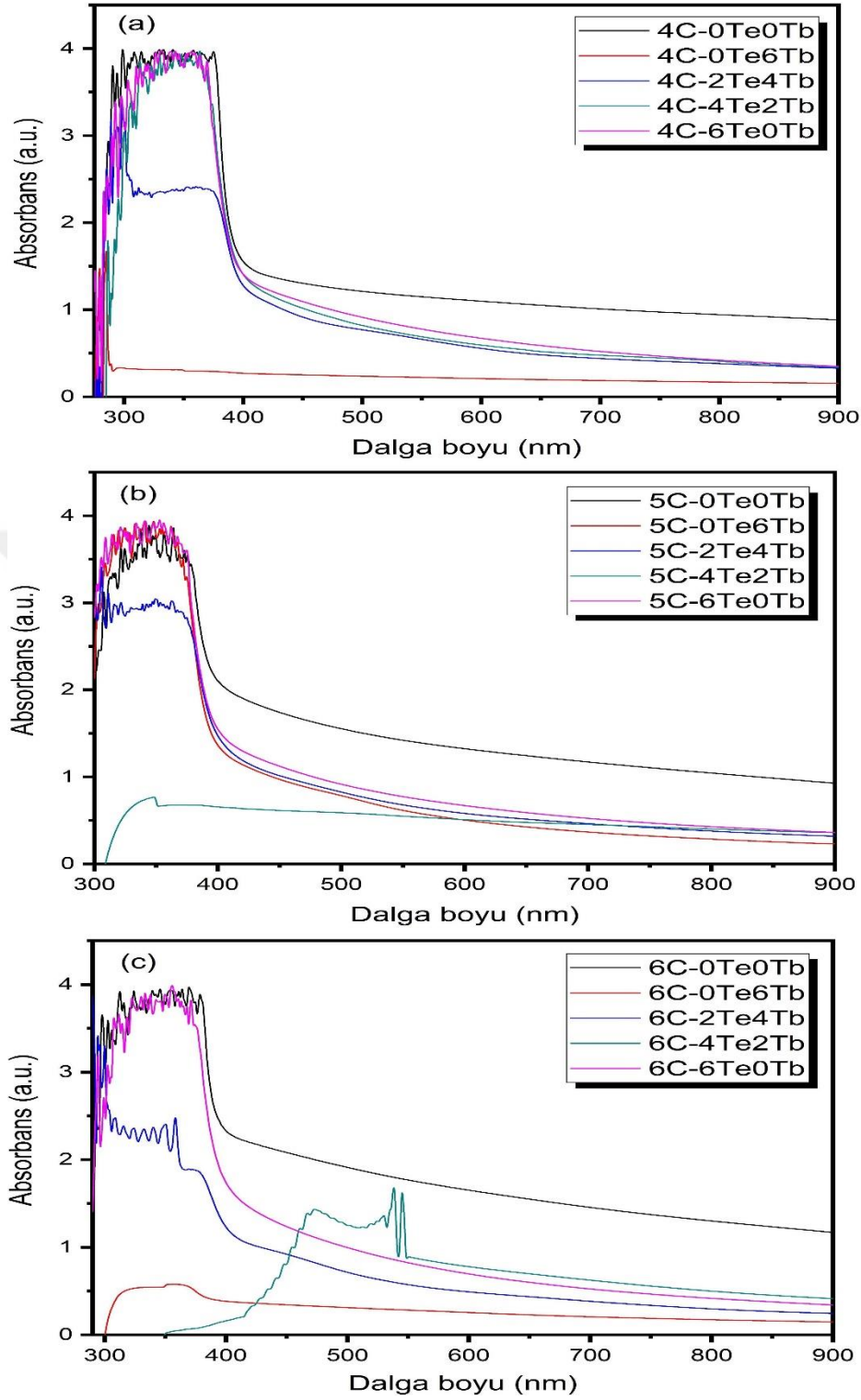
Şekil 4.11. ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin Raman spektrumları; (a) 400 °C, (b) 500 °C ve (c) 600 °C'de temperlenmiş.

4.2. Filmlerin Optiksel Özellikleri

4.2.1. Filmlerin UV-vis analizi

Cam altlıklara ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış 400, 500 ve 600 °C'de temperlenmiş ince filmlerin optik özellikleri UV-vis spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Bu filmlerin UV-vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.12.'de verilmektedir.

Tüm filmlerin %95 den büyük optiksel geçirgenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Uv-Vis grafikleri incelendiğinde 400°C de tavlanmış filmlerin 400 nm civarında band kenarına sahip olduğu bulunmuştur. Fonksiyonel oksit ince filmlerin optik geçirgenliğinin film kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, yoğunlaşma, kristallik ve yapısal homojenlikten güçlü bir şekilde etkilendiği bilinmektedir (TsayWan ve Chiu, 2020). XRD spektrumu aynı katkı oranlarında temperleme sıcaklığının artması ile tane büyüklüğü değerlerinde bir artma olduğunu göstermiştir. Tane büyüklüğü değerlerindeki bu artış Uv spektrumunda aynı katkı oranlarında sıcaklığın artması ile band kenarı maviye kayma olarak gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda maviye kaymanın temperleme sıcaklığı ve kristal yapısındaki değişimin bir sonucu olarak partikül boyutundaki bir artıştan kaynaklanıyor olabileceği ifade edilmiştir (Hee ve ark., 2012). 4C-0Te6Tb ve 6C-0Te6Tb filmleri için bu band kenarı diğer filmlerden daha düşük bölgelerde gözlemlenmiştir. Mavi bölgede gözlemlenen bu band kenarının Çinko oksite TBOT eklenmesinin Burstein-Moss etkisine neden olduğuna inanılmaktadır (Shan, 2004).



Şekil 4.12. ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin UV-vis spektrumları; **(a)** 400 °C, **(b)** 500 °C ve **(c)** 600 °C'de temperlenmiş.

4.2.2. Filmlerin fotoluminesans analizi

Cam altlıklara ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış 400, 500 ve 600 °C'de temperlenmiş ince filmlerin fotoluminesans spektrumları oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Fotoluminesans spektroskopisi genelde yarı iletkenlerdeki (Si ve Ge atomları) optik hareketlerin incelenmesinde ile birlikte malzemenin özellikleri ile ilgili bilgi almak için uygun bir tekniktir. Malzemelerin mor ötesi ışık ile uyarılması sonucu emisyonlar oluşur. Madde-ışık etkileşmesiyle yayılan bu işlem, ışık demetinin gelmesi sonucunda oluşan elektron ile boşluk çiftlerinin yeniden tutunması ile meydana gelir. Floresans egzitasyon ve emisyon özellikleri, genel olarak 24 °C'sıcaklık da yapılır. Farklı TEOS ve TBOT konsantrasyonlarında hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda tavlama sıcaklıkları ile hafifçe daha yüksek dalga boyuna (maviye kayma) kaymıştır. Ek olarak, fotoluminesans spektrumları ayrıca mor ve görünür aralıklarda emisyon bandı sergiler.

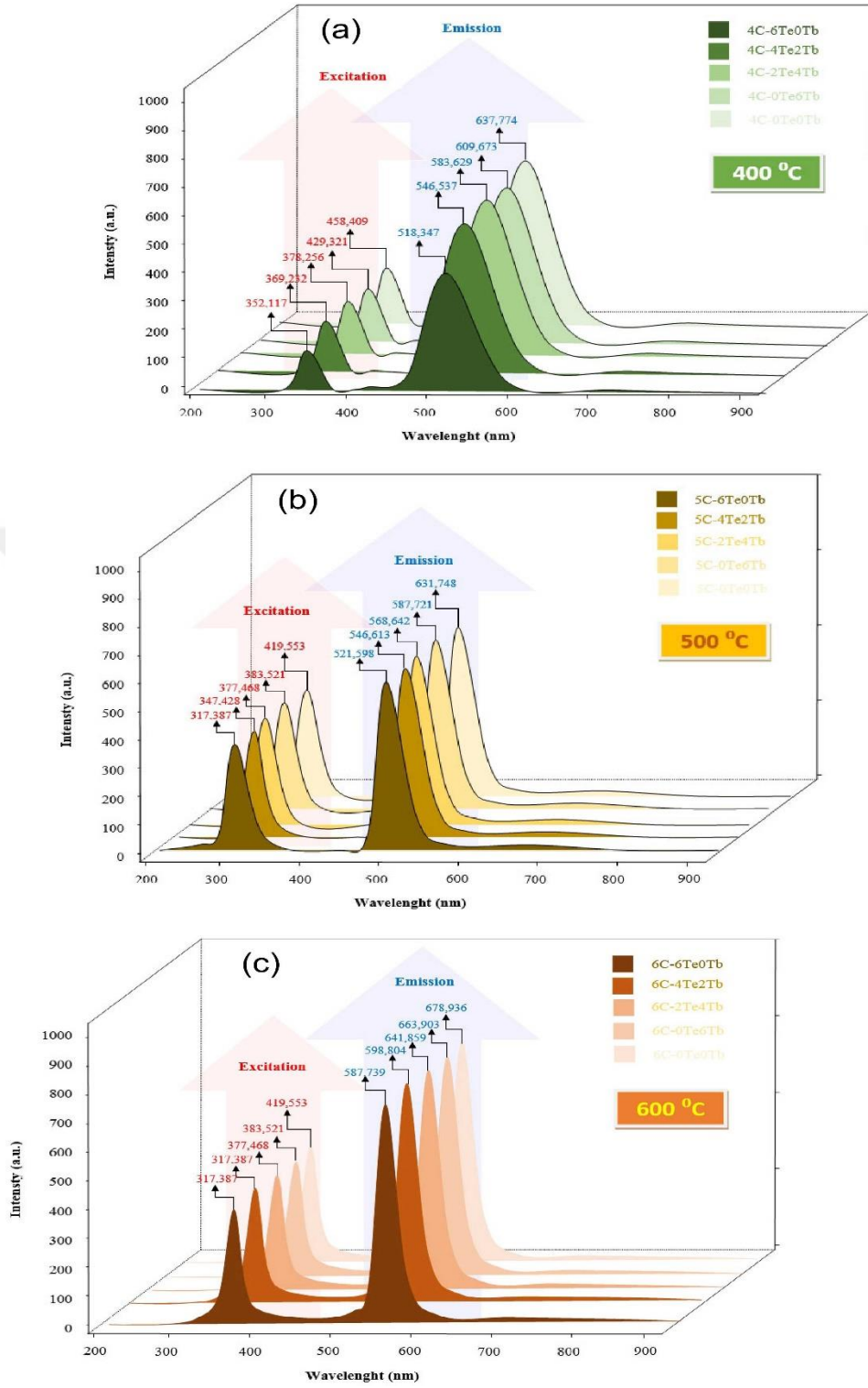
Fotoluminesans spektrumları, UV aralığına (~360 nm) (Q. Lu ark.. 2009) yakın olan ve yaklaşık 350 nm'de gözlenen bir omuza sahip olan yaklaşık 375 nm'de gözlemlenen keskin bir fotoluminesans bandı sergiler. Bu bandın kökeni silikona veya ara yüz tuzakları ile değerlik bandı arasındaki ışımsal geçişe atfedilebilir. Bunlar, ZnO-SiO₂ sınırlarındaki bölgelerde bulunur (Kong ve ark., 2001). Bu tepe noktasının yoğunluğu azalmış ve artan TEOS konsantrasyonu veya tavlama sıcaklıkları ile hafifçe daha yüksek dalga boyuna (maviye kayma) kaymıştır. Ek olarak, fotoluminesans spektrumları ayrıca mor ve görünür aralıklarda emisyon bandı sergiler.

Şekil 4.13.'te 458 nm'de ortalanmış lüminesans tepe noktası, ara yüzey tuzakları ve değerlik bandı arasındaki ışımsal geçişlere, 455 nm ve 435 nm'deki görünür tepe noktaları, ZnO'da bulunan yüzey kusurlarından kaynaklıdır.

Ayrıca, TEOS konsantrasyonu ağırlıkça %0'dan %6'ya yükseldikçe, bu tepe noktalarının yoğunlukları artar ve Şekil 4.13'te gösterildiği gibi yüksek tavlama sıcaklığında tamamen şiddetlenir. Bu geniş emisyon bantlarının yoğunluğu çevreye oldukça duyarlıdır ve esas olarak film yüzey/hacim oranına bağlıdır.

ZnO'nun yaklaşık 370 nm'de UV yakın bant kenarı emisyon zirvesi ve 450-620 nm arasında değişen görünür emisyon bandı sergilediği yaygın olarak bilinmektedir (Cho ve ark., 1999). Genel olarak, görünür bölgedeki emisyon bandı, ZnO'daki yapısal kusurlarla ilişkilidir.

ZnO-SiO₂ nanokompozitinin elde edilen fotoluminesans sonuçları, kusur emisyonundan kaynaklanan büyük bir rekabet sergiler ve hem oksijen boşluklarındaki hem de çinko ara boşluklarındaki artış nedeniyle, TEOS içeriği arttıkça ve özellikle ağırlıkça %6 konsantrasyonda UV emisyonunun bastırıldığını göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda ve konsantrasyonda hazırlanan ürünlerin emisyon spektrumları birbirinden farklıdır, bu da ZnO-SiO₂'nin PL özelliğinin hazırlama koşullarına çok duyarlı olduğunu doğrular.



Şekil 4.13. ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin fotoluminesans spektrumları; **(a)** 400 °C, **(b)** 500 °C ve **(c)** 600 °C’de temperlenmiş.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada; ZnO, TEOS ve TBOT'tan oluşan üçlü kompozisyon sol-jel yöntemiyle hazırlanarak antireflektif ve hidrofobik amaçlı ince film kaplamalar cam altlık üzerine yapılmıştır. İnce filmlerin optik ve yapısal özellikleri SEM, XRD, UV-vis, PL, Raman spektroskopisi ve FTIR kullanılarak incelenmiştir.

SEM mikroyapıları ince film örneklerin yüzey morfolojisinin ZnO fiber yapılardan oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca ZnO kaplanmış ince filmlerin kalınlıkları ise TBOT içeriği arttıkça artmıştır.

Farklı sıcaklıklarda temperlenmiş ZnO, TEOS ve TBOT kaplanmış ince filmlerin XRD desenleri hekzagonal wurtzite kristal yapısında olduğunu gösterdi. Temperleme sıcaklığı arttıkça filmlerde kristallenme eğilimi artmıştır ve 500 °C temperleme sıcaklığında hazırlanan saf ZnO filmler daha iyi kristallenme göstermiştir.

Raman spektroskopisi sonuçları ZnO ve bunların katkılı (TEOS ve TBOT) filmleri için sırasıyla 4C-0TE0TB, 4C-0TE6TB, 4C-2TE4TB, 4C-4TE2TB, 4C-6TE0TB kodlu örneklerde 1190, 1175, 1156, 1110 cm^{-1} pikler meydana gelmiştir. Raman zirvesinin yoğunluğunun, oksijen varlığında ZnO filmindeki fazla çinkonun oksidasyonunun bir sonucu olarak ortaya çıktığını gösterdi. Sonuç olarak, geçiş metalleri katkılı çinko oksit filmler 732 nm'de He-Ne lazer ile uyarıldığında yapının hekzagonal wurtzite kristali olduğu ve bu kafes yapısında TEOS TBOT yapısında bulunan Silisyum ve Titanyum metallerinin oksijen atomları ile bağlandığı göstermiştir.

Tüm filmlerin %95 den büyük optiksel geçirgenliğe sahip olduğu bulunmuştur. UV-Vis sonuçlarından 400°C de tavlanmış filmlerin 400 nm civarında band kenarına sahip olduğu bulunmuştur. Temperleme sıcaklığının artışı ile kristal tane büyüklüğü değerlerinde bir artışa yola açmıştır. Bu kristal boyutundaki artış UV spektrumunda

aynı katkı oranlarında sıcaklığın artmasıyla birlikte band kenarı maviye kayma olarak gözlemlenmiştir.

Filmlerin fotoluminesans spektrumlarında pik şiddeti yoğunluğu azalmış ve artan TEOS konsantrasyonu veya tavlama sıcaklıkları ile hafifçe daha yüksek dalga boyuna (maviye kayma) kaymıştır. Ek olarak, fotoluminesans spektrumları mor ve görünür aralıklarda emisyon bandı sergilemiştir. 458 nm'de ortalananmış lüminesans tepe noktası, ara yüzey tuzakları ve değerlik bandı arasındaki ışımsal geçişlere, 455 nm ve 435 nm'deki görünür tepe noktaları ise ZnO'da bulunan yüzey kusurlarından kaynaklı ortaya çıkmıştır. Filmlerde TEOS içeriği arttıkça ve özellikle ağırlıkça %6 konsantrasyonda UV emisyonunun bastırıldığını göstermiştir.

5.2. Öneriler

Cam altlık üzerine ZnO kaplama yapıp daha sonra film üzerine TEOS ve TBOT oranları değiştirilerek ayrı kaplama yapılabilir.

Cam altlık üzerine sol-jel yöntemi ile hazırlanan ZnO, TEOS ve TBOT yeni bir yöntem ile kaplama yapıp döndürmeli kaplama yöntemiyle karşılaştırılabilir.

Bu sunulan çalışmada cam altlık üzerine ZnO, TEOS ve TBOT 10 kat kaplama yapılmıştı. Bu kaplama tabaka sayısının en az 20 kat yapılması film kalınlıklarının morfolojisinin incelemesini kolaylaştırabilir.

Cam altlık üzerine çok ZnO, TEOS ve TBOT çok katmanlı olarak, bir tabaka ZnO, sonra üstüne TEOS ve ardından üstüne TBOT kaplama yapılabilir. Bunun optik ve yapısal özelliklere etkisi araştırılabilir.

Hidrofobik özellikler ölçülüp karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- AHZAN, S. DARMİTO, D. NUGROHO, F. A. A. and PRAYOGİ, S., 2021, Synthesis and Characterization of ZnO Thin Layers using Sol-Gel Spin Coating Method. 190.s
- AHMAD, A. A. AL-BATAİNEH, Q. M. ALSAAD, A. M. SAMARA, T. O. and AL-İZZY. K. A., 2020, Optical properties of hydrophobic ZnO nano-structure based on antireflective coatings of ZnO/TiO₂/SiO₂ thin films. 11.s
- ALMEİDA, M. P. S. NUNES, L. M. GONÇALVES, R. R. RİBEİRO, S. J. L. and MAİA, L. J. Q., 2016. Structural properties and visible emission of Eu³⁺-activated SiO₂-ZnO-TiO₂ powders prepared by a soft chemical process. Optical Materials, 62, 438-446.
- BENİMMÜHENDİSİM, 2020. Sol jel yöntemi nedir?, <https://www.benimuhendisim.com/sol-jel-yontemi-nedir> Erişim tarihi 8 Kasım 2021.
- İNSETO, 2020. What is spin coating?, Lithography, Knowledge Base, <https://www.inseto.co.uk/what-is-spin-coating-ikb-075/> Erişim tarihi 18 Kasım 2021.
- APPASAMY, J. S, KURNİA, J. C. and ASSADİ, M. K., 2020. Synthesis and evaluation of nitrogen-doped titanium dioxide/single walled carbon nanotube-based hydrophilic self-cleaning coating layer for solar photovoltaic panel surface. Solar Energy, 196, 80-91.10 Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide.
- ARYANTO, D, JANNAH, W. N. MASTURİ, S. T. WİSMOGROHO, A. S. SEBAYANG, P. SUGİANTO and MARWOTO. P., 2017. "Preparation and structural characterization of ZnO thin films by sol-gel method," J. Phys: Conf. Series, 817, 012025.
- ATAY, F. and DURMAZ D., 2020. Structural, Optical and Surface Properties of Multilayer Anatase-TiO₂ Films Grown by Sol-Gel Spin Coating Technique. 5550.s
- ATAY, F. and GULTEPE, O., 2021, The effect of spinning cycle on structural, optical, surface and photocatalytic properties of sol-gel derived ZnO films. 307.s
- BAXTER, J. B. and AYDİL, E. S., 2006. "Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, pp. 607-622.
- BHATTACHARYYA, S. MEDDA, S. K. and NASKAR, M. K., 2021. A Preparative Approach of TiO₂-ZrO₂ Coating Using Aquo-Based TiO₂ Precursor Useful for Light Reflective Application. 232.s
- BIÇAK, B., 2015. 'Cam yüzeyler için fonksiyonel yüzey kaplama materyallerinin hazırlanması ve geliştirilmesi' Yıldız Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı 186:25-29.
- BOUZİD, H., and HARRAZ, F. A. 2014. Sol-Gel synthesis of ZnO-SiO₂ thin films: impact of ZnO contents on its photonic efficiency. Journal of sol-gel science and technology, 71(2), 224-233.
- CHANGRONG, X. HUAQİANG, C. HONG, W. GUANGYAO, M. and DİNGKUN, P., 1999. Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through

- controlled hydrolysis of zirconium alkoxide. *Journal of membrane science*, 162(1-2), 181-188.
- CHEN, S. ZHAO, W. ZHANG, S. and LIU, W., 2008. "Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 2478-2484.
- CHO, S. MA, J. KIM, Y. SUN, Y. WONG, G. K. L. and KETTERSON, J. B., 1999. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn, *Appl. Phys. Lett.* 75 1-3
- CÖMERT, A. H., 2019. 'Bor katkılı ince film kaplamaların soljel yöntemiyle hazırlanması ve karakterizasyonu' *Giresun Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı* 41:6-8.
- DASCALU, I. CALDERON-MORENO, J. M. OSICEANU, P. BRATAN, V. HORNOIU, C. and SOMACESCU, S., 2021. Amorphous ZnO modified anatase TiO₂ thin films templated by tripropylamine and their electrical properties. 8-9.s
- FIRDAUS, C. M. RIZAM, M. S. RUSOP, M. and HIDAYAH, S. R., 2012. Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique. *Procedia Engineering*, 41, 1367-1373.
- GIANNOULI, M. and SPILIOPOULOU, F., 2012. "Effects of the morphology of nanostructured ZnO films on the efficiency of dye-sensitized solar cells," *Renewable Energy*, vol. 41, pp. 115-122.
- GLASER, R. H. and WILKES, G. L., 1987. Abstracts of papers of the American Chemical Society 194:83-Poly
- GONÇALVES, R. S. BARROZO, P. BRITO, G. L. VIANA, B. C. and CUNHA, F., 2018. "The effect of thickness on optical, structural and growth mechanism of ZnO thin film prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, 661, 40-45.
- GUERNAZIA, D. KAİLA, F. GRABULOSAB, P. R. MOURADA, L. and CHAHEDA, L., 2021. Zinc oxide antireflection thin-film: spin coater parameters effects. 52.s
- GU, C. ZHANG, Z. and DANG, H., 2004. Preparation and characterization of hydrophobic organic-inorganic composite thin films of PMMA/SiO₂/TiO₂ with low friction coefficient. *Appl Surf Sci.*; 221:129-35.
- GÜRSER, E. F. DEMİRCAN, G. AÇIKGÖZ, A. YALÇIN, Ş. and AKTAŞ, B., 2020. Effects of spin coating parameters on stress, electrical and optical properties of multilayer ZnO thin film prepared by sol-gel, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 709:1, 61-69.
- HALİN, D. S. C., ABDULLAH, M. M. A. B. MAHMED, N. MALEK, S. A. VIZUREANU, P. and AZHARİ, A. W., 2017. Synthesis and Characterization of TiO₂/SiO₂ Thin Film via Sol-Gel Method. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 209, No. 1, p. 012002). IOP Publishing.
- HENCH, L. and WEST, J., 1990. "The Sol-Gel Process", *Chemical Reviews*, 90:33-72.
- HEE, M. PATİL, U. KOCHUVEEDU, S.T. and SOO C., 2012. The Effect of SiO₂ Shell on the Suppression of Photocatalytic Activity of TiO₂ and ZnO Nanoparticles. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. Pages.3767-3771.
- HUANG, X. FANG, X. LU, Z. and CHEN, S., 2009. "Reinforcement of polysiloxane with superhydrophobic nanosilica", *Journal of Material Science*, 44:4522-4530

- IMAI, M. WATANABE, M. TOMINAGA, H. YOSHINO, K. OGOMI, Y. SHEN, Q. TOYODA, T. MINEMOTO, T. and HAYASE, S. 2018. "Growth mechanism of ZnO thin films grown by spray pyrolysis using diethylzinc solution," *Phys. Status Solidi A.*, 215, 1700406.
- İKİZLER, B. 2019. Preparation of single- and double-layer antireflective coatings by sol-gel method. 18.s
- KAVUKCU A., 2018. 'Anti-reflektif cam kaplama', 'Akıllı teknoloji' <https://malzemebilimi.net/anti-reflektif-cam-kaplama.html>, Erişim tarihi 7 Kasım 2021.
- KİM, D. W. JUNG, H.S. KİM, J.Y. SHIN, H. and HONG, K.S., 2007. "Effects of heterojunction on photoelectrocatalytic properties of films," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3137- 3140.
- KNIGHT, D. S. PANTANO, C. G. and WHITE, W. B., 1989. *Mater Lett* 8(5): 156–160
- KONG, Y.C. ZHANG, B. FANG, W. and FENG, S.Q., 2001. S doping in ZnO film by supplying ZnS species with pulsed-laser-deposition method, *Appl. Phys. Lett.* 81 3798–3800.
- LİN, W. ZHENG, J. YAN, L. and ZHANG, X., 2018. Sol-gel preparation of self-cleaning SiO₂-TiO₂/SiO₂-TiO₂ double-layer antireflective coating for solar glass. *Results in physics*, 8, 532-536.
- Lİ, W. LV, F. SHU, T. TAN, X. JIANG, L. XIAO, T. and XIANG, P., 2019. Improving the performance of FTO conducting glass by SiO₂ and ZnO anti-reflection films for dye-sensitized solar cells. *Materials Letters*, 243, 108-111.
- LİU, Z. LİU, C. YA, J. and LEI, E., 2011. "Controlled synthesis of ZnO and TiO₂ nanotubes by chemical method and their application in dye-sensitized solar cells," *Renewable Energy*, vol. 36, pp. 1177-1181.
- LU, Q. WANG, Z. Lİ, J. WANG, P. and YE, X.. 2009. Structure and photoluminescent properties of ZnO encapsulated in mesoporous silica SBA-15 fabricated by two-solvent strategy, *Nanoscale Res. Lett.* 4 646–654.
- MANICKAM, K. MUTHUSAMY, V. MANICKAM, S. SENTHIL, T.S. PERIYASAMY, G. and SHANMUGAM, S., 2020. Effect of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of nanocrystalline TiO₂ thin films synthesized by sol–gel dip coating method. 72.s
- MATSON, D.W. SHARMA, S.K. and PHILPOTTS, J.A. 1983. *J Non-Cryst Solids* 58(2–3):323–352.
- MATSUURA, Y. KUMON, K. TOHGE, N. INOUE, H. and MATSUKAWA, K., 2002. Fabrication of polysilane-titania hybrid thin films. *Thin Solid Films.*; 422:4–7.
- MOMENI, M. SAGHAFIAN, H. GOLESTANI-FARD, F. BARATI, N. and KHANAHMADI, A. 2017. Effect of SiO₂ addition on photocatalytic activity, water contact angle and mechanical stability of visible light activated TiO₂ thin films applied on stainless steel by a sol gel method. *Applied Surface Science*, 392, 80-87.
- MORKOÇ, H. and ÖZGÜR, Ü., 2009. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley Company, Germany.
- PEREZ, H., 2020 Green and facile sol–gel synthesis of the mesoporous SiO₂ - TiO₂ catalyst by four different activation modes. 65

- PHAN, L. YU, S. C. VINCENT, R. DAN, N. H. and SHI, W. S., 2010. "Photoluminescence properties of various CVD-grown ZnO nanostructures," *J. Lumin.*, 130, 1142-1146.
- REN, D. CUI, X. SHEN, J. ZHANG, Q. YANG, X. ZHANG, Z. and MING, L. 2004. Study on the superhydrophilicity of the SiO₂-TiO₂ thin films prepared by sol-gel method at room temperature. *Journal of sol-gel science and technology*, 29(3), 131-136.
- SAINTFLOUR, C. and PAPIRER, E. 1982. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 21(4):666–669.
- TO, T.T. BOUGEARD, D. and SMIRNOV, K.S., 2008. *J Raman Spectrosc* 39(12):1869–1877.
- SALEHI, H. ESHAGHI, A. REZAZADEH, M. and ZABOLIAN, H., 2021. Antireflective and anti-dust modified silica based thin film on solar cell cover glass. 7.s
- SARAVANAN, S. and DUBEY, R. S., 2019. Fabrication and characterization of TiO₂/SiO₂ multilayers using sol-gel spin coating method. 67-68.s
- SHAN, F. K., 2004. Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging. *Journal of Applied Physics* 95(9):4772-4776.
- SU, C. LU, Y. M. ZHANG, Z. Z. SHAN, C. X. YAO, B. LI, B. H. SHEN, D. Z. ZHAN, J. Y. ZHAO, D. X. and FAN, X. W. 2008. "The optical properties of ZnO/ZnMgO single quantum well grown by P-MBE," *Appl. Surf. Sci.*, 254, 7303-7305.
- TIAN, J. CHEN, L. DAI, J. and WANG, X., 2009. "Preparation and characterization of TiO₂, ZnO, and TiO₂/ZnO nanofilms via sol-gel process," *Ceramics International*, vol. 35, pp. 2261-2270,.
- TSAYWAN, C. Y. and CHIU, Y., 2020. Enhanced Electrical Properties and Stability of P-Type Conduction in ZnO Transparent Semiconductor Thin Films by Co-Doping Ga and N, *Coatings* 10(11):1069
- TSIOURVAS, D. TSETSEKOU, A. ARKAS, M. DIPLAS, S. and MASTROGIANNI, E., 2011. Covalent attachment of a bioactive hyperbranched polymeric layer to titanium surface for the biomimetic growth of calcium phosphates. *J Mater Sci: Mater Med* 22, 85–96.
- VELMURUGAN, R. and SWAMINATHAN, M., 2011. "An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 942-950.
- VENZ, PA. FROST, R.L. BARTLETT, J.R. and WOOLFREY, J.L., 1997. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 53(7):969–977
- YUN, S. LEE, J. CHUNG, J. and LIM S., 2010. "Improvement of ZnO nanorod-based dye-sensitized solar cell efficiency by Al-doping," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, pp. 1724-1731.
- ZERIBI, F. ATTAF, A. DERBALI, A. SAIDI, H. BENMEBROUK, L. AIDA, M. S. DAHNOUN, M. NOUADJI, R. and EZZAOUIA, H., 2022. Dependence of the Physical Properties of Titanium Dioxide (TiO₂) Thin Films Grown by Sol-Gel (Spin-Coating) Process on Thickness.
- ZHANG, Z. YUAN, Y. DİŞİ, Y. and LIANG L., 2007. "Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand," *Talanta*, vol. 73, pp. 523-528.

ZUKULS, A., MEŽINSKIS, G. REĪNIS, A. SKADĪNS, I. KROĪCA, J. STAFECKA, I. and DURENA, R., 2018. Morphologic, Photocatalytic and Antibacterial Properties of ZnO-TiO₂ Sol-Gel System, 282.s

