

**KUMAŞ YAPILARDA ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME
YÖNTEMİYLE OLUŞTURULAN ZnO İNCE FİLMLEİN
ISLANABİLİRLİK VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN FOTOKATALİTİK PERFORMANS
ÜZERİNE ETKİLERİ**

Asife Büşra ARAT



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUMAŞ YAPILARDA ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE
OLUŞTURULAN ZnO İNCE FİLMLEİN İSLANABİLİRLİK VE
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN FOTOKATALİTİK PERFORMANS
ÜZERİNE ETKİLERİ**

Asife Büşra ARAT
0000-0001-8368-4409

Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ
0000-0002-8727-5829
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KUMAŞ YAPILARDA ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE
OLUŞTURULAN ZnO İNCE FİLMLEİN İSLANABİLİRLİK VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN FOTOKATALİTİK PERFORMANS ÜZERİNE ETKİLERİ

Asife Büşra ARAT

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ

Bu tez çalışmasında Atomik Katman Biriktirme yöntemi (ALD) ile kumaş yapılar üzerine farklı döngü sayılarında (30, 65, 100, 130, 190 ve 310) ZnO ince film kaplamalar gerçekleştirilmiş ve elde edilen numunelerin yüzey özelliklerinin nasıl etkilendiği ıslanabilirlik ve elektriksel özelliklerin analiziyle incelenmiştir. Döngü sayısının artmasının bu özellikleri üzerine etkisi incelenmiş olup en sonunda da tüm bu değişimlerin filmlerin fotokatalitik etkinliklerini nasıl etkilediği gözlemlenmiştir. ZnO ince filmlerin morfolojisi, kristal yapıları, yapıda meydana gelen kusurlar ve optik özellikleri sırasıyla SEM, XRD, PL ve UV-Vis analizleriyle incelenmiştir. Döngü sayısının artmasıyla film kalınlığının arttığı, kristal yapıların ve tanecik boyutunun büyüdüğü gözlemlenmiştir. Yine döngü sayısının artmasıyla belli bir döngü sayısına kadar yapıdaki kusurların azaldığı bir değerden sonra döngü sayısının artmasıyla yapıdaki kusurların arttığı gözlemlenmiştir. Yapıdaki kusurların filmlerin yüzey üzerinde etkili olduğu temas açısı ve Hall Effect ölçümleriyle anlaşılmaktadır. 100 döngü kaplanmış numunede maksimum ıslanabilirlik, mobilite ve fotokatalitik etkinlik değeri gözlemlenmiştir. 100 döngüye kadar bu değerlerde iyileşme kaydedilirken 100 döngüden sonra, döngü sayısının artmasıyla bu değerlerde tersine değişimler meydana gelmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atomik katman biriktirme (ALD), ZnO, ince film, ıslanabilirlik, mobilite, fotokataliz

2023, vii + 46 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

EFFECT OF WETTABILITY AND ELECTRONIC PROPERTIES ON PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF ZNO ATOMIC LAYER DEPOSITION FILMS FORMED ON FABRIC STRUCTURES

Asife Büşra ARAT

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering

Supervisor: Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ

In this thesis, ZnO thin film coatings with different cycle numbers (30, 65, 100, 130, 190, and 310) were carried out on fabric structures by Atomic Layer Deposition Method (ALD), and how the surface of the obtained samples was affected was investigated by analyzing their wettability and electrical properties. The effect of increasing the number of cycles on these properties was examined, and finally, it was observed how all these changes affected the photocatalytic activities of the films. SEM, XRD, PL, and UV-Vis analyses investigated surface morphology of thin films, crystal structures, defects in the structure, and optical properties of ZnO thin films.

It was observed that the film thickness increased, the crystal areas increased, and the average particle size increased with the increase in the number of cycles. Again, it was observed that the defects in the structure increased with the number of cycles, after a value that decreased until a certain number of cycles with the increase of the number of cycles. It is understood by the contact angle and Hall Effect measurements that the defects in the structure are practical on the surface of the films. Maximum wettability, mobility, and photocatalytic efficiency values were observed in the 100 cycles coated sample. While improvement was observed in these values up to 100 cycles, after 100 cycles, reverse changes occurred in these values with the increase in the number of cycles.

Key words: Atomic layer deposition (ALD), ZnO, thin film, wettability, mobility, photocatalysis

2023, vii + 46 pages.

TEŞEKKÜR

Yaptığım bu çalışma boyunca tüm destekleri, nasihatleri ve emekleri için danışman hocam Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım. Kendisine her türlü bilgisini bizimle cömertçe paylaştığı ve yolumuzu aydınlattığı için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bir parçası olduğum için kendimi şanslı hissettiğim Akyıldız Araştırma Ekibi'ndeki tüm arkadaşlarıma, ayrıca bu süreçte kendileriyle özel olarak her türlü paylaşımında bulunduğum desteklerini hep hissettiğim arkadaşlarım Sümeyye DİLER'e ve Sena ÖZKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çocukluğumdan itibaren beni özenle büyüten, saygı ve sevgilerini hiç esirgemeyen arkamı döndüğümde her zaman orada olduklarını bildiğim babam Şahin Merdan ÖZNAR'a, annem Sevim ÖZNAR'a, kıymetlilerim olan kız kardeşlerime ve biricik erkek kardeşime bu süreçte de beni yalnız bırakmadıkları için teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte birlikte yeni bir yola çıktığımız, hayatı birlikte paylaşmaya karar verdiğimiz kıymetli eşim Mehmet Fatih ARAT'a sabrı, her türlü desteği, anlayışı ve bu kadar güzel yol arkadaşlığı yaptığı için teşekkürlerimi sunarım.

Asife Büşra ARAT

.../.../.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Fotokataliz.....	3
2.2 Fotokatalist Malzemelerin İmmobilizasyonu.....	4
2.2.1 Sol-Jel Yöntemi.....	4
2.2.2 Sprey-Piroliz Yöntemi.....	5
2.2.3 Daldırma Yöntemi.....	6
2.2.4 Termal Buharlaşma Film Biriktirme Yöntemi.....	7
2.3 Fotokatalitik Aktivitenin Malzemelerin Elektronik Özellikleri ve Islanabilirliği İle İlişkisi.....	8
2.3.1 Elektronik Özellikler.....	9
2.3.2 Islanabilirlik.....	11
2.4 ALD Yöntemi.....	12
2.5 ALD Yöntemiyle Tekstil Malzemelerin Fonksiyonelleştirilmesi.....	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	16
3.1 Materyal.....	16
3.2. Yöntem.....	16
3.2.1 ZnO İnce Filmlerin Üretimi.....	17
3.2.2 ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	18
3.2.3 ZnO İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Analizi.....	19
3.2.4 ZnO İnce Filmlerin Temas Açısı Ölçümleri.....	20
3.2.5 ZnO İnce Filmlerin Fotokatalitik Aktivite Testleri.....	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	22
4.1 ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	22
4.2 ZnO İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Analiz Edilmesi.....	30
4.3 ZnO İnce Filmlerin Temas Açısı Ölçümleri.....	31
4.4 ZnO İnce Filmlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Analiz Edilmesi.....	33
5. SONUÇ.....	38
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	47

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
K	Scherrer sabiti
λ	Dalga boyu
β	Bragg açısı
ε	Mikro gerilim
δ	Dislokasyon yoğunluğu
E_g	Bant boşluğu enerjisi
V_O	Oksijen boşluğu kusuru
V_{Zn}	Zn boşluğu kusuru
I_{Zn}	Zn ara yer kusuru
I_O	Oksijen ara yer kusuru

Kısaltmalar	Açıklama
ALD	Atomik katman biriktirme
DEZ	Dietil Çinko
MM	Metilen mavisi
MO	Metil oranj
XRD	X-ışını kırınım yöntemi
PL	Foto-Luminesan
UV-Vis	Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektrometresi
DLE	Derin-seviye emisyonu
NBE	Yakın bant kenar emisyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Fotokataliz ile organik kirleticilerin bozunması mekanizmasının şematik gösterimi (Samsudin ve ark. 2015).....	4
Şekil 2.2.	Sol-jel yönteminin şematik gösterimi (İkbal 2017).....	5
Şekil 2.3.	Sprey-piroliz yönteminin şematik gösterimi (Park 2016).....	6
Şekil 2.4.	Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi (Joseph & Vijayanandan 2022).....	7
Şekil 2.5.	Termal buharlaştırma film biriktirme yönteminin şematik gösterimi (Park 2016).....	8
Şekil 2.6.	Diğer katalizörlerle katkılanmadan sonra fotokatalizörün gelişmiş fotokatalitik aktivitesi için önerilen mekanizma (Sudha ve Sivakumar 2015).....	10
Şekil 2.7.	ZnO ince filmin ışık varlığında gerçekleşen ıslanabilirlik mekanizmasının şematik gösterimi (J. Li ve ark. 2015).....	12
Şekil 2.8.	Bir ALD döngüsünün şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.1.	Deneysel tasarım çalışması şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.2.	Bursa Uludağ Üniversitesi bünyesinde bulunan flow-tube Atomik Katman Biriktire (ALD) reaktörünün şematik gösterimi (Özkan 2022).....	17
Şekil 3.3.	Ecopia HMS 3000 Hall Effect ölçüm sistemi ve 0,556 Tesla'lık mıknatıs.....	20
Şekil 3.4.	Attension marka temas açısı ölçüm cihazı.....	21
Şekil 4.1.	a)Kaplanmamış cam kumaş, ALD yöntemiyle biriktirilen b) 30 döngü c)65 döngü d)100 döngü e)130 döngü f)190 döngü g)310 döngü ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri.....	23
Şekil 4.2.	ZnO ince film numunelerin XRD analizi sonuçları.....	24
Şekil 4.3.	a) ZnO'nun altıgen wurtzite kristal yapısı b) Farklı kristalografik yüzleri gösteren ZnO kristalinin altıgen prizması (Adegoke ve ark. 2018).....	24
Şekil 4.4.	a) ZnO ince filmlerin UV-Vis spektrumları b) ZnO ince filmlerin Tauc grafiği.....	27
Şekil 4.5.	ZnO yapısındaki kusurlarla ilgili emisyonların şematik bant diyagramı (Tian, 2015'den değiştirilerek alınmıştır).....	28
Şekil 4.6.	ZnO ince filmlerin IDLE / INBE oranları.....	29
Şekil 4.7.	a) Referans Si, 30 döngü ZnO, 65 döngü ZnO numunelerin PL spektrumları b) 100 döngü, 130 döngü, 190 döngü ve 310 döngü ZnO numunelerin PL spektrumları.....	30
Şekil 4.8.	ZnO ince filmlerin mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonunun değerleri.....	31
Şekil 4.9.	ZnO kaplı cam kumaşların temas açısı ölçümleri.....	33
Şekil 4.10.	a) ZnO kaplı cam kumaşların MB çözeltisi ile gerçekleştirilen fotokatalitik etkinlikleri b) ZnO kaplı cam kumaşların MO çözeltisi ile gerçekleştirilen fotokatalitik etkinlikleri.....	35
Şekil 4.11.	ZnO ince filmlerin izoelektrik noktasının şematik çizimi.....	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. ZnO ince filmlerin büyüme parametreleri.....	18
Çizelge 4.1. ZnO ince filmlerin kalınlık ölçüm sonuçları.....	25
Çizelge 4.2. ZnO ince filmlere ait ortalama tanecik boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve mikro-gerilim hesaplamaları sonuçları.....	26
Çizelge 4.3. Metil oranj ve metilen mavisi boya çözeltilerinin karşılaştırması.....	36
Çizelge 4.4. Numunelere ait analiz sonuçları.....	36



1. GİRİŞ

Fotokataliz, atık sudaki çeşitli organik kirleticilerin parçalanması, hidrojen üretimi, havanın saflaştırılması ve antibakteriyel aktivite gibi çeşitli kullanım alanlarına sahip etkili ve gelecek vaat eden bir yöntemdir. Işık enerjisi ve fotokatalist malzeme varlığında gerçekleşen fotokataliz mekanizması diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha düşük maliyetli olması ekstrem çalışma şartları gerektirmemesi ve verimliliğiyle birçok araştırmacının dikkatini çekmektedir. (Khan, Pradhan & Sohn 2017, Bölüm 2, s. 19) Son yıllarda yapılan çalışmalar yüksek fotokatalitik etkinlik gösteren, yüksek stabiliteye ve yüksek yüzey alanlarına sahip yeni fotokatalist malzemeler üretimi üzerine odaklanmıştır (Zeng ve ark. 2010). Çeşitli çalışmalar, su arıtımı için fotokatalizör olarak titanyum dioksit, çinko oksit, gümüş, bakır, bakır oksit, seryum, demir oksit, altın vb. gibi farklı metal oksitlerin ve yarı iletkenlerin uygulanabilirliğini araştırmıştır (Ren ve ark. 2021, Joseph & Vijayanandan 2022). Güneş ışınlarının su arıtma için kullanılacağı bir sistemde malzemeye gelen ışık spektrumunun yalnızca küçük bir kısmı malzemeyi aktive ederken spektrumun görünür kısmından istifade edilememektedir. Bu problemi aşmak için literatürde yarı iletken fotokatalist malzemelerin başka element veya malzemeler ile katkılanarak oluşturulan hibrit yapılar ile görünür spektrumda absorpsiyon elde edilmeye çalışılmıştır (Andronic ve ark. 2009, Fu ve ark. 2011, Ahmad ve ark. 2013) UV ışınları ile yapılan çalışmalarda verimliliği arttırmak adına yüzey alanının daha yüksek olması nedeni ile toz formatında kullanılan fotokatalist malzemelerin arıtma işlemlerinde sudan uzaklaştırılması ayrı bir proses ilave etmesi büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır (Borges, 2016, Chang, 2000). Böyle bir sorunu ortadan kaldırmak adına önerilen problemlerden birisi de fotokataliz malzemelerin immobilize edilerek kullanılması yönündedir (Mahmoodi ve ark. 2011, Joseph & Vijayanandan 2022).

Son zamanlarda, birçok çalışma, fotokatalist nanopartiküllerin karbon nanotüpler, grafen oksitler, cam, seramik malzemeler, polimerler, zeolitler ve tekstil malzemeler gibi destekleyici substratlar üzerinde immobilizasyonunu bildirmiştir (Zulfakar ve ark. 2011, Oblak ve ark. 2018, İslam & Akyıldız, 2022). Mükemmel stabiliteye ve yüksek yüzey alanına sahip malzemelerin geliştirilmesine olan talep, bu yönde keşif çalışmalarının yapılmasına neden olmuştur. Daldırma ile kaplama yöntemi (Miranda-Garcia ve ark. 2011), elektroforetik yöntem (Zhu ve ark. 2020), sol-jel (Zeng ve ark. 2010), solvotermal

(Kang ve ark. 2019), sprey piroliz (Rozenberga-Voska ve ark. 2017), termal buharlaştırma ile film biriktirme (Pereira ve ark.2014), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Byun ve ark. 2000) ve atomik katman biriktirme (ALD) gibi immobilizasyon teknikleri yaygın olarak kullanılan tekniklerdir.

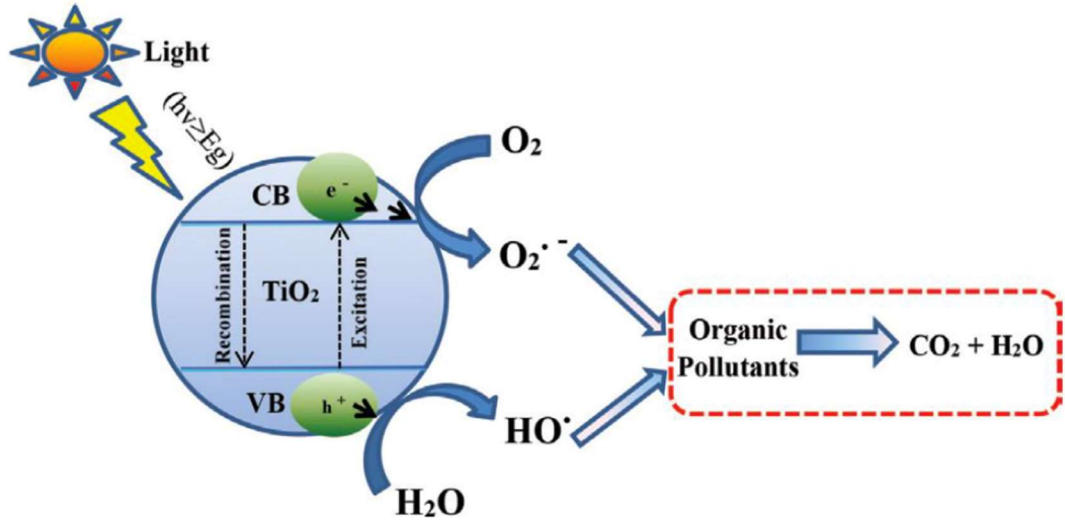
Atomik katman biriktirme (atomic layer deposition; ALD) yöntemi bir kimyasal ince film yöntemi olup buhar fazında yüzey ile temas eden prekürsörlerin reaksiyonuna dayanmaktadır. Yöntem ile hazırlanan film malzemeler yüzey reaksiyonları sayesinde oluştuğundan yüksek yüzey alanlı substratlarda dahi konformal ve uniform kalınlıkta filmler üretilebilmektedir (Leskela ve ark. 2002, Puurunen ve ark. 2003, George 2010). Bu nedenle tekstil malzemelerinin görece yüksek yüzey alana sahip olan lifli yapıları üzerinde yapılacak fonksiyonel malzeme kaplamaları özellikle kataliz uygulamaları gibi yüzey alanının birinci dereceden rol oynadığı uygulamalarda büyük potansiyel sunmaktadır (Akyıldız 2021, İslam & Akyıldız 2021) Literatürde bu yönde yapılmış çalışmalar bulunmakla birlikte filmlerin yapısal özelliklerini, farklı kompozisyonlarını inceleyecek çalışmalara hala ihtiyaç duyulmaktadır. Hazırlanan bu tez kapsamında cam kumaş üzerine ALD yöntemiyle 30, 65, 100, 130, 190 ve 310 döngü sayılarında ZnO ince film biriktirilerek SEM, XRD, UV-Vis ve PL analizleriyle filmlerin kristal yapıları ve kusurları incelenmiştir. Ardından filmlerin elektronik özellikleri Hall Effect ölçümü ile analiz edilmiştir. Daha sonra temas açısı ölçülerek ıslanabilirlik davranışı incelenmiştir. Son olarak ise filmlerin fotokatalitik aktiviteleri iki farklı model kirletici kullanılarak analiz edilmiştir. Döngü sayısının artmasına bağlı olarak filmlerin kristal yapı ve kusurları analiz edilerek bu özelliklerin filmlerin yüzey özelliklerini ve elektronik özelliklerini nasıl etkilediği ve bunlardaki değişimi fotokatalitik aktiviteyi nasıl etkilediği ortaya koyulmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Fotokataliz

Fotokataliz, fotokatalizör malzeme ve güneş enerjisi yardımıyla atık sudaki organik kirleticileri yok edebilen umut verici bir yöntemdir (Rehman ve ark. 2009, Rajeshwar ve ark. 2008, Dal Santo ve ark. 2018). Güneş enerjisinin gerekli ana parametrelerden olması ve fotokatalizin atmosferik koşullarda gerçekleşmesi bu yöntemi diğer avantajlı özellikleri yanında ekonomik olmasını da sağlamaktadır (Fujishima & Honda 1972, Rajeshwar ve ark. 2008, Dal Santo ve ark. 2018). Fotokatalizör sistemleri, fotokatalist malzemenin ve reaktanların aynı faza sahip olduğu durumlarda homojen veya reaktanların ve fotokatalist malzemenin farklı fazlara sahip olduğu durumlarda heterojen olabilir. TiO_2 , ZnO , SnO_2 ve CeO_2 gibi yarı iletken malzemeler, sıvı çözeltilerde yaygın olarak heterojen fotokatalistler olarak kullanılır (Konstantinou ve ark. 2004, Khan ve ark. 2015, Nakata ve ark. 2012, Zammouri ve ark. 2019, Jawale ve ark. 2021, İslam & Akyıldız 2021).

Fotokatalist malzemenin UV ışığı maruziyetiyle, iletim bandına uyarılan elektron (e^-) değerlik bandında bir boşluk (h^+) oluşturur, bu da yapıda elektron (e^-)–boşluk (h^+) çiftlerinin üretimi anlamına gelir (Eşitlik 1.2). Bu elektron ve boşluk çiftleri (reaktif taşıyıcılar), fotokatalist malzemelerin yüzeyindeki su ve/veya oksijen ile etkileşim sonucu hidroksil (OH^\bullet) ve süperoksit radikalleri ($O_2^\bullet^-$) ile birlikte redoks reaksiyonlarını oluştururlar. Olası fotokatalitik bozunma mekanizmaları, Şekil 'da şematik olarak sunulur ve aşağıdaki reaksiyonlarda tanımlanır (Eşitlikler 1.1-1.5). Bu reaksiyonlar sırasında, kimyasal redoks reaksiyonlarının çoğunda iletim bandına uyarılan elektron (e^-), oksijenin süperoksit radikal anyonunu oluşturmak için O_2 ile reaksiyona girerken (Eşitlik 1.2), boşluk (h^+) değerlik bandında OH radikalleri oluşturmak üzere H_2O ile reaksiyona girer (Eşitlik 1.3 ve 1.4). Bu reaksiyonların sonucunda H_2O ve CO_2 yan ürünleri üretilir. (Houas, 2001, Akpan, 2009, Gönüllü, 2021).



Şekil 2.1. Fotokataliz ile organik kirleticilerin bozunması mekanizmasının şematik gösterimi (Samsudin ve ark. 2015)

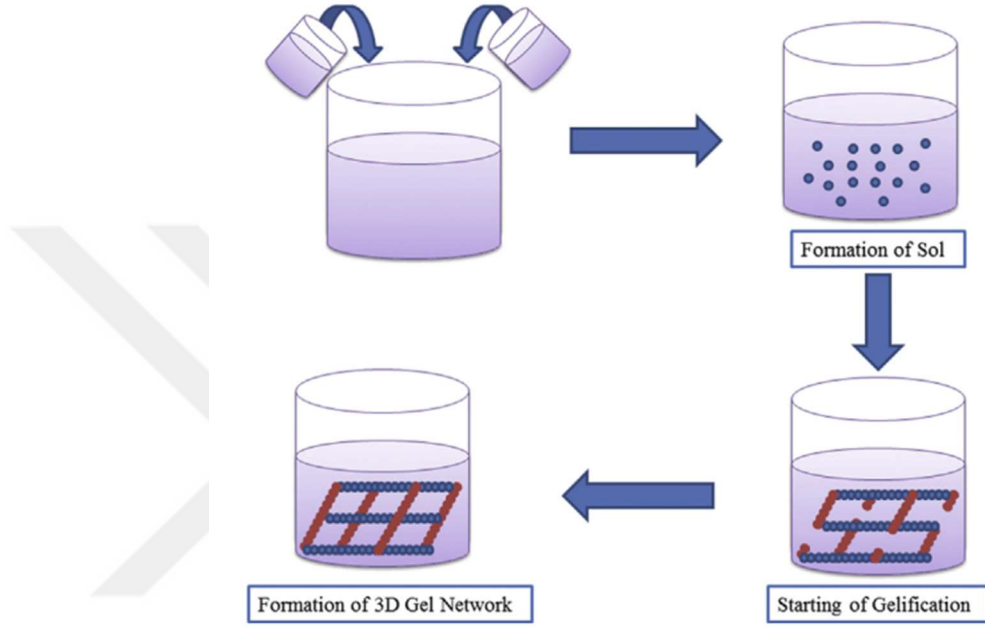
2.2 Fotokatalist Malzemelerin İmmobilizasyonu

Fotokataliz uygulamasının ana unsurlarından olan fotokatalist malzemeler katı fazda toz ve nanoparçacık gibi farklı formlarda bulunabilirler. Bu formlar her ne kadar yüksek yüzey alanına sahip olsalar da belli dezavantajları mevcuttur. Bunların en önemlisi nanopartikül veya toz halde kullanılan fotokatalistlerin kullanım esnasında bulanıklık oluşturup güneş ışığının penetrasyonunu düşürmesi ve işlem sonrasında da sudan ayrılması problemidir (Borges 2016, Chang 2000). Bu dezavantajların ortadan kaldırması için nanoparçacık veya toz halde bulunan fotokatalizator malzemenin bir yüzey üzerinde hareketsiz hale getirilmesi arzu edilmektedir (Gao 2021, Islam & Akyıldız 2021).

2.2.1 Sol-Jel Yöntemi

Metal oksitlerin destek malzemeleri üzerine biriktirilmesinde en çok tercih edilen yöntem sol-jel yöntemidir (Yadav 2019). Bu yöntemdeki ilk adım, metal oksitlerin onlarla uyumlu olan öncül çözeltilerini hazırlamaktır. Seçilen öncül tuz, immobilize edilmiş fotokatalistin

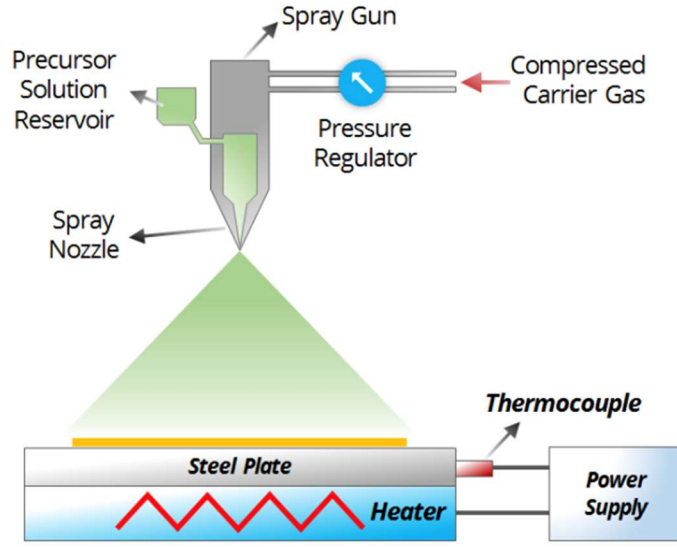
nihai yüzey morfolojisinin belirlenmesinde baskın bir role sahiptir. Öncül tuz solüsyonu jel benzeri bir aşamanın oluşumuna yol açar ve bu da en sonunda parçacıkların bütünleşmiş formuyla sonuçlanır (Zeng 2010). Bu yöntemde, son ürün bileşimi üzerinde genel kontrol gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte yalnızca ortam sıcaklığı koşullarını gerektiren nispeten ekonomik bir yöntemdir (Dong 2014).



Şekil 2.2. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi (İkbal 2017)

2.2.2 Sprey-Piroliz Yöntemi

Diğer bir immobilizasyon yöntemi ise destek malzeme üzerine ince fotokatalist film biriktirebilen sprej-piroliz yöntemidir. Bu teknik, tek katmanlı biriktirme kolaylığı ve daha geniş bir yüzey alanı sağlaması nedeniyle geniş çapta kabul görmektedir. Bu yöntemde öncül dispersiyon damlacıkları bir aerosol üreticinden geçirilerek üretilir ve oluşan damlacıklar nitrojen gazı içinde süspansedilir. Damlacıklar ayrıca ısıtılarak destek ortamına püskürtülür (Rozenberga-Voska 2017, Kovitha 2007).

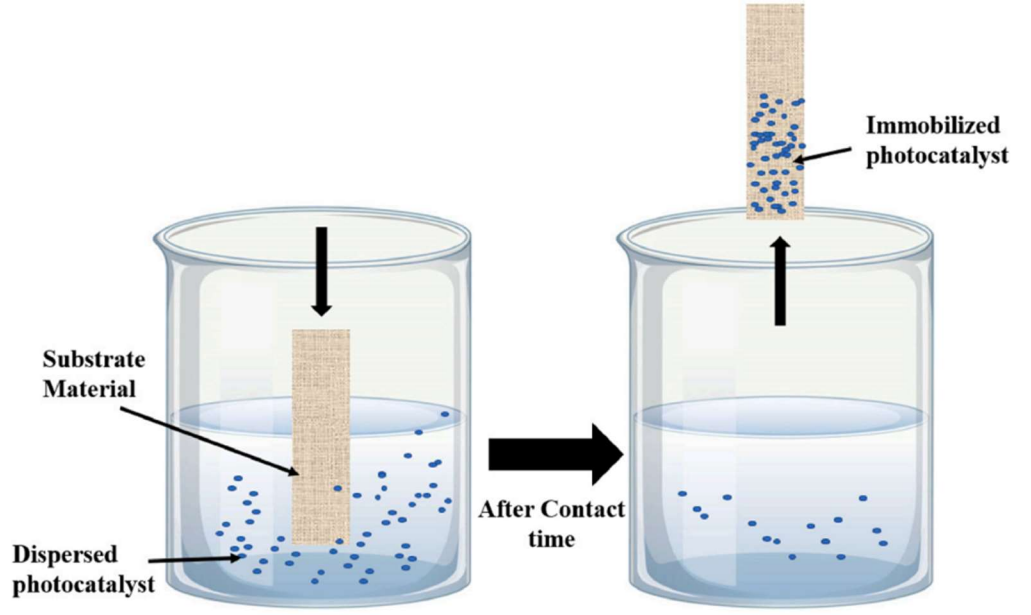


Şekil 2.3. Sprey-piroliz yönteminin şematik gösterimi (Park 2016).

2.2.3 Daldırma Yöntemi

Daldırma kaplama yönteminde genellikle çekme oranını ayarlamak için bir motora bağlı bir adet daldırılabilir kaplama aparatı kullanılarak kaplama gerçekleştirilir. Bundan dolayı kaplama kalınlığı çekme oranına bağlıdır (Yadav 2019).

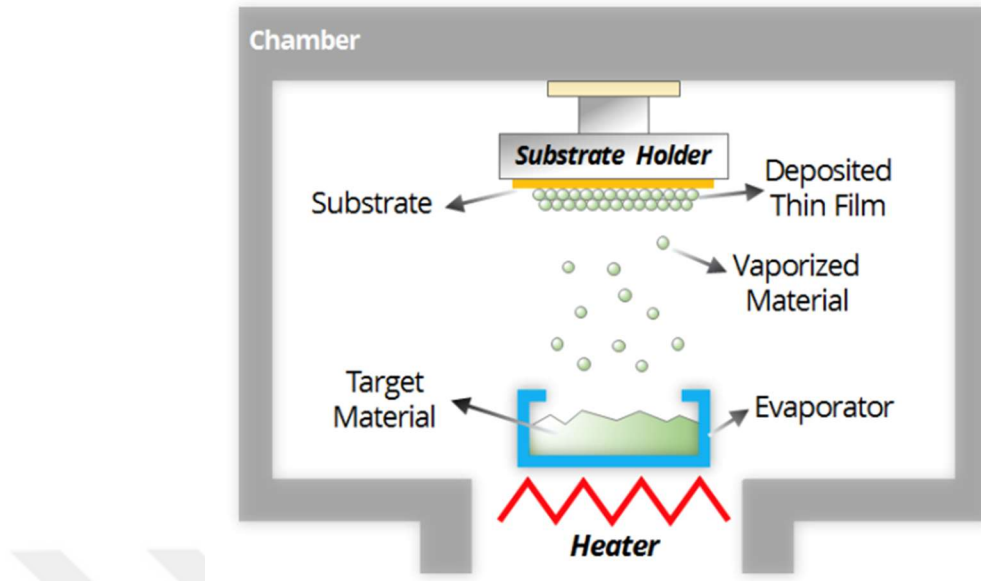
Bu yöntemde (Şekil 2.4), destek malzemesi öncü çözeltiye daldırılır, ardından sürekli ve sabit bir oranda çıkarılır. Bu sayede fotokatalist malzeme birikmiş olur. Son olarak destek malzemenin yüzeyi temizlenir ve kurumaya bırakılır. Bu yöntem hem ince hem de kalın fotokatalist kaplamalar için kullanılabilir (Kim, 2006, Miranda-Garcia, 2011, Joseph & Vijayanandan 2022).



Şekil 2.4. Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi (Joseph & Vijayanandan 2022).

2.2.4 Termal Buharlaşma Film Biriktirme Yöntemi

Termal buharlaştırma, katı bir malzemeyi yüksek vakumlu bir oda içinde ısıtmayı ve onu vakum içinde bir miktar buhar bulutu üreten bir sıcaklığa getirmeyi içerir. Bu buharlaşan malzeme bir buhar akımı oluşturur, hazneyi geçer ve alt tabakaya çarparak ona bir kaplama veya film olarak yapışır (Park 2016). Termal buharlaştırmalı biriktirme, kontrollü bir biriktirme hızında düşük kirlilikle ince film biriktirebilme avantajına sahiptir. Bununla birlikte, büyük ve maliyetli RF güç kaynakları gerektirir, adım kapsamı zayıftır ve film bileşiminin kontrolü püskürtmeden daha zordur. Bu biriktirme yöntemi için ana işlem parametresi, substrat sıcaklığıdır. Termal buharlaştırma biriktirme yöntemi, substrat sıcaklığını değiştirerek gözeneklilik, yapışma, yüzey pürüzlülüğü ve kristallik gibi film özelliklerini kontrol eder (Pereira, 2014, Sivakumar, 2009, Wang 2014).



Şekil 2.5. Termal buharlaştırma film biriktirme yönteminin şematik gösterimi (Park 2016)

2.3 Fotokatalitik Aktivitenin Malzemelerin Elektronik Özellikleri ve Islanabilirliği İle İlişkisi

Fotokataliz, fotokatalizör malzemeler ve ışık enerjisi varlığında gerçekleşen bir fotokimyasal reaksiyondur. Fotonlar, fotokatalist malzemenin yüzeyine saçıldığında fotokatalist malzemenin yüzeyinde bir dizi redoks reaksiyonu meydana gelir. (Islam, 2020)

Yarı iletken fotokatalist malzemeler elektron dolu bir değerlik bandı ve boş bir iletim bandı ile karakterize edilen benzersiz bir elektronik yapıya sahiptir. Güneş enerjisi bir fotokatalizörün yüzeyine düştüğünde değerlik bandında bulunan elektronlar uyarılır. Elektronlar bant aralığı enerjisine eşit veya daha fazla enerji alırlarsa değerlik bandında boşluklar (h^+) bırakarak iletim bandına yükselirler. Boşluk (h^+) yarı iletken cinsine ve pH'a bağlı olarak +1,0 ile +3,5 V (oda sıcaklığında normal hidrojen elektroduna göre ölçülen) arasında değişen redoks potansiyeline sahip güçlü bir oksitleyici ajan olarak kabul edilir. Bu güçlü oksitleyici ajan (h^+), organik kirleticiyi doğrudan ayrıştırabilir veya suyla reaksiyona girerek organik kirleticileri CO_2 , H_2O ve toksik olmayan maddelere ayrıştıran 2,8 V redoks potansiyeline sahip güçlü oksitleyici ajanlardan biri olan hidroksil radikali üretebilir (Hoffmann ve ark 1995), (Samsudin ve ark. 2015).

Işık enerjisi ile uyarılarak iletim bandına geçen elektronların fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için değerlik bandında bulunan boşluklarla (h^+) rekombinasyonunu önlemek

için burada elimine edilmesi gerekir. Oksijen, fotokatalizörün yüzeyinde elektronlarla reaksiyona girerek onları elimine etmek için kullanılabilir. Oksijen yüzeydeki elektronlarla indirgeme reaksiyonuna girerek çeşitli reaktif türlerin oluşumuna sebep olur. Hem oksidasyon hem de indirgeme reaksiyonları en güçlü oksidan olarak kabul edilen hidroksil radikalini üretebilir. Fotokataliz esnasında boşluk (h^+) suyla ve elektron (e^-) oksijenle reaksiyona girdiğinden elektron-boşluk rekombinasyonları engellenmiş olur ve elektron-boşluk üretimi hızlanır. Bu sayede organik kirleticinin fotodegradasyonu artar (Zhang ve ark. 2018, Samsudin ve ark. 2015, Islam, 2020).

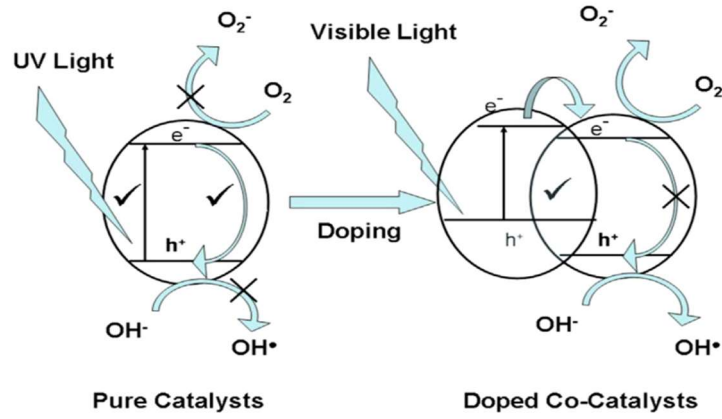
Buradan hareketle fotokataliz mekanizması için fotodegradasyonu arttıran üç önemli parametre şu şekilde sıralanabilir: fotokatalist malzemenin bant aralığı genişliği, elektron-boşluk rekombinasyonu süresi ve organik kirleticinin ve/veya suyun fotokatalist malzemenin yüzeyi ile etkileşimi. Bahsedilen bu parametrelerden bant aralığı genişliği ve elektron-boşluk rekombinasyonu süresi fotokatalist malzemenin elektronik özellikleriyle ilişkilidir.

2.3.1 Elektronik Özellikler

Literatürde yapılan çalışmalarda malzemenin elektronik özellikleri değiştirilerek bant boşluğu modifiye edilmeye çalışılmıştır (Gao ve Banerjee, 2019). Aynı zamanda da elektronların malzeme yüzeyinde oluşması istenen radikallerin oluşmasına izin verecek kadar rekombinasyon süreleri uzatılmaya çalışılmıştır (Y. Li ve ark. 2015).

İstenen bu modifikasyonları elde etmek adına fotokatalist malzemelerin elektronik özelliklerindeki değişimler ağırlıklı olarak iki katkılama yöntemi kullanılarak gözlemlenmiştir. Birincisi fotokatalist malzemenin yapısına farklı atomların katkılanması ile ikincisi ise bir fotokatalist malzemenin başka bir fotokatalizör malzeme ile katkılanarak kompozit fotokatalist malzemeler oluşturulmasıyla gerçekleştirilmiştir (Gao ve Banerjee 2019, Sudha ve Sivakumar 2015).

Katkılama işlemiyle temelde fotokatalist malzemelerin bant boşluğu içerisinde yeni safsızlık seviyeleri oluşturularak bant boşluğu modifiye edilmek istenmektedir.



Şekil 2.6. Diğer katalizörlerle katkılanmadan sonra fotokatalizörün gelişmiş fotokatalitik aktivitesi için önerilen mekanizma (Sudha ve Sivakumar 2015).

Bu safsızlıklardan değerlik veya iletim bant kenarına yakın meydana gelen yüzeysel safsızlıkların malzemelerin elektriksel iletkenliğini ve fotokatalitik aktivitesini geliştirme yönünde etkisi olduğu kaydedilmiştir. Her iki bant kenarına da uzakta meydana gelen derin seviyeli safsızlıklar yarı iletkenler için istenmeyen safsızlıklardandır. Çünkü bu safsızlıkların elektron-boşluk rekombinasyon merkezi haline geldiği ve taşıyıcı ömrünü azalttığı yapılan çalışmalar sonucu kaydedilmiştir (Y. Li ve ark. 2015).

Yapılan çalışmalarda fotokatalizör malzemelerin elektronik özelliklerinin incelenmesi genel olarak mobilite ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), taşıyıcı konsantrasyonu (cm^{-3}) ve rezistivite ($\Omega \cdot \text{cm}$) değerlerinin analizi ile gerçekleştirilmiştir. Katkılama ve kompozit fotokatalist malzemelerin oluşturulması malzemelerin elektronik özelliklerinde de değişime sebep olmuştur. Bu değişimlerin fotokatalitik aktivite üzerine etkisi incelendiğinde şu çıkarımlar yapılabilir:

1) Fotokatalist malzemelerin taşıyıcı mobilitesi değerinin artması fotokatalitik etkinliği arttırmaktadır (Kim ve ark. 2014, Y. Li ve ark. 2015, DeSario ve ark. 2015, Cushing ve ark. 2017).

2) Rezistivitenin artması fotokatalitik etkinliği azaltmaktadır (Kim ve ark. 2014, Y. Li ve ark. 2015, DeSario ve ark. 2015, Cushing ve ark. 2017).

3) Taşıyıcı konsantrasyonunun artması mobilitiyi azalttığından fotokatalitik etkinliği azaltmaktadır (Banerjee ve ark. 2010, Geng ve ark. 2012, Ahn ve ark. 2013, Wang ve ark. 2018).

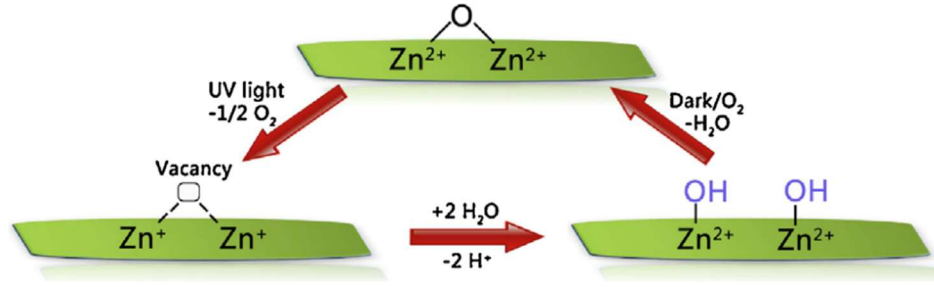
4) Farklı iletkenlik tipi gösteren (p-tipi ve n-tipi) fotokatalist malzemelerin bir araya getirilerek kompozit fotokatalist olarak kullanılmasıyla fotokatalitik etkinlikte artış olduğu kaydedilmiştir (Li ve ark. 2015, Sudha ve Sivakumar 2015).

2.3.2 Islanabilirlik

Islanabilirlik katı yüzeylerle ilgili önemli özelliklerden biridir. (Xin ve ark. 2010, J. Li ve ark. 2015) Islanabilirliği etkileyen 2 ana faktör bulunmaktadır. Bunlardan ilki yüzeyin kimyasal kompozisyonu, ikincisi ise yüzey ürüzlülüğüdür. (Feng 2006)

Fotokatalist olarak kullanılan malzemelerin ıslanabilirlikleri üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Özellikle bu malzemelerin fotokatalitik özellikleri kullanılarak ışık enerjisi yardımıyla ayarlanabilir/kontrol edilebilir ıslanabilirlikleri üzerine yapılan çalışmalar dikkat çekicidir (J. Li ve ark. 2015, Xiong ve ark 2015, Yadav ve ark. 2016, Mardoasite ve ark. 2021).

UV kaynaklı ıslanma mekanizması ZnO üzerinden anlatılmaya çalışılacaktır. UV ışınması bilindiği üzere ZnO yapısında elektron-boşluk çiftleri oluşturur. Oluşan elektron-boşluk çiftleri yüzeye hareket eder ve kristal kafes yapıdaki metal iyonları ile (Zn^{2+}) reaksiyona girerek yüzey oksijen boşluklarını oluşturur (Jaramillo ve ark. 2005, Yousefi ve ark. 2011). Bu sırada su ve oksijen bu boşlukları ayrıştırarak absorbe etmeye çalışır. ZnO karanlık bir ortama bırakıldığında ilk haline geri döneceğinden oksijen atomları kademeli olarak oksijen boşluklarının yerini alır. Yani ıslanabilirlik süperhidrofilik durumdan süperhidrofobisiteye geri döner. Bu mekanizma Şekil 2.7’de şematize edilmiştir (J. Li ve ark. 2015).



Şekil 2.7. ZnO ince filmin ışık varlığında gerçekleşen ıslanabilirlik mekanizmasının şematik gösterimi (J. Li ve ark. 2015).

Islanabilirliğin fotokatalitik etkinlikle ilişkisini inceleyen çalışma sayısı ise kısıtlıdır. 2020 yılında Upadhaya ve Purkayastha tarafından gerçekleştirilen çalışmada hidrotermal yöntemle ZnO malzeme sentezlenmiş, temas açısı ve fotokatalitik aktivitesi analiz edilmiştir (Upadhaya ve Purkayastha 2020). 2020 yılında Wang ve ark. Tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada AgI/BiVO₄ kompozit fotokataliz malzeme farklı kimyasallarla yüzey modifikasyonu yapılarak ıslanabilirlik ve fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir (Wang ve ark. 2020). Yine 2020 yılında bir başka araştırmacı tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise SnO₂-TiO₂ kompozit ince film farklı sıcaklıklarda tavlansak bunun ıslanabilirlik ve fotokatalitik aktivite üzerine etkisi incelenmiştir (Upadhaya ve ark. 2020).

Yapılan çalışmalarda farklı parametreler değişken olarak kullanılarak incelemeler yapıldığı için bunlardan hareketle ıslanabilirlik ve fotokatalitik etkinlik arasındaki ilişki üzerine çıkarımda bulunmak oldukça zordur. Islanabilirliğin fotokatalitik aktivite üzerine etkisinin araştırmaya açık birçok yönü bulunmaktadır.

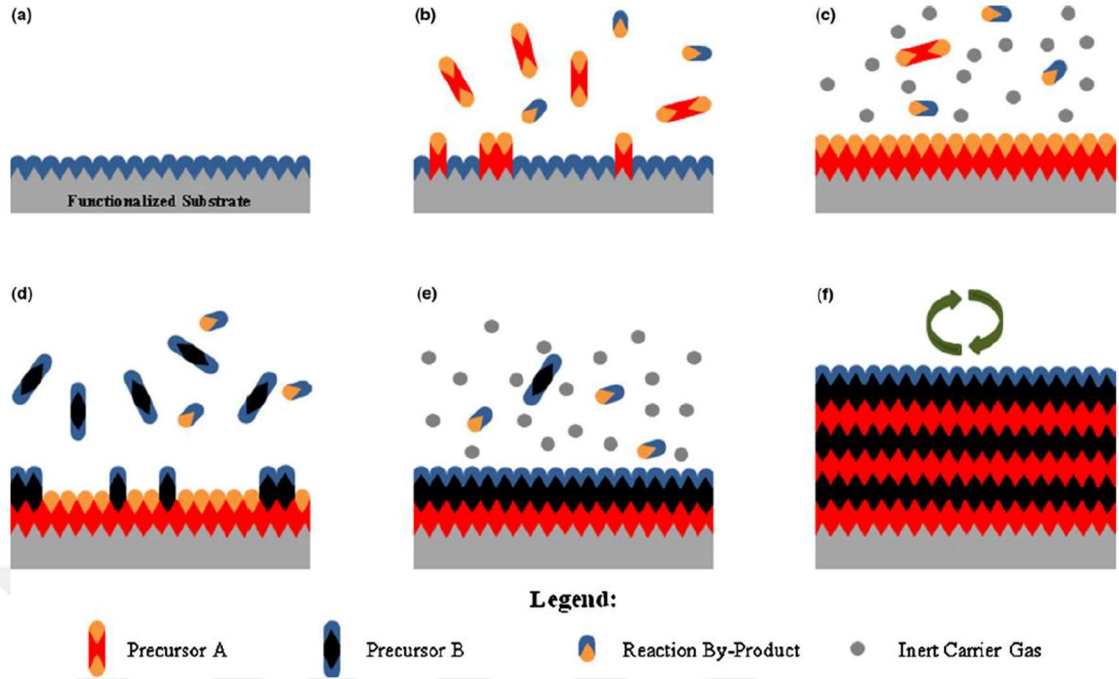
2.4 ALD Yöntemi

Atomik katman biriktirme (ALD) yöntemi; kimyasal buhar biriktirme tekniğinden modifiye edilmiş, kaplanan malzemenin kaplanacak malzemelerin üzerinde, kendi kendini sınırlayıcı şekilde yüzey reaksiyonları ile büyüdüğü, öncül kimyasalların reaktör içerisine sıralı bir şekilde dozajlanıp gaz fazından reaksiyonlarının engellendiği bu sayede yüksek konformaliteye sahip, uniform ve ultra ince kaplamaların gerçekleştirilebildiği bir ince film biriktirme yöntemidir. Kedinin sınırlayıcı reaksiyon mekanizması ve bu sayede yüksek konformalitede kaplamalar elde edilmesi ALD yöntemini diğer buhar fazında ince

film biriktirme yöntemlerinden ayıran en büyük özelliklerdir (Uğur & Ay 2018, George 2010).

ALD yönteminin bir başka büyük avantajı da kaplanan ince filmin kalınlığının kontrol edilebilmesidir. ALD sırasında katman katman birikme meydana geldiğinden, ince filmin kalınlığı, bir reaksiyon döngüsünde tipik bir birikme miktarı olan angstrom (10^{-10} m) seviyesindeki ALD reaksiyon döngüleri sayılarıyla ayarlanabilir (Johnson ve ark. 2014). Bir ALD döngüsü 4 temelde dört adımdan meydana gelmektedir. Tüm yüzeylere tek katman olarak bağlanacak bir ‘öncül gazın’ verilmesinden oluşan süreç, ‘kemisorpsiyon’ olarak bilinir. Birinci adım ilk öncül kimyasalın reaksiyon içerisine doz edilmesiyle gerçekleşir.

Tüm yüzey ilk öncül kimyasalın bir tek tabakası ile kaplandığında, yüzeyin doyumluğa ulaştığı söylenir. İkinci adım ise reaksiyon içerisinde fazla kalan ilk öncül gazın ve varsa oluşan yan ürünlerin bir inert gaz yardımıyla sistemden uzaklaştırmasından oluşan temizleme adımudur. Temizleme adımının ardında reaktör içerisine ikinci öncül kimyasalın dozajlandığı üçüncü adıma geçilir. Burada ikinci öncül kimyasalı yüzeyde biriken ilk öncülle reaksiyona girerek tek katman ince film oluşturur. Yüzey tekrar doyumluğa ulaşır ve son adım olan yine sistemde bulunan fazla kimyasalların ve varsa onların reaksiyonlarından meydana gelen yan ürünlerin bir inert gaz yardımıyla sistemden uzaklaştırıldığı temizleme adımına geçilir. Yani kısaca bir ALD döngüsü doz/temizleme/doz/temizleme şeklinde sıralı 4 adımdan meydana gelmektedir. İstenilen film kalınlığa göre bu döngülerin sayısı belirlenmektedir (George 2010, Bishop 2011, Polat Gönüllü & Ateş 2019b).



Şekil 2.8. Bir ALD döngüsünün şematik gösterimi

Öncül kimyasalların dozajlama süresi, temizleme adımının süresi, öncül kimyasalların kimyasal kompozisyonu ve sıcaklık ALD film büyümesine etki eden en önemli parametrelerdendir. Bu parametrelerin en uygun film üretim şartları için ayarlanması ‘reçete’ adını alır. Reçete malzemeden malzemeye göre farklılık gösterir (Polat Gönüllü & Ateş 2019b).

2.5 ALD Yöntemiyle Tekstil Malzemelerin Fonksiyonelleştirilmesi

Tekstil materyalleri esnek yapıları, yüksek yüzey alanı, ucuz ve kolay ulaşılabilir olmaları sebebiyle birçok araştırmacı tarafından çalışmalarında kullanılmak üzere tercih edilmektedirler. Tekstil materyallerinin bu özellikleri onların başta esnek elektronik teknolojisi, membran teknolojisi, fotokatalitik uygulamalar ve antibakteriyel uygulamalar olmak üzere birçok alanda kullanımının uygun olmasını sağlamaktadır. Fakat tekstil malzemelerinin kompleks konstrüksiyonu onları fonksiyonelleştirecek yöntemlerin uygulanması açısından zorluk oluşturmaktadır.

ALD yöntemi diğer yöntemlerden farklı olarak kendi kendini sınırlayıcı yüzey reaksiyonlarıyla tekstil malzemelerin kıvrımlı ve karmaşık yapılarına yüksek uyumluluk

ile konformal kaplamalar yapmayı mümkün kılmaktadır. Ayrıca ALD'nin geniş çalışma sıcaklıkları ile kaplamalar gerçekleştirebilmesi tekstil malzemelerin ALD ile fonksiyonelleştirilmesi açısından önemli katkı sağlamaktadır. Tekstil malzemelerin ALD ile fonksiyonelleştirilmesiyle ilgili literatürde öne çıkan birkaç çalışmadan bahsedecek olursak sıralayacağımız çalışmaları örnek verebiliriz.

2011 yılında Jur ve ark. Tarafından ALD yöntemi kullanılarak kaplanan çeşitli lif türlerine, çaplarına ve yapılarına sahip nano boyutta iletken ve yarı iletken malzemeler üretildiği kaydedilmiştir (Jur ve ark. 2011). 2013 yılında yapılan bir çalışmada ise ALD yöntemi kullanılarak naylon elyaf üzerine tungsten kaplama ile malzemeyi iletken hale getirme adına çalışma yürütülmüştür (Kalanyan ve ark. 2013). 2022 yılında Akyıldız ve ark. tarafından yürütülen çalışmada pamuk lifleri üzerine ALD yöntemiyle ZnO ince film kaplama gerçekleştirilip ardından fotodepozisyonla Ag nanoparçacık biriktirilerek antibakteriyel özellikler incelenmiştir (Akyıldız ve ark. 2022). Yine 2022 yılında Islam ve Akyıldız tarafından gerçekleştirilen çalışmada cam lifleri üzerine TiO₂ biriktirilerek fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir (Islam ve Akyıldız 2022).

Yapılan tüm bu çalışmalar sonucu tekstil malzemeleri üzerinde konformal kaplamalar elde edilmiş, malzemelere çeşitli fonksiyonellikler kazandırılmıştır. Buradan hareketle ALD yöntemiyle tekstil malzemeleri üzerine yüksek uyumluluk gösteren konformal kaplamaların yapılabilir olması, tekstil malzemelerin fonksiyonelleştirilmesinde ALD yöntemini en etkili yöntemlerden biri haline getirmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

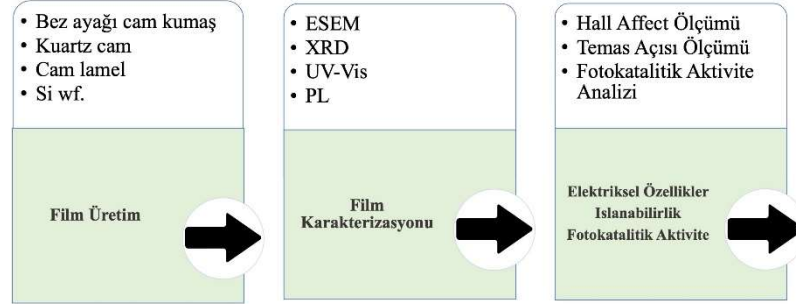
Gerçekleştirilen bu çalışmada ZnO ince filmlerin biriktirilmesi için Si Wafer, Kuartz, Cam Kumaş ve Cam Lamel olmak üzere 4 farklı substrat kullanılmıştır. ZnO ince filmlerin karakterizasyonu için 1 x 1 cm Si wf (Naografi, Undoped), 2 x 2 cm Kuartz (Technical Glass Products, ABD), 1 x 1 cm bez ayağı cam kumaş (Hexel, Stamford, Connecticut, Amerika Birleşik Devletleri) ve 2 x 2 cm Cam Lamel kullanılmıştır. Filmlerin elektriksel özelliklerinin analizi için 1 x 1 cm Kuartz (Technical Glass Products, ABD) malzemeler kullanılmıştır. İnce filmlerin temas açısı ölçümleri ve fotokatalitik aktivite testleri için de 5 cm² bez ayağı cam kumaş (Hexel, Stamford, Connecticut, Amerika Birleşik Devletleri) kullanılmıştır.

ALD ile film kaplama öncesinde Cam Lamel, Si Wafer ve Kuartz malzemelerin temizlik işlemi sırasıyla aseton, metanol ve deiyonize su kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

ZnO ince filmlerin ALD yöntemiyle büyütülmesi işlemi Bursa Uludağ Üniversitesi bünyesinde bulunan flow-tube cinsindeki ALD reaktörüyle gerçekleştirilmiştir. Film büyütmede öncül kimyasal olarak Dietil Çinko (DEZ) (CAS # 557-20-0, Sigma Aldrich) ve H₂O kullanılırken temizleme adımında inert gaz olarak yüksek saflıkta azot gazı (N₂) kullanılmıştır. Numunelerin fotokatalitik aktivite testlerinde model kirletici olarak Metilen Mavisi (5x10⁻⁵ M) (CAS # 122965-43-9, ISOLAB, Almanya) çözeltisi ve Metil Oranj (5x10⁻⁵ M) (?) çözeltisi kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

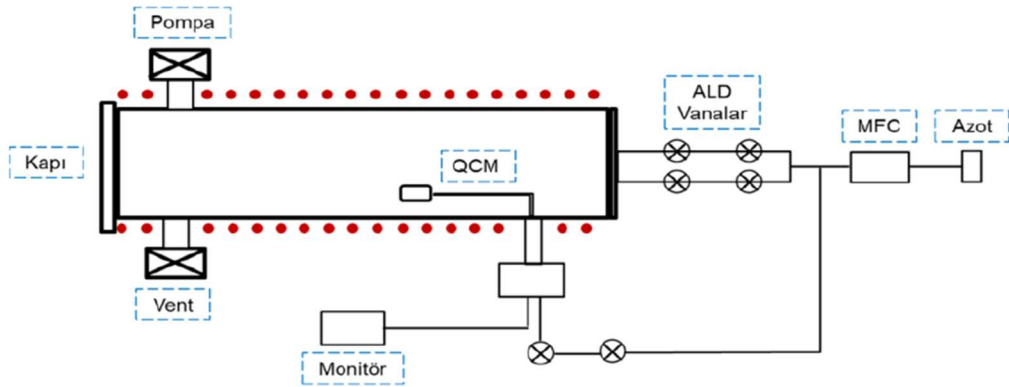
Bu tez çalışmasına ait deneysel tasarım genel olarak Şekil 3.1'deki şemada verilmektedir.



Şekil 3.1. Deneysel tasarım çalışması şematik gösterimi

3.2.1 ZnO İnce Filmlerin Üretimi

ZnO ince filmlerin üretimi Bursa Uludağ Üniversitesinde bulunan Şekil 3.2’de şematik gösterimi verilen flow-tube tasarımlı ALD reaktörü ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Bursa Uludağ Üniversitesi bünyesinde bulunan flow-tube Atomik Katman Biriktire (ALD) reaktörünün şematik gösterimi (Özkan 2022).

Si wf., cam lamel, kuartz ve cam kumaş üzerine 30 döngü, 65 döngü, 100 döngü, 130 döngü, 190 döngü ve 310 döngü biriktirilen ZnO ince filmlerin büyüme parametreleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. ZnO ince filmlerin büyüme parametreleri

Döngü Sayısı	Öncül Kimyasallar	Reçete(Doz/Temizlik Süreleri) (sn)	Sıcaklık (°C)
30	DEZ+H ₂ O	0,5/60/0,3/60	150
65	DEZ+H ₂ O	0,5/60/0,3/60	150
100	DEZ+H ₂ O	0,5/60/0,3/60	150
130	DEZ+H ₂ O	0,5/60/0,3/60	150
190	DEZ+H ₂ O	0,5/60/0,3/60	150
310	DEZ+H ₂ O	0,5/60/0,3/60	150

3.2.2 ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu

ZnO ince filmlerin morfolojisi 1 x 1 cm bez ayağı cam kumaş üzerine biriktirilen numuneler üzerinden Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde bulunan FEI Quanta 200F çevresel taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, 20-30 kV güçte görüntülenmiştir.

ZnO ince filmlerin kristal yapısı 1 x 1 cm bez ayağı cam kumaş üzerine biriktirilen numuneler üzerinden, Cu K α radyasyonu (Cu tüpü, 1,54 Å) kullanılarak X ışını Difraktometresi (XRD) (Yüksek çözünürlüklü Bruker/D8 Advance sistemi) kullanılarak incelenmiştir. Numuneleri ölçmek için θ -2 θ taramaları kullanılmıştır. XRD modellerinin taban çizgisi düzeltmesi ve pürüzsüzlüğü, Origin Pro-2022 yazılımı tarafından düzenlenmiştir.

ZnO ince filmlerin film kalınlığı Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Filmetrics F20-UV Thin-Film Analyzer marka ve modelli cihazda spektral yansımaya tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spektral yansımaya tekniği cihazın ışığı filmde yansıtma ve ardından yansıyan ışığı bir dizi dalga boyunda analiz etmek için kullandığı bir tekniktir. Film kalınlığı ölçümüne başlamadan önce kalınlığı bilinen bir numune yardımıyla cihazın kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından 2 x 2 cm ZnO kaplı Kuartz numunelerin film kalınlıkları analiz edilmiştir.

UV-Vis analizlerinde yüksek geçirgenlik özelliği nedeniyle cam substrat üzerinde büyütülen ZnO numuneler kullanılmıştır. UV-Vis analizleri Bursa Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Shimadzu-UV3800 UV-Vis Spektrofotometre cihazında 200-800 nm dalga boyları aralığında gerçekleştirilmiştir.

Filmlerin fotoluminesans (PL) spektrumları ZnO ince film kaplı Si Wafer üzerinden ANDOR SR500i-BL PL spektrofotometresi kullanılarak çekilmiştir. Işık kaynağı olarak 349 nm dalga boyuna sahip Spectra Physics Nd:YLF marka 5 ns pulse genişliğine ve 1,3 mJ pulse enerjisine sahip lazer kullanılmıştır.

3.2.3 ZnO İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Analizi

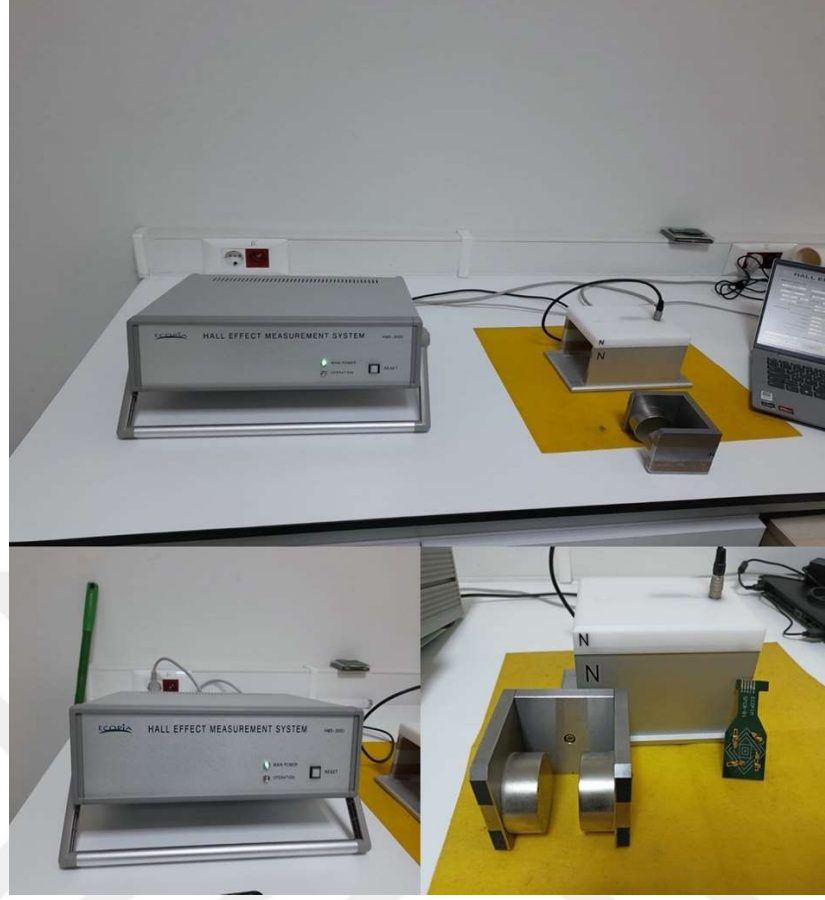
Filmlerin mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonu değerleri Van der Pauw metodu ile Hall Etkisi ölçümleri Bursa Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvarı bünyesinde bulunan Ecopia HMS 3000 Hall Effect ölçüm sistemi ve 0,556 Tesla'lık bir mıknatıs kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 1 x 1 cm ZnO kaplı Kuartz numunelerin köşelerine çeyrek daire şeklinde Ag/Cu metal kontaklar kaplanarak ölçümler alınmıştır. Van der Pauw tekniğindeki Hall ölçümünün amacı, Hall voltajını ölçerek levha taşıyıcı yoğunluğunu belirlemektir. Hall voltajı ölçümü, numune düzlemine dik olarak uygulanan sabit bir akım (I) ve sabit bir manyetik alan (B) ile bir dizi voltaj ölçümünden oluşur. Yapılan ölçümlerden, malzemenin aşağıdaki özellikleri hesaplanabilir:

Malzemenin resistivitesi

Malzemenin iletkenlik tipi (p tipi veya n tipi iletkenlik)

Malzemenin taşıyıcı konsantrasyonu

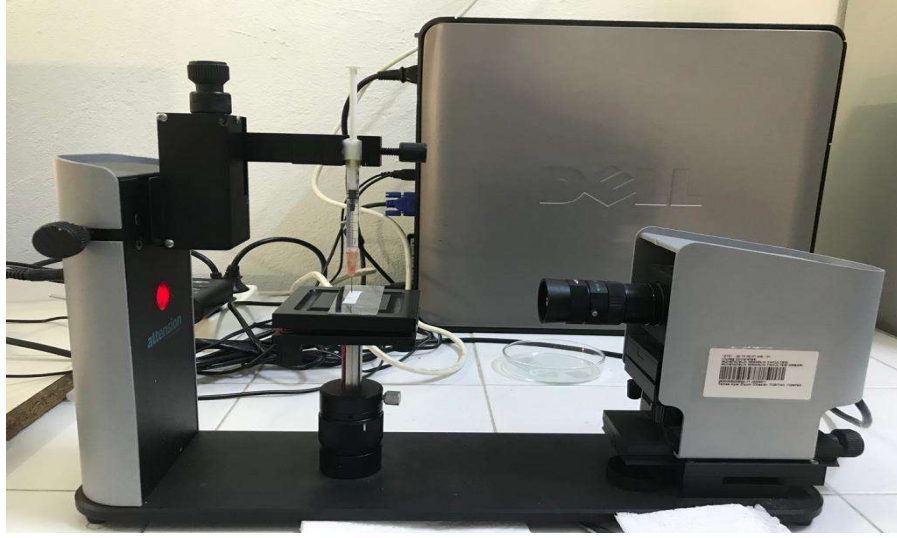
Malzemenin taşıyıcı mobilitesi



Şekil 3.3. Ecopia HMS 3000 Hall Effect ölçüm sistemi ve 0,556 Tesla'lık mıknatıs

3.2.4 ZnO İnce Filmlerin Temas Açısı Ölçümleri

Filmlerin temas açıları oda sıcaklığında model sıvı olarak su kullanarak Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü laboratuvarları bünyesinde bulunan Şekil 3.4'teki Attension marka ölçüm cihazı ve Theta Attension yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler 5 cm² bez ayağı cam kumaş üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Attension marka temas açısı ölçüm cihazı

3.2.5 ZnO İnce Filmlerin Fotokatalitik Aktivite Testleri

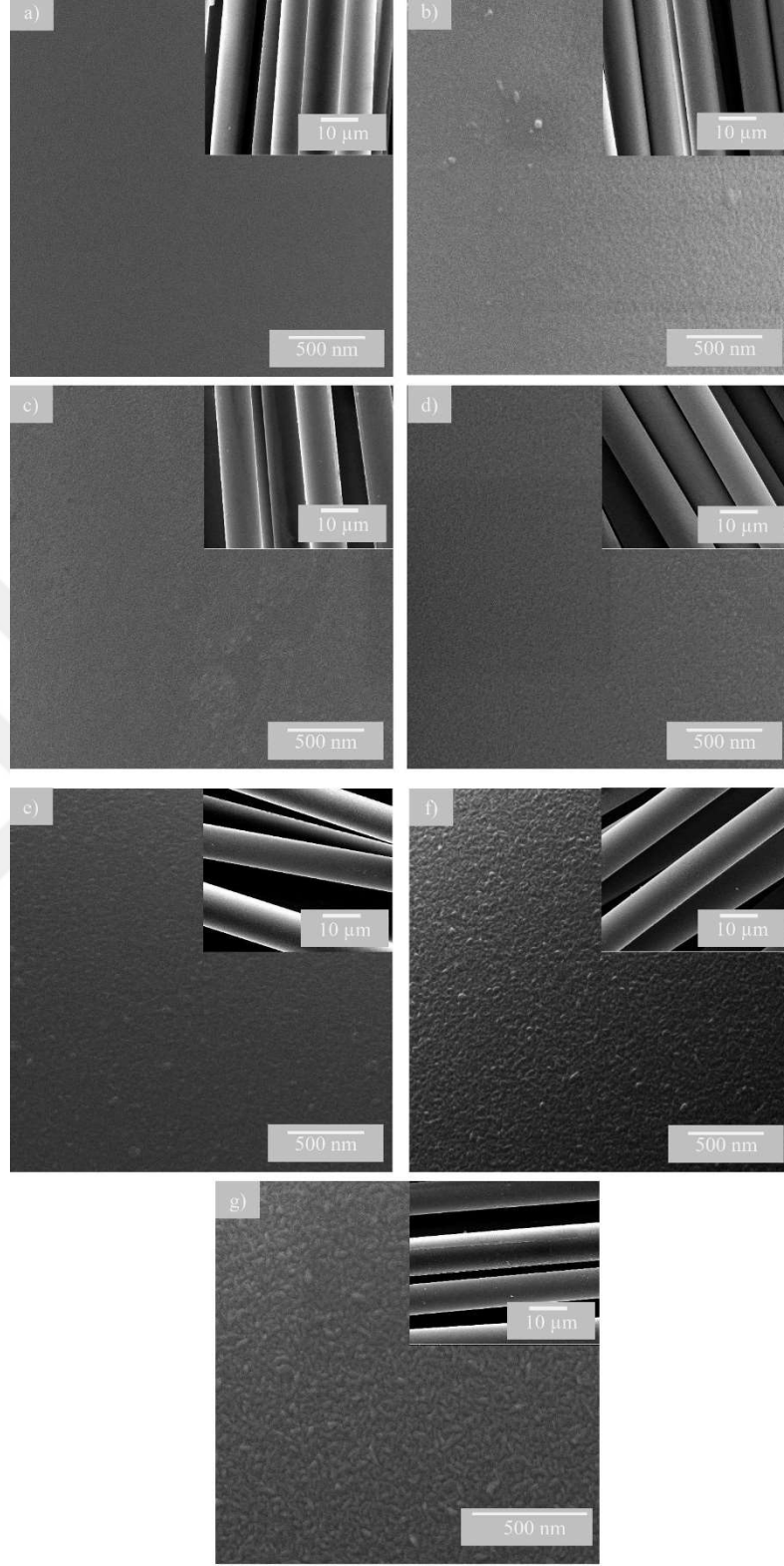
ZnO ince film kaplı 5 cm² bez ayağı cam kumaş numunelerin fotokatalitik aktivite testleri iki farklı model kirletici olarak metilen mavisi (5×10^{-5} M) çözeltisi ve metil oranj (5×10^{-5} M) çözeltileri hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. ZnO ince film kaplı cam kumaş beher içindeki 50 ml'lik metilen mavisi/metil oranj çözeltisi içerisine yerleştirilmiş ve yarım saat karanlık ortamda bekletilmiştir. Yarım saat karanlık ortamda bekletildikten sonra çözeltilerden Tekstil Mühendisliği laboratuvarları bünyesinde bulunan UV-Vis (UV-3600, SHIMADZU, Japonya) aracılığıyla bir ölçüm alınmıştır. Ardından beher solar simülatör (Model: SF-300-B, Sciencetech, Kanada; 300W Xenon arc lamp USHIO Inc. Japonya) altına yerleştirilmiştir. Işık kaynağı ile çözelti yüzeyi arasındaki mesafe 10 cm'dir. Solar simülatör altındaki metilen mavisi/metil oranj çözeltisinden 20, 40, 60, 120, 180 ve 240 dk aralıklarla ölçüm alınarak boya çözeltisinin zamana bağlı bozunma miktarı kaydedilmiştir. Karanlık ortamda bekletilen çözeltilerden alınan ilk konsantrasyona denk gelen maksimum absorpsiyon değeri A_0 olarak kaydedilmiş, ardından solar simülatör altında alınan her bir maksimum absorpsiyon değeri A_0 değeri ile oranlanmıştır. Lambert-Beer kanununa göre absorbans ve konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki bulunduğu için A/A_0 değeri C/C_0 olarak kabul edilmiştir (Soltani & Entezari 2013). Fotokatalitik aktivite testlerinin sonuçları değerlendirilirken her bir numune için C/C_0 değerlerindeki değişim zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu analizle ilgili detaylı bilgilendirme İslam ve Akyıldız tarafından 2021 yılında gerçekleştirilen çalışmada mevcuttur.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

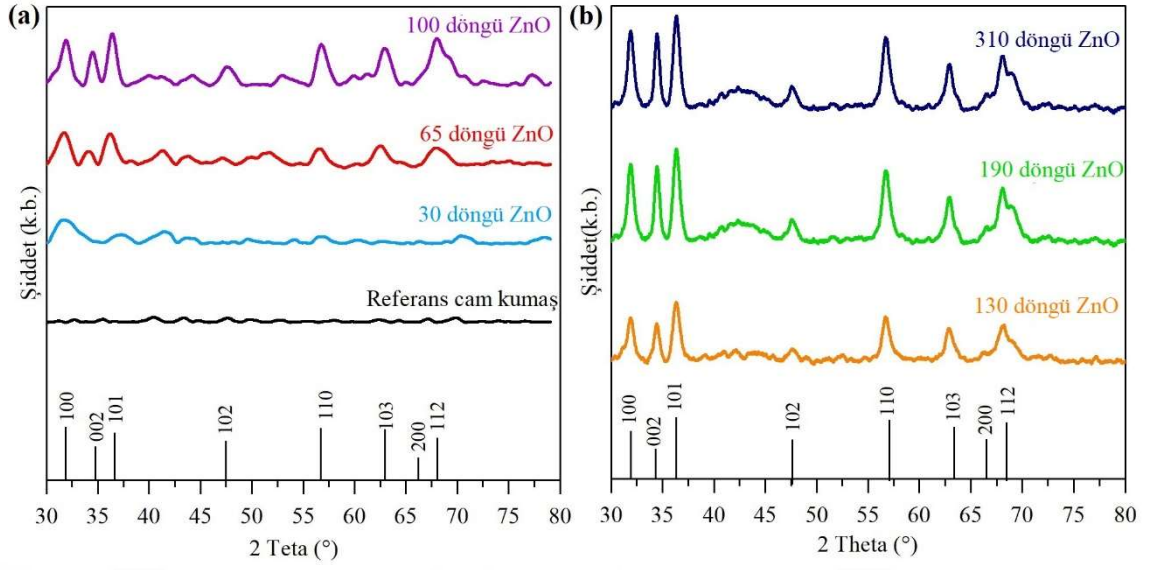
4.1 ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Kaplanmamış cam kumaş, 30, 65, 100, 130, 190 ve 310 döngü sayılarında biriktirilen ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde kaplanmamış cam kumaşın SEM görüntüsüyle kıyaslandığında 30 döngü biriktirilen numune dahil tüm numunelerde ZnO ince film kaplamanın gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Döngü sayısı arttıkça lif yüzeyindeki kristal yapılar daha net gözlemlenmektedir. Döngü sayısı arttıkça özellikle 190 ve 310 döngü biriktirilen numunelerde tanecik boyutlarının arttığı gözlemlenmektedir. Elde edilen görüntülerden hareketle tanecik boyutlarının büyümesiyle yapıdaki tanecik sınırı yoğunluğunun da azaldığı söylenebilir.

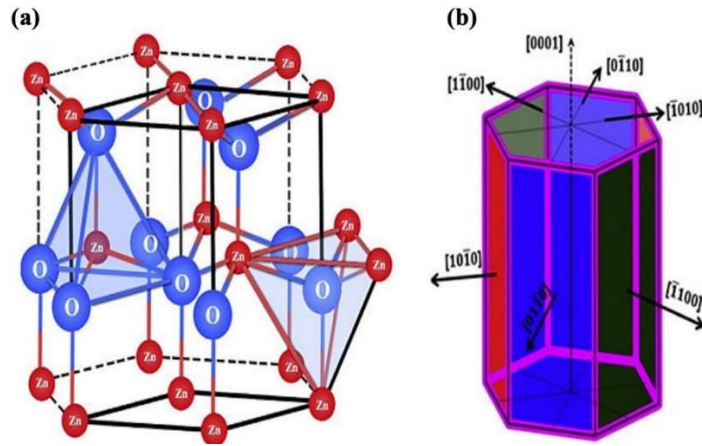
Döngü sayısının artmasıyla ZnO ince filmlerin kristal yapısının nasıl değiştiği analizi ile gözlemlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir. 30 döngü ALD kaplama ile yapıda önemli değişiklikleri ifade eden pikler gözlemlenmemiştir. Bu filmin ultra ince olmasından kaynaklanabilir. Döngü sayısı 65’ten 310’a kadar arttırıldığında kristal yapıda önemli değişiklikler kaydedilmiştir. 65 döngü ZnO ince film biriktirmede $34,3^\circ$ ’de küçük bir pik kaydedilmiştir. Bu yapıda henüz bir kristallenme gözlemlenemediğini ifade etmektedir. 100 döngü biriktirilen filmde ise kristal yapı gözlemlenmeye başlamıştır. 130 döngüden 310 döngüye kadar ise literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak Şekil 4.3’de şematize edilen sütun büyümeye sahip altıgen birim hücreli wurtzite kristal yapı gözlemlenmektedir. $31,98^\circ$, $34,61^\circ$, $36,50^\circ$, $47,80^\circ$, $56,86^\circ$, $63,05^\circ$ ve $68,32^\circ$ ’lik 2 teta açısında gözlemlenen pikler ZnO’nun altıgen wurtzite kristal yapısının (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine atfedilir (İslam & Akyıldız 2021, Mauro, 2017, Mauro, 2016).



Şekil 4.1. a)Kaplanmamış cam kumaş, ALD yöntemiyle biriktirilen b) 30 döngü c)65 döngü d)100 döngü e)130 döngü f)190 döngü g)310 döngü ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.2. ZnO ince film numunelerin XRD analizi sonuçları



Şekil 4.3. a) ZnO'nun altıgen wurtzite kristal yapısı b) Farklı kristalografik yüzleri gösteren ZnO kristalinin altıgen prizması (Adegoke ve ark. 2018)

Döngü sayısı arttıkça film kalınlığı artmaktadır. Sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. ZnO ince filmlerin kalınlık ölçüm sonuçları

Filmetrics Ölçümleri		
Döngü Sayısı	Film Kalınlığı	Döngü Başına Film Büyümesi
30	5 nm	1,6 Å
65	10 nm	1,5 Å
100	15 nm	1,5 Å
130	25 nm	1,9 Å
190	30 nm	1,6 Å
310	60 nm	1,9 Å

Film kalınlığının artmasına bağlı olarak kristal alanlarda büyüme kaydedilmiştir. Kırınım pik şiddeti film kalınlığının artmasıyla artış göstermektedir. Bu da belirli bir kalınlık değeri aralığında filmlerin artan kristalliğinin göstergesidir.

Numunelerin kristal yapı ve kusurlarını daha iyi değerlendirmek amacıyla ZnO ince filmlerin yer değiştirme yoğunluğu (δ), ortalama tanecik boyutu (D) ve mikro-gerilim (ε) XRD analizinden elde edilen verilerle hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ortalama tanecik boyutu aşağıda verilen Scherrer eşitliğinden hesaplanmıştır:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

Eşitlikte verilen K , Scherrer sabiti (0,62-2,08) olup, bu çalışma için 0,9 olarak alınmıştır. X-ray kaynağının dalga boyunu ifade eden λ değeri 154 nm’dir. β ve θ değerleri ise sırasıyla FWHM değerini ve piklerin Bragg açısını ifade etmektedir. Mikro-gerilim ve yer değiştirme yoğunluğu değerlerini hesaplamak için kullanılan eşitlikler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \tan\theta} \quad (4.2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4.3)$$

Çizelge 4.2’de verilen sonuçlara göre döngü sayısı arttıkça film kalınlığının artmasına bağlı olarak ortalama tanecik boyutu da artış göstermektedir. Tanecik boyutunun artması yukarıda eşitlik 3’e göre yer değiştirme yoğunluğunun azalması anlamına gelmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar bunu doğrulamaktadır. Yer değiştirme yoğunluğu ve mikro-

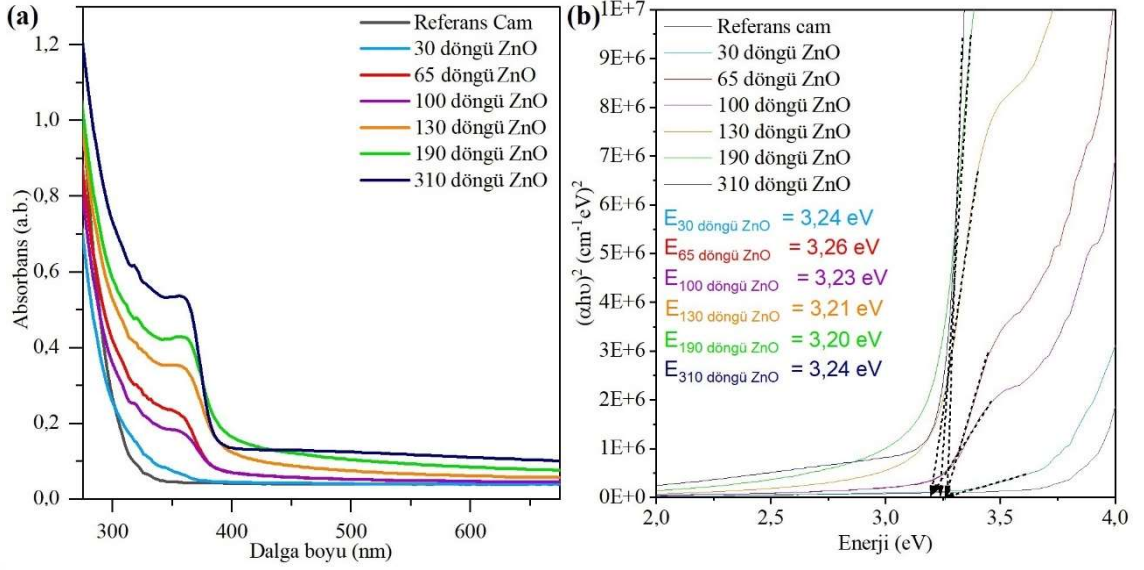
gerilim filmlerde meydana gelen dislokasyon ağının göstergesidir ve bunların azalması yapıdaki çizgisel kusurlarda azalma olduğunu ifade etmektedir (İslam & Akyıldız 2021, İkbal, 2016, Lalitha, 2004)

Çizelge 4.2. ZnO ince filmlere ait ortalama tanecik boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve mikro-gerilim hesaplamaları sonuçları

Numune	D (nm)	δ (nm ⁻²)	ϵ
65 döngü ZnO	6	0,034	0,020
100 döngü ZnO	9	0,013	0,013
130 döngü ZnO	11	0,009	0,011
190 döngü ZnO	11	0,008	0,010
310 döngü ZnO	13	0,006	0,008

ZnO ALD ince filmlerin dalga boyuna bağlı absorpsiyon spektrumları UV-Vis spektrometreyle analiz edilmiştir. Şekil 4.4 (a)'da cam yüzey üzerine biriktirilen ZnO ince filmlerin 275- 675 nm arasında çekilen UV-Vis spektrumları gösterilmektedir.

Genel olarak ZnO numuneler literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak 300-390 nm arasında güçlü absorpsiyon piki göstermektedirler (İkbal 2016). Döngü sayısının artmasına bağlı olarak grafik incelendiğinde 30 döngü numune ultra ince olmasından kaynaklı referans cam ile benzer davranış gösterirken, 65 ve 100 döngü sayılarına çıkıldığında numuneler birbirine çok yakın absorpsiyon davranışı sergilemektedirler. 130 döngüden 310 döngüye kadar ise beklendiği gibi film kalınlığının artmasına bağlı olarak absorpsiyon miktarı da artmaktadır (J. İkbal, 2016, Mauro, 2017). Cam yüzey üzerine çeşitli döngü sayılarında biriktirilen ZnO ince filmlerin bant boşluğu enerjileri (E_g) Tauc ve David-Mott yöntemiyle hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.4 (b)'de verilmiştir. Filmlerin bant boşluğu enerjileri arasında önemli bir fark kaydedilmemiştir ve ortalama 3,2 eV'dir.



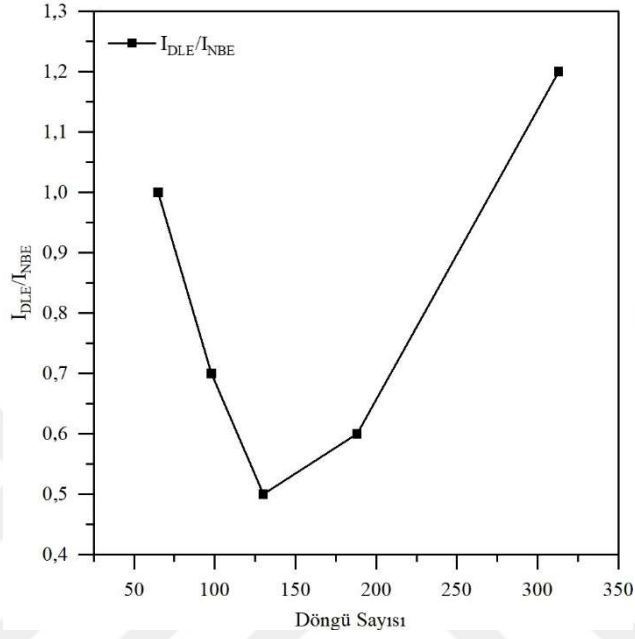
Şekil 4.4. a) ZnO ince filmlerin UV-Vis spektrumları b) ZnO ince filmlerin Tauc grafiği

Döngü sayısının ve buna bağlı olarak kalınlığın artmasının yapıdaki kusurları nasıl etkilediğini gözlemek için Si üzerine biriktirilen ZnO ince filmlere oda sıcaklığında PL analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7’de verilen grafiklerde genel olarak filmlerin 380-400 nm arasında ve 550-650 nm arasında 2 ana sinyalde emisyonları gözlemlenmektedir. 320-420 nm arasında gözlemlenen emisyon bölgesi yakın bant kenar (NBE) emisyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu dalga boyları ZnO’nun bant boşluğu enerjisine tekabül eden dalga boyu- foton enerji dönüşümüne sahiptir. Bu da buradaki emisyonun ZnO kaynaklı serbest eksitonların hızlı rekombinasyonları nedeniyle ortaya çıktığını ifade etmektedir.

320-420 nm’de ZnO’dan kaynaklı bu pik 30 döngü numune de filmin ultra ince yapısından kaynaklı gözlemlenememektedir. 65 döngü ile birlikte bu bölgede emisyon gözlemlenmeye başlanmıştır. ~500-750 nm arasındaki geniş emisyon bölgesi ise ZnO ince filmlerin kristal yapılarındaki Zn ara yer kusurları (I_{Zn}), Zn boşlukları (V_{Zn}), oksijen ara yerleri (I_o) ve oksijen boşluğu (V_o) kusurları gibi derin seviyeli kusurlarla açıklanan derin seviye (DLE) emisyon bölgesidir.

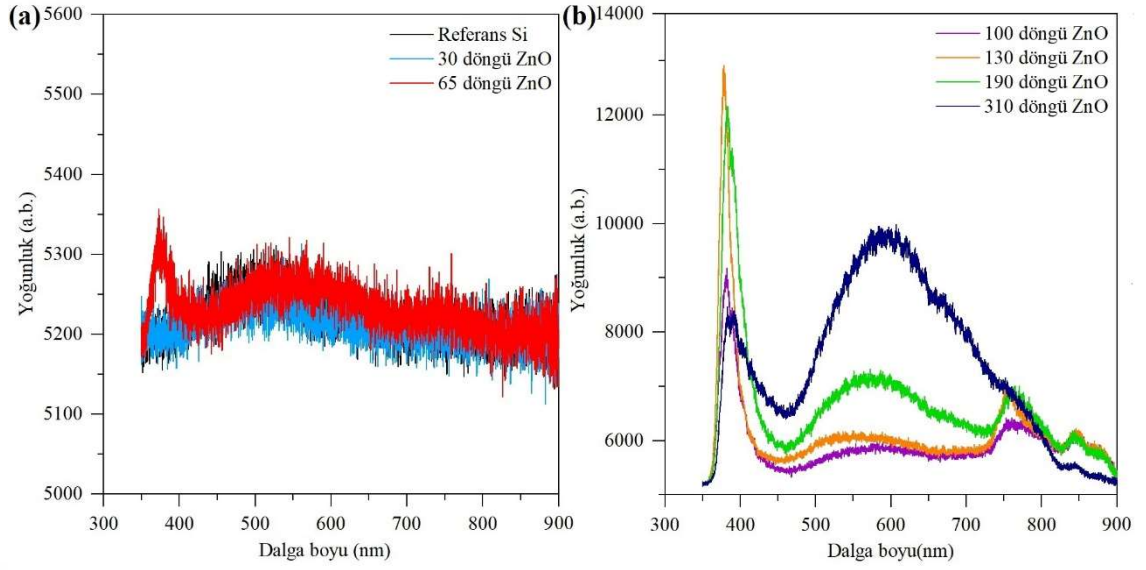
PL spektrumların görünür bölgesindeki bu bantta ~500-560 nm arasındaki foto-uyarılmış elektronların iletkenlik bandından oksijen boşluğuna dönüşümü daha düşük enerjili yeşil emisyonla sonuçlanır. ~600 nm’de ise Zn ara yerinden O ara yerine dönüşüm genellikle

azalmaktadır. Bu değer 130 döngüden sonra 190 döngüyle bir miktar artış göstermiştir. 310 döngüde ise maksimum değere ulaşmıştır. Bu grafikten hareketle 130 döngüye kadar döngü sayısının artmasıyla numunelerin yapısındaki V_O yoğunluğu azalırken 130 döngüden sonra döngü sayısının artmasıyla V_O yoğunluğunun arttığı söylenebilir.



Şekil 4.6. ZnO ince filmlerin I_{DLE}/I_{NBE} oranları

Wang ve ark. 2020 yılında yaptıkları çalışmada DEZ ve H_2O_2 kullanarak ZnO ince film elde ettikleri çalışmada döngü sayısının artmasıyla V_O yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan bu tez çalışmasında ise oksijen kaynağı olarak H_2O kullanılarak film üretimi gerçekleştirilmiştir ve I_{DLE}/I_{NBE} oranının 130 döngüye kadar döngü sayısı arttıkça azaldığı sonrasında 310 döngüye kadar döngü sayısının artmasıyla artış gösterdiği kaydedilmiştir (Wang ve ark. 2020). Bu durum ince filmlerin kristal yapıları ve bu yapılardaki kusurların oluşumu üzerinde farklı parametrelerin ne denli etkili olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda Yang ve ark. 2022 yılında yaptıkları çalışmada DEZ/ H_2O_2 ve DEZ/ H_2O ile oksijen kaynağını değiştirerek ince filmler üretilip bu filmlerin yapılarını incelemişlerdir (Yang ve ark. 2022). Bu çalışmanın sonuçları da yukarıda söylenen çıkarımları doğrulamaktadır.

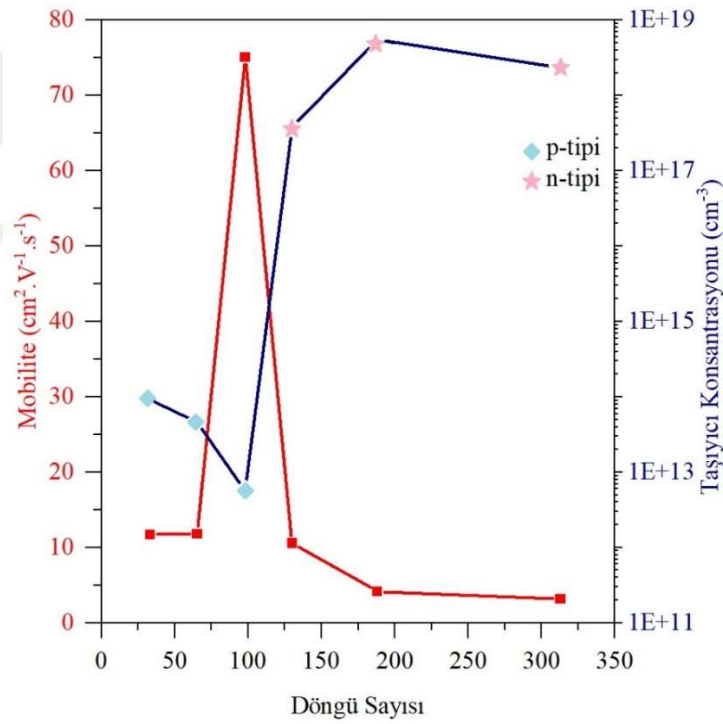


Şekil 4.7. a) Referans Si, 30 döngü ZnO, 65 döngü ZnO numunelerin PL spektrumları b) 100 döngü, 130 döngü, 190 döngü ve 310 döngü ZnO numunelerin PL spektrumları

4.2 ZnO İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Analiz Edilmesi

ZnO ince filmlerin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında Hall Effect ölçümleri ile elde edilmiştir. Şekil 4.8'deki grafikte döngü sayısının artmasına bağlı olarak numunelerin mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonu değerlerinin değişimi verilmiştir. 30 döngü ve 65 döngü numunelerin mobiliteleri sırasıyla 11,7 ve 11,8 $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ olarak kaydedilirken 100 döngüde ciddi bir artışla 75,1 $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ değerine ulaşarak maksimum mobilite değerini göstermiştir. 130 döngüde ise ciddi bir azalma ile 10,6 $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ değeri kaydedilmiştir. Ardından tekrar azalarak 190 döngü ve 310 döngüler için sırasıyla 4,2 ve 3,2 $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ değerleri kaydedilmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonu değerleri incelendiğinde mobilitedeki değişimin tersine benzer bir artış-azalış eğilimi sergilemekte olduğu gözlemlenmektedir. 30 döngüden 100 döngüye kadar yavaşça bir azalma gözlemlenirken 100 döngü ile birlikte minimum taşıyıcı konsantrasyonu değeri kaydedilmiştir. 130 döngüde ise ciddi bir artışla $3,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ değeri kaydedilmiştir. 190 döngüde ise bir miktar daha artış göstererek maksimum değere ulaşılmıştır. 310 döngü ZnO numune de küçük bir azalma kaydedilse de 190 döngü ZnO numune ile aralarında ciddi bir fark gözlemlenmemiştir. Taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite arasında böyle bir ilişkinin olmasının sebebi yük konsantrasyonu arttığında taşıyıcılar arasındaki saçılma etkisinden dolayı taşıyıcı hareketliliğinin azalmasıyla açıklanabilir (Hong ve ark.2021, Bouderbala ve ark. 2008). ZnO yapısındaki bir V_O varlığı iki elektron

sağlayabilir bu yüzden ZnO, V_O varlığından dolayı genellikle n-tipi bir yarı iletkendir (Janotti, 2007, Özgür, 2005). Bu nedenle genel olarak katkısız olarak hazırlanan ZnO yapısında V_O varlığı taşıyıcı konsantrasyonu miktarını etkilemektedir (Wang 2018). Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlarda da 100 döngüye kadar numuneler p-tipi iletkenlik davranışı sergilemektedirler. Bu yapıdaki V_O yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonunun da azalmasıyla açıklanabilir. 130 döngüden sonra ise numuneler için taşıyıcı konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak n-tipi iletkenlik kaydedilmiştir. Fakat yukarıda bahsedilen çalışmadan farklı olarak 130 döngüde minimum V_O yoğunluğu kaydedilse de taşıyıcı konsantrasyonunda ciddi artış gözlemlenmiştir. Bu durum filmlerin kristal yapılarına ve aynı zamanda taşıyıcı konsantrasyona etki eden diğer parametrelerin de göstergesi olup gelecek çalışmalara ışık tutacaktır.



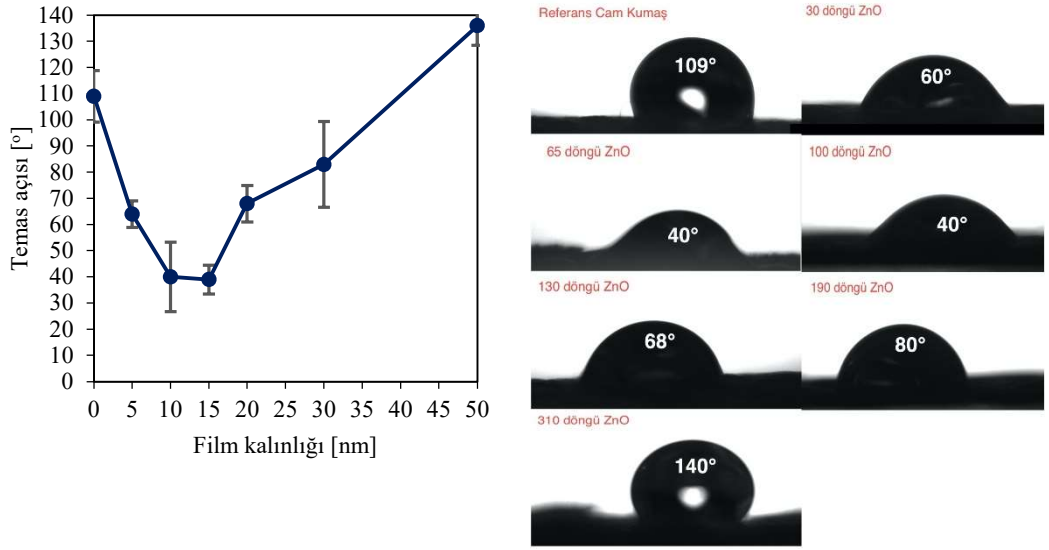
Şekil 4.8. ZnO ince filmlerin mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonunun değerleri

4.3 ZnO İnce Filmlerin Temas Açısı Ölçümleri

Numuneler ait temas açısı ölçümleri Şekil 4.9'daki grafikte verilmiştir. Islanabilirlik, katı malzemelerin yüzeyleriyle ilgili önemli özelliklerden biridir (J. Li ve ark. 2015). Metal oksit malzemelerin suyla ıslanmaları ise genel olarak yüzey topografisi ve yüzey

kusurlarıyla ilgilidir (Yadav ve ark. 2016). Verilen grafikte ilk olarak kaplanmamış cam kumaşın temas açısı incelendiğinde 109° 'lik bir açı ile hidrofobik bir yapıda olduğu analiz edilmiştir. 30 döngü ZnO biriktirilmesiyle temas açısı 60° 'ye düşmüş yapı hidrofilik hale gelmiştir. 65 döngü ve 100 döngü numunelerin temas açıları 40° olarak ölçülmüştür. Bu değer elde edilen minimum temas açısı değeridir. 130 döngüyle birlikte temas açısı artarak 68° değerine ulaşmıştır. 190 döngüde ise temas açısı artmış, 80° olarak kaydedilmiştir. Bu değer 90° 'nin altında olduğundan yapı hala hidrofildir. 310 döngü ZnO numune de ise temas açısı ciddi bir artış göstererek 140° 'ye ulaşmış olup maksimum temas açısı değerini göstermiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak hidrofobik davranış sergileyen cam kumaşın bir miktar ZnO ince film biriktirmeyle hidrofilik duruma geçtiği, belli bir döngü sayısından sonra ise bu sayının artmasıyla birlikte tekrar hidrofob hale geldiği söylenebilir. Hu ve ark. 2013 yılında yaptıkları çalışmada V_O varlığının ve dizilişinin/sıralanmasının ZnO'nun ıslanabilirliği üzerine etkilerini incelemiştir. Bu çalışmaya göre yapıda V_O varlığında ZnO'nun ıslanabilirliği artarken bu boşlukların dizilişinin ıslanabilirlik üzerine etki etmediği kaydedilmiştir (Hu ve ark. 2013). V_O varlığının ıslanmaya etkisi ıslanmanın su moleküllerinin yüzeydeki oksijen boşluklarına koordine olmasıyla yüzeyde ayrışmalı adsorpsiyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır (Su ve ark. 2001).

Bu tez çalışmasında da elde edilen verilere göre literatürdeki benzer araştırmalarla uyumlu olarak yapıdaki V_O varlığının ve artıp azalmasının ZnO ince filmlerin ıslanabilirlik davranışı üzerine etkili olduğu gözlemlenmiştir (Hu ve ark. 2013, Wu ve ark. 2013, Huang ve ark. 2005). Burada elde edilen verilerden yola çıkarak literatürdeki benzer çalışmalara ek olarak yapıdaki V_O yoğunluğu için kritik bir değer söz konusu olduğu söylenebilir. V_O varlığında ıslanmadan bahsedilse de 130 döngüden sonra V_O yoğunluğunun artmasıyla temas açısında da artış gözlemlenmektedir.



Şekil 4.9. ZnO kaplı cam kumaşların temas açısı ölçümleri

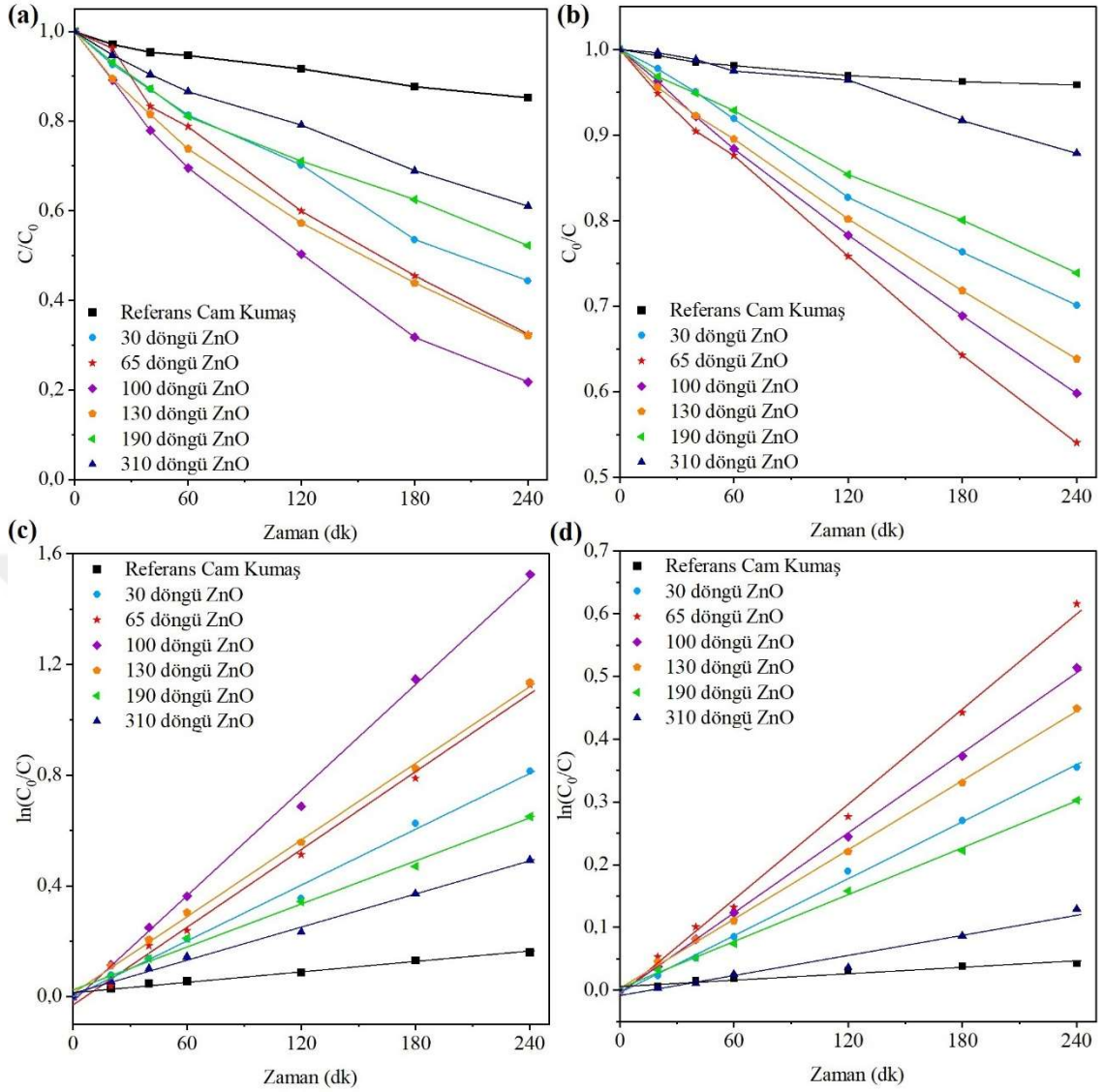
4.4 ZnO İnce Filmlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Analiz Edilmesi

ZnO ince filmlerin fotokatalitik aktivite testleri oda sıcaklığında solar simülatör altında, metil oranj (MO) ve metilen mavisi (MM) olmak üzere iki farklı model kirletici kullanarak gerçekleştirilmiştir. Zamanın bir fonksiyonu olarak verilen metil oranj ve metilen mavisi konsantrasyonlarının değişimi kaplanmamış cam kumaş, 30 döngü ZnO, 65 döngü ZnO, 100 döngü ZnO, 130 döngü ZnO, 190 döngü ZnO ve 310 döngü ZnO numuneler için Şekil 4.10 (a) ve (b)' deki grafiklerde verilmiştir. Her iki çözelti için de kaplanmamış cam kumaş ile gerçekleştirilen test sonucunda çözelti konsantrasyonlarında önemli bir değişim kaydedilmemiştir. Buradan hareketle fotokatalist malzeme ortamda bulunmadan sadece ışık altında herhangi önemli bir bozunmanın olmayacağı söylenebilir.

Cam kumaşın 30 döngü ZnO kaplanmasından sonra MM çözeltisinde %56 bozunma, MO çözeltisinde ise %30 bozunma kaydedilmiştir. 65 döngü ZnO numunede ise MM ve MO için sırasıyla %68 ve %46 bozunma kaydedilmiştir. 100 döngü ZnO numunede MM için %78, MO için %40 bozunma gözlemlenmiştir. MM çözeltisinde ve ayrıca tüm fotokatalitik aktivite ölçümleri içerisinde kaydedilen en iyi sonuç 100 döngü ZnO numuneye aittir. 130 döngü ZnO ince film kaplı numunede MM için %68, MO için %36 bozunma kaydedilmiştir. MO çözeltisinde kaydedilen maksimum fotokatalitik aktivite değeri 65 döngü numuneye ait olup değeri %68'dir. 190 döngü biriktirilen ZnO numunede MM için %48, MO için %26 bozunma gözlemlenmiştir. Son olarak 310 döngü

ZnO numunede ise MM için %39, MO için %12 bozunma gözlemlenmiştir. İnce film kaplı numuneler arasında her iki model kirletici içinde kaydedilen en düşük bozunma miktarı 310 döngü ZnO numuneye aittir. Bu da minimum fotokatalitik etkinlik gösteren numune olduğu anlamına gelmektedir. Fotokatalitik bozunma kinetiği ışığa maruz kalma süresine karşı $\ln(C_0/C)$ grafiği çizilerek değerlendirilmiştir. Hız sabiti (k) grafiğinin eğiminden hesaplanmıştır (Islam ve Akyıldız 2021). Şekil 4.10 (c) ve (d)'de ışınlama süresine bağlı olarak hız sabitinin kinetiğinin değişimi gösterilmektedir. Elde edilen grafikler her iki boyanın fotodegradasyonunun da birinci dereceden kinetiği takip ettiğini gösterir.

Her iki model kirletici için de 100 döngü film biriktirmeden sonra döngü sayısı arttıkça fotokatalitik etkinliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen diğer analiz sonuçlarından yola çıkarak aşağıdaki yorumlar yapılabilir: Metilen mavisi ve metil oranj çözeltileri için de diğer numunelere göre çok daha iyi sonuç gösteren 65 döngü ve 100 döngü numuneler aynı zamanda en düşük temas açısı değerini gösteren numunelerdir. Fotokatalitik etkinlik gibi ıslanabilirlik/temas açısı da filmin yüzeyiyle ilgili bir özellik olduğundan birbiriyle doğrudan ilişkili olduğu söylenebilir. Bu çalışmadaki sonuçlar ıslanabilirliğin artmasıyla fotokatalitik etkinliğin arttığını göstermektedir. Alınan ölçümlerde en iyi fotokatalitik aktivite değerini gösteren 100 döngü ZnO numune (%78) aynı zamanda maksimum mobilite ve minimum taşıyıcı konsantrasyonu değerine sahiptir. Bu sonuçlar doğrultusunda mobilite değerinin fotokatalitik aktivite üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. İki model kirleticide elde edilen farklı sonuçların ana nedeni kullanılan boyaların (metilen mavisi ve metil oranj) iyonik konfigürasyonu ve yapılarının farklı olmasıdır. Boyaların yapılarıyla ilgili temel bilgiler Çizelge 4.3'te verilmiştir (Houas ve ark. 2001, Trandafilovic ve ark. 2017).



Şekil 4.10. a) ZnO kaplı cam kumaşların MM çözeltisi ile gerçekleştirilen fotokatalitik etkinlikleri b) ZnO kaplı cam kumaşların MO çözeltisi ile gerçekleştirilen fotokatalitik etkinlikleri c) MM $\ln(C_0/C)$ değerinin sözde birinci mertebe grafiği d) MO $\ln(C_0/C)$ değerinin sözde birinci mertebe grafiği

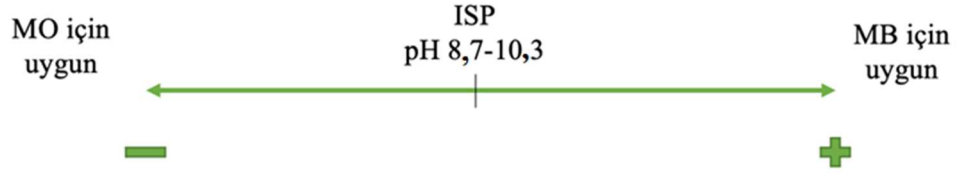
Çizelge 4.3. Metil oranj ve metilen mavisi boya çözeltilerinin karşılaştırması

	MO	MB
İyonik Konfigürasyon	Anyonik	Katyonik
Fonksiyonel Grup	SO ₃ ⁻	C-S ⁺ =C
Reaksiyon	Sistemdeki katyonik elementlerle (Zn ²⁺ gibi) reaksiyon verir.	Sistemdeki anyonik elementler (O ²⁻ , OH ⁻ gibi) ile kolombik kuvvetler aracılığıyla etkileşir.

Çizelge 4.4. Numunelere ait analiz sonuçları

Numune	Film Kalınlığı (nm)	Taşıyıcı Mobilitesi (cm².V⁻¹.s⁻¹)	Taşıyıcı Konsantrasyonu (cm⁻³)	Temas Açısı	PCA (MM)	PCA(MO)
30 döngü	5	11,7	9,2x10 ¹³	60°	56%	30%
65 döngü	10	11,8	4,6x10 ¹³	40°	56%	46%
100 döngü	15	75,1	5,7x10 ¹²	40°	78%	40%
130 döngü	25	10,6	3,8x10 ¹⁷	68°	68%	36%
190 döngü	30	4,2	5,5x10 ¹⁸	80°	48%	26%
310 döngü	60	3,2	2,3x10 ¹⁸	140°	39%	12%

Yüzey yükü de fotokatalitik aktivite üzerine etki eden ana parametrelerden biridir (Trandafilovic ve ark. 2017). Fotokatalitik aktivite ölçümü esnasında reaksiyon kabında bulunan H⁺ ve OH⁻ iyonları da ZnO'nun yüzey yük özelliklerini değiştireceğinden hazırlanan çözeltilerin pH değeri önemlidir (Kumar ve ark. 2014). İzoelektrik nokta (ISP), bir molekülün net elektrik yükü taşımadığı veya istatistiksel olarak elektriksel nötr olduğu pH değeridir. ZnO için kaydedilen izoelektrik nokta pH 8,7- 10,3 arasındadır (Kosmulski 2001). Bu, ZnO izoelektrik noktasından daha yüksek pH değerlerinin pozitif yüklü boyanın (MM) adsorpsiyonu için uygun olduğu, izoelektrik noktasından düşük pH değerleri için ise negatif yüklü boyanın (MO) adsorpsiyonu için tercih edildiği anlamına gelir (Şekil 4.10).



Şekil 4.11. ZnO ince filmlerin izoelektrik noktasının şematik çizimi

5. SONUÇ

Bu çalışmada ALD yöntemi kullanılarak çeşitli yüzeylerde farklı döngü sayılarında ZnO ince filmler biriktirilerek döngü sayısının üretilen filmlerin kristal yapı ve kusurlarını, elektriskel özelliklerini ve yüzey özelliklerini ve bunların hepsinin fotokatalitik aktivite üzerindeki etkileri araştırılmıştır. ALD yöntemiyle üretilen ZnO ince filmlerin morfolojisi, kristal yapı ve kusurları SEM, XRD, UV-Vis ve PL gibi analizler ile incelenmiştir.

Yapılan analizlerin sonucunda döngü sayısının artmasıyla film kalınlığındaki artışa bağlı olarak kristal alanlarda ve ortalama tanecik boyutunda büyüme gözlemlenmiş bundan dolayı yapıdaki çizgisel kusurlarda azalma meydana geldiği kaydedilmiştir. PL analizinin sonuçlarına göre ise döngü sayısının artmasıyla belli bir döngü sayısına kadar oksijen boşluğu kusurlarının yoğunluğunda azalma gözlemlenmiş fakat 130 döngü sayısından sonra kusurların yoğunluğunda artış olduğu kaydedilmiştir.

Filmlerin elektriskel özelliklerinde ve ıslanabilirliklerinde meydana gelen değişimler ise ZnO ince film kaplama ile filmlerin yüzey özelliklerinin tamamen değiştiğini gözler önüne sermektedir. Bu özelliklerde meydana gelen değişimler filmlerin fotokatalitik aktivite değerlerini de etkilemiştir. Islanabilirliğin artmasıyla fotokatalitik etkinlikte de artış meydana gelmektedir. Aynı zamanda en iyi fotokatalitik etkinlik değerine sahip 100 döngü numune maksimum mobilite değerine sahiptir. Bu özelliklerin yapıdaki oksijen boşluğu kusuru varlığıyla ilgili olduğu da yapılan diğer karakterizasyon analizleriyle anlaşılmaktadır. Fakat döngü sayısının artmasıyla tersi yönde meydana gelen değişimler bu kusurlar için kritik bir değerin olduğunu gözler önüne sermektedir. Yapıda belli bir miktarda bulunan oksijen boşluğu kusurları fotokatalitik etkinliği, elektriskel özellikleri ve ıslanabilirliği geliştirirken, bu kusurların yoğunluğunun artması durumu tersine döndürmektedir.

Filmlerin kristal yapıları, yüzey özellikleri ve fotokatalitik aktiviteleri üzerinde birçok parametrenin olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada belli noktalar aydınlatılsa da hala araştırmaya ve incelenmeye açık olduğu aşikardır. Fakat bu çalışmanın gelecek çalışmalara ışık tutacağından şüphe yoktur.

KAYNAKLAR

- Adegoke, K. A., Iqbal, M., Louis, H., Jan, S. U., Mateen, A., & Bello, O. S. (2018). Photocatalytic conversion of CO₂ using ZnO semiconductor by hydrothermal method.
- Ahn, C. H., Lee, S. Y., & Cho, H. K. (2013). Influence of growth temperature on the electrical and structural characteristics of conductive Al-doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 545, 106-110.
- Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 520-529.
- Alper, U. Ğ. U. R., & Nuran, A. Y. (2018). ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME (ALD) CİHAZLARI VE ÇEŞİTLERİNDEKİ GELİŞMELER. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 6(4), 590-605.
- Andronic, L., Enesca, A., Vladuta, C., & Duta, A. (2009). Photocatalytic activity of cadmium doped TiO₂ films for photocatalytic degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 152(1), 64-71.
- Ahmad, M., Ahmed, E., Zhang, Y., Khalid, N. R., Xu, J., Ullah, M., & Hong, Z. (2013). Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. *Current Applied Physics*, 13(4), 697-704.
- Bishop, C. (2011). *Vacuum deposition onto webs, films and foils*. William Andrew.
- Borges, M. E., Sierra, M., Cuevas, E., García, R. D., & Esparza, P. (2016). Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. *Solar Energy*, 135, 527-535.
- Bouderbala, M., Hamzaoui, S., Amrani, B., Reshak, A. H., Adnane, M., Sahraoui, T., & Zerdali, M. (2008). Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 403(18), 3326-3330.
- Byun, D., Jin, Y., Kim, B., Lee, J. K., & Park, D. (2000). Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition. *Journal of hazardous materials*, 73(2), 199-206.
- Chang, H. T., Wu, N. M., & Zhu, F. (2000). A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Water research*, 34(2), 407-416.
- Cushing, S. K., Meng, F., Zhang, J., Ding, B., Chen, C. K., Chen, C. J., ... & Wu, N. (2017). Effects of defects on photocatalytic activity of hydrogen-treated titanium oxide nanobelts. *Acs Catalysis*, 7(3), 1742-1748.
- Dal Santo, V., & Naldoni, A. (2018). Titanium dioxide photocatalysis. *Catalysts*, 8(12), 591.

Dong, Y., Tang, D., & Li, C. (2014). Photocatalytic oxidation of methyl orange in water phase by immobilized TiO₂-carbon nanotube nanocomposite photocatalyst. *Applied surface science*, 296, 1-7.

DeSario, P. A., Pietron, J. J., Taffa, D. H., Compton, R., Schünemann, S., Marschall, R., ... & Rolison, D. R. (2015). Correlating changes in electron lifetime and mobility on photocatalytic activity at network-modified TiO₂ aerogels. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(31), 17529-17538.

Di Mauro, A., Fragala, M. E., Privitera, V., & Impellizzeri, G. (2017). ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 69, 44-51.

Di Mauro, A., Cantarella, M., Nicotra, G., Privitera, V., & Impellizzeri, G. (2016). Low temperature atomic layer deposition of ZnO: Applications in photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 68-76.

Feng, X. J., & Jiang, L. (2006). Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces. *Advanced Materials*, 18(23), 3063-3078.

Fu, M., Li, Y., Lu, P., Liu, J., & Dong, F. (2011). Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science*, 258(4), 1587-1591.

Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38.

Gao, J., Jia, S., Liu, J., Sun, Z., Yang, X., & Tang, D. (2021). Enhanced effect of adsorption and photocatalytics by TiO₂ nanoparticles embedded porous PVDF nanofiber scaffolds. *Journal of Materials Research*, 36(7), 1538-1548.

Gao, Z., Banerjee, P. (2019). Review Article: Atomic layer deposition of doped ZnO films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 37(5):, 050802.

George, S. M. (2010). Atomic layer deposition: an overview. *Chemical reviews*, 110(1), 111-131.

Geng, Y., Xie, Z. Y., Xu, S. S., Sun, Q. Q., Ding, S. J., Lu, H. L., & Zhang, D. W. (2012). Effects of rapid thermal annealing on structural, luminescent, and electrical properties of Al-Doped ZnO films grown by atomic layer deposition. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 1(3), N45.

Gönüllü, M., Ateş, H. (2019). Atomik Katman Biriktirme Tekniğine Genel Bakış: ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ Filmlerin Üretimi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 7(3):, 649-660.

- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 145-157.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- Hong, C., Kang, K. M., Kim, M., Wang, Y., Kim, T., Lee, C., & Park, H. H. (2021). Structural, electrical, and optical properties of Si-doped ZnO thin films prepared via supercycled atomic layer deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 273, 115401.
- Hu, H., Ji, H. F., & Sun, Y. (2013). The effect of oxygen vacancies on water wettability of a ZnO surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(39), 16557-16565.
- Huang, L., Lau, S. P., Yang, H. Y., Leong, E. S. P., Yu, S. F., & Prawer, S. (2005). Stable superhydrophobic surface via carbon nanotubes coated with a ZnO thin film. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(16), 7746-7748.
- Islam, S., & Akyildiz, H. I. (2021). Immobilization of ZnO thin films onto fibrous glass substrates via atomic layer deposition and investigation of photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(22), 27027-27043.
- Islam, S. (2021). Investigation of photocatalytic activities of metal oxide ALD thin films. (Yayınlanmamış yüksek lisans tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Islam, S., & Akyildiz, H. I. (2022). Atomic layer deposition of TiO₂ thin films on glass fibers for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(22), 18002-18013.
- Iqbal, S., & Ahmad, S. (2018). Recent development in hybrid conducting polymers: synthesis, applications and future prospects. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 60, 53-84.
- Iqbal, J., Jilani, A., Hassan, P. Z., Rafique, S., Jafer, R., & Alghamdi, A. A. (2016). ALD grown nanostructured ZnO thin films: effect of substrate temperature on thickness and energy band gap. *Journal of King Saud University-Science*, 28(4), 347-354.
- Jawale, V., Gugale, G., Chaskar, M., Pandit, S., Pawar, R., Suryawanshi, S., ... & Arbuji, S. (2021). Two-and three-dimensional zinc oxide nanostructures and its photocatalytic dye degradation performance study. *Journal of Materials Research*, 36(7), 1573-1583.
- Jaramillo, T. F., Baeck, S. H., Kleiman-Shwarsstein, A., Choi, K. S., Stucky, G. D., & McFarland, E. W. (2005). Automated Electrochemical Synthesis and Photoelectrochemical Characterization of Zn_{1-x}Co_xO Thin Films for Solar Hydrogen Production. *Journal of combinatorial chemistry*, 7(2), 264-271.

Johnson, R. W., Hultqvist, A., & Bent, S. F. (2014). A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials today*, 17(5), 236-246.

Joseph, A., & Vijayanandan, A. (2022). Review on Support Materials Used for Immobilization of Nano-Photocatalysts for Water Treatment Applications. *Inorganica Chimica Acta*, 121284.

Jur, J. S., Sweet III, W. J., Oldham, C. J., & Parsons, G. N. (2011). Atomic layer deposition of conductive coatings on cotton, paper, and synthetic fibers: conductivity analysis and functional chemical sensing using “all-fiber” capacitors. *Advanced functional materials*, 21(11), 1993-2002.

Kang, X., Floyd, R., Lowum, S., Cabral, M., Dickey, E., & Maria, J. P. (2019). Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(8), 4459-4469.

Kavitha, R., Meghani, S., & Jayaram, V. (2007). Synthesis of titania films by combustion flame spray pyrolysis technique and its characterization for photocatalysis. *Materials Science and Engineering: B*, 139(2-3), 134-140.

Kim, D. S., & Park, Y. S. (2006). Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant. *Chemical Engineering Journal*, 116(2), 133-137.

Kim, W., Tachikawa, T., Moon, G. H., Majima, T., & Choi, W. (2014). Molecular-level understanding of the photocatalytic activity difference between anatase and rutile Nanoparticles. *Angewandte Chemie*, 126(51), 14260-14265.

Kalanyan, B., Oldham, C. J., Sweet, W. J., Parsons, G. N. 2013. Highly conductive and flexible nylon-6 nonwoven fiber mats formed using tungsten atomic layer deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(11):, 5253–5259.

Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi chemical society*, 19(5), 462-464.

Khan, M. M., Pradhan, D., & Sohn, Y. (Eds.). (2017). *Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis* (Vol. 101). Springer International Publishing.

Kosmulski, M. (2001). *Chemical properties of material surfaces* (Vol. 102). CRC press.

Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14.

Kumar, R., Kumar, G., & Umar, A. (2014). Zinc oxide nanomaterials for photocatalytic degradation of methyl orange: a review. *Nanoscience and Nanotechnology letters*, 6(8), 631-650.

Lalitha, S., Sathyamoorthy, R., Senthilarasu, S., Subbarayan, A., & Natarajan, K. (2004). Characterization of CdTe thin film—dependence of structural and optical properties on temperature and thickness. *Solar energy materials and solar cells*, 82(1-2), 187-199.

Leskelä, M., & Ritala, M. (2002). Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin solid films*, 409(1), 138-146.

Li, Y., Yang, F., & Yu, Y. (2015). Enhanced photocatalytic activity of α -Bi₂O₃ with high electron-hole mobility by codoping approach: a first-principles study. *Applied Surface Science*, 358, 449-456.

Li, Y., Wang, B., Liu, S., Duan, X., & Hu, Z. (2015). Synthesis and characterization of Cu₂O/TiO₂ photocatalysts for H₂ evolution from aqueous solution with different scavengers. *Applied Surface Science*, 324, 736-744.

Li, J., Sun, Q., Han, S., Wang, J., Wang, Z., & Jin, C. (2015). Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage. *Progress in Organic Coatings*, 87, 155-160.

Mahmoodi, N. M., Arami, M., & Zhang, J. (2011). Preparation and photocatalytic activity of immobilized composite photocatalyst (titania nanoparticle/activated carbon). *Journal of Alloys and Compounds*, 509(14), 4754-4764.

Mardosaitė, R., Jurkeviciute, A., & Rackauskas, S. (2021). Superhydrophobic ZnO nanowires: wettability mechanisms and functional applications. *Crystal Growth & Design*, 21(8), 4765-4779.

Miranda-García, N., Suárez, S., Sánchez, B., Coronado, J. M., Malato, S., & Maldonado, M. I. (2011). Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(3-4), 294-301.

Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169-189.

Oblak, R., Kete, M., Štangar, U. L., & Tasbihi, M. (2018). Alternative support materials for titania photocatalyst towards degradation of organic pollutants. *J Water Process Eng* 23: 142–150.

Özkan, S. (2022). *Atomik katman biriktirme (ALD) ile cam kumaş yüzeyinde oluşturulan al katkılı metal oksit ince filmlerin fotokatalitik aktivitesi* (Yayınlanmış yüksek lisans tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., ... & Morkoç, A. H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), 11.

Park, S. I., Quan, Y. J., Kim, S. H., Kim, H., Kim, S., Chun, D. M., ... & Ahn, S. H. (2016). A review on fabrication processes for electrochromic devices. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 3(4), 397-421.

Pereira, S., Gonçalves, A., Correia, N., Pinto, J., Pereira, L., Martins, R., & Fortunato, E. (2014). Electrochromic behavior of NiO thin films deposited by e-beam evaporation at room temperature. *Solar energy materials and solar cells*, 120, 109-115.

Polat Gonullu, M., Soyleyici Cergel, M., Efker, H. I., & Ates, H. (2021). Investigations of some physical properties of ALD growth ZnO films: effect of crystal orientation on photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(9), 12059-12074.

Puurunen, R. L. (2003). Growth per cycle in atomic layer deposition: a theoretical model. *Chemical Vapor Deposition*, 9(5), 249-257.

Rajeshwar, K., Osugi, M. E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C. R., Zaroni, M. V. B., Kajitvichyanukul, P., & Krishnan-Ayer, R. (2008). Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*, 9(4), 171-192.

Rehman, S., Ullah, R., Butt, A., & Gohar, N. D. (2009). Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 560-569.

Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X., & Li, Z. (2021). Recent advances of photocatalytic application in water treatment: a review. *Nanomaterials*, 11(7), 1804.

Rozenberga-Voska, L., & Grabis, J. (2017). Synthesis and photocatalytic activity of modified TiO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. In *Solid State Phenomena* (Vol. 267, pp. 3-6). Trans Tech Publications Ltd.

Samsudin, E. M., Goh, S. N., Wu, T. Y., Ling, T. T., Hamid, S. A., & Juan, J. C. (2015). Evaluation on the photocatalytic degradation activity of reactive blue 4 using pure anatase nano-TiO₂. *Sains Malaysiana*, 44(7), 1011-1019.

Sivakumar, R., Shanthakumari, K., Thayumanavan, A., Jayachandran, M., & Sanjeeviraja, C. (2009). Molybdenum oxide (MoO₃) thin film based electrochromic cell characterisation in 0.1M LiClO₄. PC electrolyte. *Surface Engineering*, 25(7), 548-554.

Sudha, D., & Sivakumar, P. (2015). Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 97, 112-133.

Soltani, T., & Entezari, M. H. (2013). Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 377, 197-203.

- Sun, R. D., Nakajima, A., Fujishima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2001). Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films. *The Journal of Physical Chemistry B*, *105*(10), 1984-1990.
- Tian, J. L., Zhang, H. Y., Wang, G. G., Wang, X. Z., Sun, R., Jin, L., & Han, J. C. (2015). Influence of film thickness and annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films on Si (1 0 0) substrates grown by atomic layer deposition. *Superlattices and Microstructures*, *83*, 719-729.
- Trandafilović, L. V., Jovanović, D. J., Zhang, X., Ptasińska, S., & Dramićanin, M. D. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO: Eu nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, *203*, 740-752.
- Upadhaya, D., Purkayastha, D. D., & Krishna, M. G. (2020). Dependence of calcination temperature on wettability and photocatalytic performance of SnO₂-TiO₂ composite thin films. *Materials Chemistry and Physics*, *241*, 122333.
- Upadhaya, D., & Purkayastha, D. D. (2020). Enhanced wettability and photocatalytic activity of seed layer assisted one dimensional ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method. *Ceramics International*, *46*(10), 15831-15839.
- Wang, Y., Kang, K. M., Kim, M., & Park, H. H. (2018). Low temperature method to passivate oxygen vacancies in un-doped ZnO films using atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, *660*, 852-858.
- Wang, C. M., Wen, C. Y., Chen, Y. C., Kao, K. S., Cheng, D. L., & Peng, C. H. (2014). Effect of deposition temperature on the electrochromic properties of electron beam-evaporated WO₃ thin films. *Integrated Ferroelectrics*, *158*(1), 62-68.
- Wang, Y., Kang, K. M., Kim, M., & Park, H. H. (2020). Film thickness effect in c-axis oxygen vacancy-passivated ZnO prepared via atomic layer deposition by using H₂O₂. *Applied Surface Science*, *529*, 147095.
- Wang, L., Zhang, S., Wu, S., Long, Y., Li, L., Zheng, Z., ... & Jiang, F. (2020). Controlling wettability of AgI/BiVO₄ composite photocatalyst and its effect on photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, *835*, 155367.
- Wu, J., Chen, J., Xia, J., Lei, W., & Wang, B. P. (2013). A brief review on bioinspired ZnO superhydrophobic surfaces: theory, synthesis, and applications. *Advances in Materials Science and Engineering*, *2013*.
- Xin, B., & Hao, J. (2010). Reversibly switchable wettability. *Chemical Society Reviews*, *39*(2), 769-782.
- Xiong, S., Kong, L., Huang, J., Chen, X., & Wang, Y. (2015). Atomic-layer-deposition-enabled nonwoven membranes with hierarchical ZnO nanostructures for switchable water/oil separations. *Journal of Membrane Science*, *493*, 478-485.

Yadav, M., Garg, S., Chandra, A., & Hernadi, K. (2019). Immobilization of green BiOX (X= Cl, Br and I) photocatalysts on ceramic fibers for enhanced photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants and efficient regeneration process. *Ceramics International*, 45(14), 17715-17722.

Yadav, K., Mehta, B. R., Bhattacharya, S., & Singh, J. P. (2016). A fast and effective approach for reversible wetting-dewetting transitions on ZnO nanowires. *Scientific reports*, 6(1), 1-9.

Yang, J., Bahrami, A., Ding, X., Lehmann, S., Kruse, N., He, S., ... & Nielsch, K. (2022). Characteristics of ALD-ZnO Thin Film Transistor Using H₂O and H₂O₂ as Oxygen Sources. *Advanced Materials Interfaces*, 9(15), 2101953.

Ye, J. D., Gu, S. L., Qin, F., Zhu, S. M., Liu, S. M., Zhou, X., ... & Zheng, Y. D. (2005). Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films. *Applied Physics A*, 81(4), 759-762.

Yousefi, M., Amiri, M., Azimirad, R., & Moshfegh, A. Z. (2011). Enhanced photoelectrochemical activity of Ce doped ZnO nanocomposite thin films under visible light. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661(1), 106-112.

Zammouri, L., Aboulaich, A., Capoen, B., Bouazaoui, M., Sarakha, M., Stitou, M., & Mahiou, R. (2019). Synthesis of YAG: Ce/ZnO core/shell nanoparticles with enhanced UV-visible and visible light photocatalytic activity and application for the antibiotic removal from aqueous media. *Journal of Materials Research*, 34(8), 1318-1330.

Zeng, J., Liu, S., Cai, J., & Zhang, L. (2010). TiO₂ immobilized in cellulose matrix for photocatalytic degradation of phenol under weak UV light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7806-7811.

Zulfakar, M., Hairul, N. A. H., Akmal, H. M. R., & Rahman, M. A. (2011). Photocatalytic degradation of phenol in a fluidized bed reactor utilizing immobilized TiO₂ photocatalyst: characterization and process studies. *Journal of Applied Sciences*, 11(13), 2320-2326.

Zhu, H., Chen, Z., Hu, Y., Gong, L., Li, D., & Li, Z. (2020). A novel immobilized Z-scheme P3HT/ α -Fe₂O₃ photocatalyst array: Study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism. *Journal of hazardous materials*, 389, 122119.

Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, J. (2018). Photocatalysis: fundamentals, materials and applications (Vol. 100). Springer.