

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SiO₂ ESASLI NANOMALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Bengü ÖZUĞUR

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

EKİM 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SiO₂ ESASLI NANOMALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Bengü ÖZUĞUR
(509042106)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

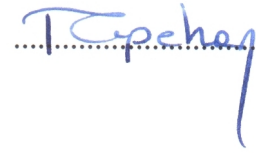
Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma TEPEHAN

EKİM 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509042106 numaralı Doktora Öğrencisi **Bengü ÖZUĞUR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SiO₂ ESASLI NANOMALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Fatma TEPEHAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi



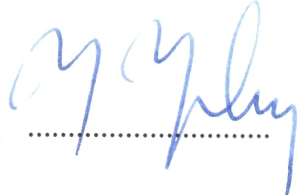
Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Yani SKARLATOS**
Boğaziçi Üniversitesi



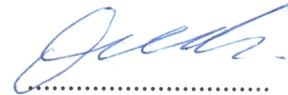
Prof. Dr. Nurten ÖNCAN
İstanbul Üniversitesi



Prof. Dr. Yaşar YILMAZ
İstanbul Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM
İstanbul Teknik Üniversitesi



Teslim Tarihi : 10 Temmuz 2012
Savunma Tarihi : 22 Ekim 2012

ÖNSÖZ

Bu uzun soluklu süreçte bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Fatma Tepehan'a, aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ekim 2012

Bengü Özuğur
(Fizik Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Araştırması	2
1.3 Hipotez	5
2. NANOMALZEMELER	7
2.1 Genel Bilgiler	7
2.2 Nanomalzemeleri Sentezleme Yöntemleri	7
2.3 Nanoyapıları Ölçme Yöntemleri	8
2.4 Nanomalzemelerin Optik Özellikleri	10
2.4.1 Kırılma indisinin değiştirilebilmesi	10
2.4.2 Saçılma etkisi	11
2.4.3 Optik absorpsiyon ve kuantum sınırlanma etkisi	12
2.5 Nanomalzemelerin Termodinamik Özellikleri.....	14
3. İNCE FİLMLERİN KULLANIM ALANLARI VE SOL-JEL YÖNTEMİ... 17	
3.1 Genel Bilgiler	17
3.2 Sol-Jel Yöntemi ve Nanomalzemeler.....	18
3.2.1 Solün hazırlanması	19
3.2.2 Kaplama yöntemleri	20
3.2.2.1 Daldırma yöntemi	21
3.2.2.2 Döndürme yöntemi	22
4. SİLİSYUMDİOKSİT (SiO ₂) NANOYAPILAR	25
4.1 Genel Bilgiler	25
4.2 Uygulama Alanları	26
4.3 Silisyumdioksit Nanoyapıları Elde Etme Yöntemleri	27
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
5.1 Nano-SiO ₂ İnce Filmler.....	33
5.1.1 Silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren solün hazırlanması	34
5.1.2 Nano-SiO ₂ ince filmlerin hazırlanması	34
5.1.3 Nano-SiO ₂ ince filmlerde tanecik boyutunun belirlenmesi	34
5.1.4 Nano-SiO ₂ ince filmin kristal yapısı	41
5.1.5 Nano-SiO ₂ ince filmlerin bağ yapıları	46
5.1.6 Nano-SiO ₂ ince filmlerde tanecik boyutunun optik özelliklere etkisi	48
5.2 Hibrit-SiO ₂ İnce Filmler	51
5.2.1 Silisyumdioksit solün hazırlanması	51
5.2.2 Hibrit-SiO ₂ ince filmlerin hazırlanması	51

5.2.3 Hibrit-SiO ₂ ince filmlerde tanecik boyutunun belirlenmesi.....	51
5.2.3.1 Hibrit-SiO ₂ ince filmlerde NH ₃ /TEOS oranının tanecik boyutuna etkisi	52
5.2.3.2 Hibrit-SiO ₂ ince filmlerde ısıtım işlem sıcaklığının tanecik boyutuna etkisi	60
5.2.4 Hibrit-SiO ₂ ince filmlerin bağ yapıları.....	62
5.2.5 Hibrit-SiO ₂ ince filmlerin optik özellikleri	64
5.2.5.1 Hibrit-SiO ₂ ince filmlerde NH ₃ /TEOS oranının optik özelliklere etkisi	64
5.2.5.2 Hibrit-SiO ₂ ince filmlerde ısıtım işlem sıcaklığının optik özelliklere etkisi	68
5.2.6 Hibrit-SiO ₂ ince filmlerin floresans spektrumları	72
5.2.7 Hibrit-SiO ₂ film içinde parçacıkların büyüme kinetiği, aktivasyon enerjisi ve aktivasyon entalpisi	73
5.3 Nano-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Kompozit İnce Filmler	75
5.3.1 Alüminyumoksit solün hazırlanması.....	75
5.3.2 Nano-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ kompozit ince filmlerin hazırlanması	75
5.3.3 Nano-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ kompozit ince filmlerde tanecik boyutunun belirlenmesi	75
5.3.3.1 Nano-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ kompozit ince filmlerde NH ₃ /TEOS oranının tanecik boyutuna etkisi.....	76
5.3.3.2 Nano-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ kompozit ince filmlerde ısıtım işlem sıcaklığının tanecik boyutuna etkisi.....	82
5.3.4 Nano-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ kompozit ince filmlerin optik özellikleri	85
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ.....	99

KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu-Atomic Force Microscope
Al₂O₃	: Alüminyumoksit
CVD	: Kimyasal Buhar Depozisyonu-Chemical Vapor Deposition
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işınım –Fourier Transformed Infrared
HR-TEM	: Yüksek Çözünürlükte Geçirmeli Elektron Mikroskobu-High Resolution Transmission Electron Microscope
MEMS	: Mikro Elektro Mekanik Sistemler
NEMS	: Nano Elektro Mekanik Sistemler
NKD	: Kırılma indisi-Söndürme Katsayısı-Kalınlık
PL	: Fotolüminesans-Photoluminescence
PVD	: Fiziksel Buhar Depozisyonu-Physical Vapor Deposition
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu –Scanning Electron Microscope
SiO₂	: Silisyumdioksit
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu - Transmission Electron Microscope
TEOS	: Tetraethylortosilicate
TiO₂	: Titanyumdioksit
uv	: Morötesi-ultraviolet
uv-vis	: Morötesi-görünür bölge - ultraviolet-visible
VLS	: Buhar-sıvı-katı yöntemi-Vapor-Liquid-Solid
vuv	: vakum morötesi-vacuum ultraviolet
XRD	: X-Işını Kırınımı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Silisyumdioksitin genel özellikleri..	25
Çizelge 5.1 : Farklı NH_3/TEOS oranlarında hazırlanan sollerden elde edilen ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulan nano- SiO_2 ince filmlerin ve tozların AFM, SEM ve TEM ile ölçülen parçacık boyutu değerleri (nm).....	44
Çizelge 5.2 : Nano- SiO_2 ince filmlerin FTIR spektrometre ile ölçülen geçirgenlik değerlerinde gözlenen bağ özelliklerinin filmlerin içerdikleri NH_3/TEOS oranına göre dalga sayılarının değişimleri....	46
Çizelge 5.3 : İnce filmlerin SPM Manager programı ile yapılan profil analizi sonuçları.....	56
Çizelge 5.4 : Hibrit- SiO_2 filmlerin SEM ile gözlemlenen, filmleri oluşturan SiO_2 sol içine katkı yapılan nano- SiO_2 sollerindeki NH_3/TEOS oranına göre parçacık boyutu değişimleri.....	59
Çizelge 5.5 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlem görmüş hibrit- SiO_2 filmlerin profil analiz sonuçları.....	62
Çizelge 5.6 : Hibrit- SiO_2 ince filmlerin FTIR spektrometre ile ölçülen geçirgenlik değerlerinin, filmlerin içerdikleri NH_3/TEOS oranına göre değişimleri.....	64
Çizelge 5.7 : İnce filmlerin SPM Manager programı ile yapılan profil analizi sonuçları.....	79
Çizelge 5.8 : Kompozit filmlerin SEM ile gözlemlenen, filmleri oluşturan Al_2O_3 sol içine katkı yapılan nano- SiO_2 sollerindeki NH_3/TEOS oranına göre parçacık boyutu değişimleri.....	81

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Kuantum noktaları için eksitonların enerji spektrumlarının temsili grafiği	12
Şekil 2.2 : Kuantum noktaları için eksitonların enerji spektrumlarının parçacık boyutuna göre değişim grafiği.	13
Şekil 3.1 : İnce filmlerin endüstrideki uygulama alanları.	17
Şekil 3.2 : a) Asit katalizör b) Baz katalizör kullanılarak hazırlanan solün temsili yapısı	20
Şekil 3.3 : Daldırma yönteminin aşamaları	21
Şekil 3.4 : Döndürme yönteminin aşamaları.	23
Şekil 4.1 : Hidroliz reaksiyonu.	27
Şekil 4.2 : Yoğunlaşma reaksiyonu.	27
Şekil 4.3 : Silisyumdioksit nanotelin tüp fırında sıçratma yöntemi kullanılarak eldesi	28
Şekil 4.4 : Silisyumdioksit nanotellerin a) TEM, b)SEM görüntüleri	28
Şekil 4.5 : Silisyumdioksit nanoçubuğun düşey tüp fırında karbotermal indirgeme ve sol-jel yöntemi kullanılarak eldesi	29
Şekil 4.6 : Silisyumdioksit nanotüplerin organo-jel bileşikler kullanılarak sol-jel yöntemi ile eldesi.	30
Şekil 4.7 : Silisyumdioksit nanotüplerin a) SEM, b) TEM görüntüleri	30
Şekil 4.8 : Silisyumdioksit nanotüplerin ters AOT miseller kullanılarak eldesi.	31
Şekil 4.9 : Silisyumdioksit nanotübün TEM görüntüsü	31
Şekil 4.10 : Silisyumdioksit nanotüplerin karbon nanotüpler kullanılarak eldesi.	32
Şekil 5.1 : Farklı NH_3 /TEOS oranlarında hazırlanmış olan nano- SiO_2 sollarının 450°C sıcaklıkta kurutulması ile oluşan ince filmlerin AFM resimleri ..	35
Şekil 5.2 : Nano- SiO_2 (NH_3 /TEOS oranı = 1:16) solünden elde edilen 450°C’de ısıtılma işlemi tabi tutulmuş toz numunenin TEM resmi.	36
Şekil 5.3 : Nano- SiO_2 (NH_3 /TEOS oranı = 1:8) tozunun 450°C’deki TEM resmi ...	36
Şekil 5.4 : Nano- SiO_2 (NH_3 /TEOS oranı = 1:32) solünden elde edilen 1100°C’de ısıtılma işlemi tabi tutulmuş filmin SEM resmi.	38
Şekil 5.5 : Nano- SiO_2 (NH_3 /TEOS oranı = 1:64) solünden elde edilen 1100°C’de ısıtılma işlemi tabi tutulmuş toz numunenin TEM resmi	38
Şekil 5.6 : Nano- SiO_2 (NH_3 /TEOS oranı 1:32) tozunun 1100°C’deki TEM resmi ..	39
Şekil 5.7 : Nano- SiO_2 (NH_3 /TEOS oranı 1:16) tozunun 1100°C’deki TEM resmi ..	39
Şekil 5.8 : Nano- SiO_2 (NH_3 /TEOS oranı 1:16) tozunun 900°C’deki TEM resmi	40
Şekil 5.9 : Nano- SiO_2 (NH_3 /TEOS oranı 1:16) tozunun 650°C’deki TEM resmi	40
Şekil 5.10 : Farklı ısıtılma sıcaklıklarında hazırlanmış nano- SiO_2 (NH_3 /TEOS = 1:32) filmlerin XRD spektrumları.....	43
Şekil 5.11 : Farklı NH_3 /TEOS = 1:64, 1:32, 1:16 oranlarında hazırlanan nano- SiO_2 filmlerin XRD spektrumları	45
Şekil 5.12 : Nanosilisyumdioksit filmlerin FTIR Spektrometre ile ölçülen geçirgenlik grafikleri	47

Şekil 5.13 : Nanosilisyumdioksit filmlerin s ve p-polarizasyon durumlarında NKD cihazı ile ölçülen geçirgenlik grafikleri.....	48
Şekil 5.14 : Farklı parçacık boyutunda silisyumdioksit nanoparçacıkları ihtiva eden filmlerin uv-vis soğurma spektrumları	50
Şekil 5.15 : 450°C sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulmuş olan (a) SiO ₂ film, (b) nano-SiO ₂ film (NH ₃ /TEOS oranı=1:32), (c) Hibrit-SiO ₂ filmin (NH ₃ /TEOS oranı=1:32) AFM ile çekilmiş yüzey görüntüleri	53
Şekil 5.16 : SiO ₂ solünün içine farklı nano SiO ₂ sollarının 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan sollar kullanılarak hazırlanan 450°C’de ısıtılma tabi tutulan filmlerin AFM ile çekilmiş görüntüleri	54
Şekil 5.17 : Farklı NH ₃ /TEOS oranlarında hazırlanmış olan hibrit-SiO ₂ solün coming taşıyıcı cam üzerine döndürme yöntemi ile kaplandıktan sonra 450°C fırında 1 saat ısıtılma işlemi yapılan ince filmlerin SPM Manager ile yapılan profil analizi.....	55
Şekil 5.18 : 450°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş olan hibrit-SiO ₂ filmin (NH ₃ /TEOS oranı= 1:64) SEM görüntüsü	57
Şekil 5.19 : SiO ₂ solü ile NH ₃ /TEOS oranı 1:32 olacak şekilde hazırlanmış olan nano SiO ₂ solünün 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan, 450°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi görmüş hibrit-SiO ₂ filmin SEM ile çekilmiş resmi	57
Şekil 5.20 : SiO ₂ solü ile NH ₃ /TEOS oranı 1:16 olacak şekilde hazırlanmış olan nano SiO ₂ solünün 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan hibrit solden elde edilen filmin SEM ile çekilmiş resmi.....	58
Şekil 5.21 : Nano-SiO ₂ solü (NH ₃ /TEOS=1:8) ile katkılanmış SiO ₂ solü ile hazırlanmış olan hibrit filmin SEM görüntüsü.....	58
Şekil 5.22 : SiO ₂ solü ile NH ₃ /TEOS oranı 1:64 olacak şekilde hazırlanmış olan nano SiO ₂ solünün 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan hibrit filmin SEM ile çekilmiş kesit resimleri.....	59
Şekil 5.23 : Hibrit-SiO ₂ filmin (NH ₃ /TEOS oranı = 1:64) 100.000 büyütmede SEM ile görüntülenen kesit resmi	60
Şekil 5.24 : (a) 450, (b) 550, (c) 650, (d) 900, (e) 1100°C sıcaklıklarında ısıtılma işlemi uygulanmış olan hibrit-SiO ₂ filmin AFM ile çekilmiş yüzey resimleri ...	61
Şekil 5.25 : Nano-SiO ₂ ile katkılanmış SiO ₂ hibrit filmlerin FTIR Spektrometre ile ölçülen geçirgenlik grafikleri	63
Şekil 5.26 : Farklı NH ₃ /TEOS oranına sahip hibrit-SiO ₂ filmlerin s ve p polarizasyondaki geçirgenlik grafikleri.....	65
Şekil 5.27 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren hibrit-SiO ₂ filmin kırılma indisi grafiği	66
Şekil 5.28 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren hibrit-SiO ₂ filmin söndürme katsayısı grafiği	66
Şekil 5.29 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren hibrit-SiO ₂ filmin soğurma grafiği	67
Şekil 5.30 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş hibrit-SiO ₂ filmin s-polarizasyon modunda NKD cihazı ile ölçülen geçirgenlik grafikler	69
Şekil 5.31 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş hibrit-SiO ₂ filmin p-polarizasyon modunda NKD cihazı ile ölçülen geçirgenlik grafikleri	69
Şekil 5.32 : Hibrit-SiO ₂ filmin ısıtılma sıcaklığı ile kırılma indisinin değişim eğrileri	70
Şekil 5.33 : Farklı ısıtılma sıcaklıklarında hazırlanmış hibrit-SiO ₂ filmlerin söndürme katsayısı grafikleri	71

Şekil 5.34 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş olan hibrit-silisyumdioksit filmlerin soğurma spektrumları.....	72
Şekil 5.35 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren hibrit-SiO ₂ filmlerin floresans emisyonu spektrumları	73
Şekil 5.36 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş hibrit-SiO ₂ filmlerin Arrhenius grafiği	74
Şekil 5.37 : Hibrit-SiO ₂ filmlerin Eyring grafiği	74
Şekil 5.38 : 450°C sıcaklıkta ısıtıl işleme tabi tutulmuş olan (a) Al ₂ O ₃ film, (b) nano-SiO ₂ film (NH ₃ /TEOS oranı=1:32), (c) nano-SiO ₂ - Al ₂ O ₃ kompozit filmin (NH ₃ /TEOS oranı=1:32) AFM ile çekilmiş yüzey görüntüleri	77
Şekil 5.39 : Al ₂ O ₃ solünün içine farklı NH ₃ /TEOS oranına sahip nano SiO ₂ sollerinin 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan soler kullanılarak hazırlanan 450 °C’de ısıtıl işleme tabi tutulan filmlerin AFM ile çekilmiş görüntüleri	78
Şekil 5.40 : 450°C sıcaklıkta 1 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuş olan kompozit filmin (NH ₃ /TEOS oranı= 1:64) SEM görüntüsü	80
Şekil 5.41 : Al ₂ O ₃ solü ile NH ₃ /TEOS oranı 1:32 olacak şekilde hazırlanmış olan nano SiO ₂ solünün 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan, 450°C sıcaklıkta ısıtıl işlem görmüş kompozit filmin SEM ile çekilmiş resmi	80
Şekil 5.42 : Nano-SiO ₂ solü (NH ₃ /TEOS=1:8) ile katkılандırılmış Al ₂ O ₃ solü ile hazırlanmış olan kompozit filmin SEM görüntüsü	81
Şekil 5.43 : Al ₂ O ₃ solü ile NH ₃ /TEOS oranı 1:16 olacak şekilde hazırlanmış olan nano SiO ₂ solünün 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan kompozit filmin SEM ile çekilmiş kesit resmi.....	82
Şekil 5.44 : 550°C sıcaklıkta 1 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuş olan kompozit filmin (NH ₃ /TEOS oranı= 1:64) SEM görüntüsü	83
Şekil 5.45 : 650°C sıcaklıkta 1 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuş olan kompozit filmin (NH ₃ /TEOS oranı= 1:64) SEM görüntüsü	84
Şekil 5.46 : 900°C sıcaklıkta 1 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuş olan kompozit filmin (NH ₃ /TEOS oranı= 1:64) SEM görüntüsü	84
Şekil 5.47 : Farklı NH ₃ /TEOS oranına sahip kompozit filmlerin s ve p polarizasyondaki geçirgenlik grafikleri.....	85
Şekil 5.48 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren kompozit filmin kırılma indisi grafiği.....	86
Şekil 5.49 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren kompozit filmin söndürme katsayısı grafiği	87
Şekil 5.50 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren kompozit filmin soğurma grafiği	88

SiO₂ ESASLI NANOMALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Nanoyapılı silisyumdioksit ince filmler sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Parçacık boyutu dağılımı dar bir bölgede olan nanoparçacıklar içeren nano-SiO₂, SiO₂-nano-SiO₂ (hibrit-silisyumdioksit) ve Al₂O₃-nano-SiO₂ (alüminyumoksit-nanosilisyumdioksit) kompozit filmler sentezlenmiştir. Nano-SiO₂ filmler, tetraethylortosilicate (TEOS), deiyonize su, etanol ve amonyak çözeltisinden Stöber yöntemine benzeyen bir karışım kullanılarak elde edilmiştir. Film içindeki parçacıkların büyümesini kontrol etmek için, nanoparçacıklı SiO₂ solü ile SiO₂ solünün ve Al₂O₃ solünün karışımından hibrit silisyumdioksit ve alüminyumoksit-nanosilisyumdioksit kompozit filmler hazırlanmıştır. Sonuç olarak, SiO₂ ve Al₂O₃ jelleri nano-SiO₂ parçacıklarını çevreleyerek büyümelerini engellemektedir. Parçacık boyutunun çözelti içindeki NH₃/TEOS oranına ve 450-1100°C aralığındaki ısıtma işlem sıcaklığına göre değişimi incelenmiştir. Karakterizasyon için, X-ışını kırınım cihazı (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), NKD, ultraviyole-görünür bölge (uv-vis), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) spektrofotometreler kullanılmıştır. XRD çalışmaları nano-SiO₂ filmlerin 1100°C hariç diğer tüm ısıtma işlem sıcaklıklarında amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Alfa-cristobalite kristal yapısı 1100°C ısıtma işlem sıcaklığında oluşmaktadır. Kırılma indisi ve söndürme katsayısı gibi optik parametrelerin NH₃/TEOS oranına ve ısıtma işlem sıcaklığına göre değişimleri NKD Analiz Cihazı ile elde edilmiştir. Hibrit-SiO₂ ve Al₂O₃-nano-SiO₂ kompozit filmlerinin kırılma indisi ve söndürme katsayısı değerleri ısıtma işlem sıcaklığı ile paketleme yoğunluğunun artmasına yol açarak (parçacıkların sıkı bir yapı oluşturması) büyümektedir. Hibrit filmin aktivasyon enerjisi 22.3 kJ/mol iken aktivasyon entalpisi 14.7 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri literatürde silisyumdioksit filmler için verilen aktivasyon enerjisi değerine göre daha düşüktür. Toplam yüzey enerjisini arttırmak amacıyla nanoparçacıklı ince filmler daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Böylece, nanoyapılı silisyumdioksit filmlerin parçacıklarının büyümesini sağlamak için daha az enerji gerekmektedir. Nanoyapılı filmlerin soğurma sınırı karışım içindeki NH₃/TEOS oranı arttığında uzun dalgaboylarına kaymaktadır. Diğer taraftan, ısıtma işlem sıcaklığı 450°C'den 900°C'ye arttığında, silisyumdioksit nanoparçacıklarının boyutları arttığından hibrit filmlerin soğurma sınırında kırmızıya kayma gözlenmektedir ki bu da silisyumdioksit nanoparçacıklarının kuantum kuşatma etkisini doğrulamaktadır. Bu çalışma, farklı parçacık boyutlu hibrit-silisyumdioksit ve alüminyumoksit kompozit filmler hazırlanarak optik özelliklerin değiştirilebileceğini göstermektedir.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SiO₂ BASED NANOMATERIALS

SUMMARY

Sol-gel spin coating technique was used to produce nanostructured silicondioxide thin films. The nano-SiO₂, SiO₂-nano-SiO₂ (hybrid-silica), and Al₂O₃-nano-SiO₂ (aluminiumoxide-nano-silica) nanocomposite films containing narrow size distributed nanoparticles were synthesized.

The nano-SiO₂ film was prepared with a Stöber-like process using a mixture of tetraethylortosilicate (TEOS), deionized water, ethanol and ammonia solution. The starter SiO₂ solution was prepared using tetraethoxysilane (TEOS) solved in ethanol and mixed with deionized (DI) water for the hydrolysis reaction. Then hydrochloric acid (HCl) used as a catalyst, was added to the regular SiO₂ solution at room temperature, until it became homogeneous and transparent. The Al₂O₃ sol was prepared using aluminium butoxide, distilled water and acetic acid.

To control the growth of the particles inside the film, the hybrid silicondioxide and nanocomposite aluminiumoxide-nano-silicondioxide films were prepared by the mixture of the SiO₂ nanoparticled sol with the regular SiO₂ sol and the Al₂O₃ sol. Both the SiO₂ and Al₂O₃ sols were mixed with nano-SiO₂ sol at room temperature for 30 min. in volume ratio of 1:10. Then, the sols were spin coated on the corning (2947) and quartz glasses substrates at 1000 rpm for 30 s. The final coatings were heat treated at 450, 550, 650, 900 C for 1 h. and at 1100 C for 48 h. by a furnace.

For the characterization, X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), profilometer, NKD, ultraviolet-visible (uv-vis), fluorescence and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrophotometers were used.

The structure of the silica films was characterized by an X-Ray Diffractometer using monochromatized Cu-K α radiation. The XRD spectra of the films were recorded by scanning 2θ in the range 20–80°, with a grazing angle of 1°.

Atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscope (SEM) were used to study the detailed morphological surface analysis and nanostructure of the thin films. The particle size of all silica powders were investigated by the transmission electron microscope (TEM).

The transmittance data of the films were carried out by the spectrophotometer (NKD) in the s and p polarization modes in between 300 nm to 1000 nm wavelength. Refractive indices and extinction coefficients were evaluated by the Pro-Optix software incorporated with this device. The thickness of the films was calculated using the profilometer.

The absorbance spectra of nanostructured silica, hybrid silica and aluminumoxide-silica nanocomposite films were measured by uv-visible spectrophotometer in

between 200 nm and 1000 nm wavelength. Fluorescence properties of the nanostructured silica films was studied by spectrometer, excited with the wavelength of 242 nm at room temperature. The Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of the films in the transmission mode were recorded in a wave number range of 650–4000 cm^{-1} .

The XRD studies showed that nano-SiO₂ thin films were amorphous at all annealing temperatures except 1100°C. The alfa-cristobalite crystal structure formed at the annealing temperature of 1100°C. A slow XRD scan was used to calculate the average crystallite size of the film, using Scherrer's formula. The change in the crystallite size was investigated according to the NH₃/TEOS ratio in solutions. The weakening and broadening of the XRD peaks were attributed to the decrease of the crystallite size due to the reduced NH₃/TEOS ratio in the compositions.

AFM and SEM measurements showed that SiO₂ nanoparticles were distributed almost uniformly in the SiO₂ thin film matrix at the annealing temperature of 450°C. In comparison with the SiO₂ film, the nano-SiO₂ thin film manifested a granular structure. According to the graph of maximum diameter of particles versus the number of particle distributions of the different SiO₂ films, Gaussian-like particle distributions centered about the mean particle size of the films shifted to a smaller particle diameter when the NH₃ /TEOS ratio in compositions is decreased. The change in the particle size was investigated according to the NH₃/TEOS ratio in solutions and heat treatment temperature range from 450 to 1100°C for all the silica films. Similar results were observed from the TEM measurements of the powder samples were prepared in the same conditions.

The decrease of the calculated crystallite sizes of the thin films at the annealing temperature of 1100°C are in agreement with the AFM, SEM and TEM measurements.

The optical studies revealed that the transmittance of the films increased and stabilized by doping nanoparticles in the sol. The higher transmittance observed in the ratio of 1:64 can be attributed to the structural homogeneity. Optical parameters such as refractive indices and extinction coefficients were obtained by the NKD spectrometer with respect to NH₃/TEOS ratio and the annealing temperature of the films. The refractive index and the extinction coefficient of the hybrid-SiO₂ and Al₂O₃-nano-SiO₂ composite films increased with the temperature leads to an increase of packing density of the film (tighter packing of particles).

The absorption edge of the nanostructured films shifted to the longer wavelengths with the increasing ratio of NH₃/TEOS in compositions. The quantum confinement effect of nanoparticles was confirmed by the cut-off wavelength shift with both UV-vis and fluorescence measurements. On the other hand, a red shift in the absorption threshold of the films indicated that the size of silica nanoparticles was redounded by an increase at the annealing temperatures from 450 to 900°C, and these also confirm the quantum confinement effect of the silicondioxide nanoparticles. As seen from the fluorescence measurements, the position of maximum emission peak is shifted to the higher wavelength (red shifted) as the NH₃/TEOS ratio increase. The other maxima of the fluorescence spectra are attributed to the vibrational effect of the energy levels of the solid state, and also observed that the intensity increased with the decrease of NH₃/TEOS ratios in composition. The shifts in the fluorescence emission maxima values are compatible with the shifts in the cut-off wavelength values of the nanostructured-SiO₂ films from the uv-vis measurements.

The Si-O-Si stretching motion, which was expected to be about 1080 cm^{-1} , shifted to lower wavenumber values with the decrease of the size of the silica nanoparticles. The transverse optical (TO) component of the asymmetric stretching vibration of Si-O-Si bond shifted to the lower wavenumber values (from 1049 to 1020 cm^{-1}) when particle size of the films decreased. Chemically, the decrease in amount of the catalyzer material (in this case NH_3 solution) effects the particle distribution in the solution, and it leads to the coagulation in the clustered medium. The possible reason is that owing to the effect of finite size of nanoparticles, the bonds of surface atoms are breaking. Therefore, the inlocalized electrons on the surface of particles are rearranged and the lattice constrictions like change in symmetry occur. Meanwhile, the lower wavenumbers which correspond to lower frequencies may caused by the cross-linking of the Si-O-Si chains while the synthesized particles are smaller due to the decreasing ratio of NH_3/TEOS in compositions. All that leads to the shifting of the transmission bands of FT-IR spectrum to the lower wavenumbers.

The activation energy and enthalpy of the hybrid silicondioxide film were evaluated as 22.3 and 14.7 kJ/mol . Calculated activation energy is much lower in comparison to the activation energy of silica films reported in the literature. In order to increase the total surface energy, nanoparticled thin films have a higher surface area. Thus, less energy is required to induce the particle growth of nanostructured SiO_2 films.

This study indicates that it is possible to alter optical properties through the preparation of hybrid-silica and and aluminiumoxide-nano-silica composite thin films with different particle sizes. As a result, the SiO_2 and Al_2O_3 gels encapsulate the nano- SiO_2 particles to prevent their growth.

1. GİRİŞ

Nanoparçacıkların gündeme gelmesi, sanayide, bilişim teknolojilerinde, sağlık sektöründe ve daha birçok alanda, sivil ve askeri alanlarda, bilim ve teknolojiye nanobilim veya nanoteknoloji olarak nitelendirilen değişikliklere sebebiyet vermektedir. Nanometre mertebesinde çalışılarak yapılan araştırmalarda, yeni geliştirilmiş çeşitli yöntemler kullanılarak oluşturulan yapıların veya malzemelerin; fiziksel, kimyasal ve hatta biyolojik özelliklerinde önemli farklılıklar ve yenilikler getirdiği saptanmıştır. Nano boyutta çalışmanın neden önemli olduğunu birkaç madde halinde özetlemek mümkündür:

- ❖ Herhangi bir maddenin içindeki elektronların dalga benzeri özelliklerinin değişimleri nanometre ölçeğinde etkili olmaktadır. Nanometre boyutunda malzemenin kimyasal kompozisyonu değişmeksizin temel özelliklerinin (erime sıcaklığı, magnetizasyonu, yük kapasitesi vb.) değişmesi mümkün olabilmektedir.
- ❖ Maddenin nanometre boyutundaki sistematik organizasyonu biyolojik sistemler için bir dönüm noktasıdır. Zira nanoteknoloji yapay bileşenlerin hücrelerin içine yerleştirilmesine ve doğanın kendi kendine birleştirilebilen metotlarını kullanarak yeni malzemeler elde etmemize olanak sağlamaktadır.
- ❖ Nano boyuttaki bileşenler; kompozit malzemelerde, ilaç ve enerji depolanmasında kullanmak için ideal olan çok büyük yüzey alanına sahiptirler.
- ❖ Malzemenin sonlu boyuttaki varlığı moleküler ölçekle kıyaslandığında, yüzey geriliminin ve yerel elektromagnetik etkilerin önemindeki artışı belirler ki bu da nanoyapılı malzemelerin daha sert ve daha az kırılğan olması anlamına gelir.
- ❖ Nanomalzemenin boyutlarının, herhangi bir malzeme ile etkileşen dalgaların (mesela ışığın) dalgaboyu mertebesinde olması opto-elektronik uygulamaların yapılmasına imkân sağlar.

Elde edilecek malzemenin özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri, genel olarak 100 nm'den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Dolayısıyla bu noktada daha önce kullanılan ince film teorisini baz almak mümkündür. Ancak kritik uzunluklar 100 nm'nin altına indiğinde, geleneksel teori ve modeller ortaya çıkan özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalacaktır. Bunun sonucunda malzemenin optik, elektronik, manyetik, mekanik ve kimyasal davranışları artık klasik değil kuantum fiziksel olarak ortaya konulmalıdır.

Bu çalışmada nanoyapıları içeren nanomalzemelerin kuantum fiziğine dayalı teorilerinin geliştirilmesinden ziyade, üretim yöntemlerinde ne gibi farklılıklar olduğu, ince film kaplama teknikleri kullanılarak nanomalzemelerin nasıl üretileceği ve üretilen malzemelerin hangi sahalarda ne tür amaçlarla kullanılarak hayatımızı kolaylaştırıp yaşam standardımızı yükseltebileceği üzerinde durulacaktır.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, nano boyutta (atomlar ve moleküller seviyesinde, yani 1 ila 100 nanometre (nm) skalasında) yapıları içeren fiziksel özellikleri parçacık boyutu ile kontrol edilebilen silisyumdioksit nanoparçacıkları ihtiva eden ince filmler üretmek ve bu filmleri karakterize etmektir. Günümüzde teknolojik gelişmeleri yakından ilgilendiren nanoteknolojiye ait yeniliklerin fiziksel dayanağını bulmaya yönelik olarak bu çalışmada, daha önce ince film teknolojisinde kullanılan yöntemde geliştirmeler yapılması ve bu sayede ülkemiz bilimine katkı sağlayacak kullanım alanları olan nanoyapıların elde edilmesi de amaçlanmaktadır.

1.2 Literatür Araştırması

Nanomalzemeler, metal, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik ya da kompozit malzemeler olabilmektedir. Nanomalzemeler; sensör, katalizör, yakıt hücreleri ve elektrotlar, polimerik nanokompozitler, yüksek kapasiteli veridepolama sistemleri için manyetik nanokompozitler; otomotiv, cam, ambalaj ve beyaz eşya sanayi için nano-kaplamalar, boyalar ve akıllı tekstil ürünleri, yapay enzimler, moleküler aygıtlar, yapay fotosentetik sistemler nano-elektronik ve nano-mekanik aygıtlar üretilmesinde kullanılmaktadır.

Nanoparçacıkları ihtiva eden malzemelerin uygulama alanlarına göre basit metal oksitler: Silisyumdioksit (SiO_2), Titanyumdioksit (TiO_2), Alüminyumoksit (Al_2O_3), Demiroksit (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), Çinkooksit (ZnO), Seryumoksit (CeO_2), Zirkonyumoksit (ZrO_2); karışık oksit bileşikler: İndium-kalay oksitler ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$), Antimon-kalay oksitler; titanatlar: Baryum Titanat (BaTiO_3) vb.; oksit olmayan seramikler ve Tungsten Karbür gibi farklı türleri bulunmaktadır.

Yukarıda gruplandırılan malzemelerin öncelikle mekanik, optik, manyetik, elektriksel ve kimyasal özellikleri; onların boyut ve yapılarının tümüyle değişmesiyle birlikte yeni özelliklere dönüşmektedir. Malzemelerin kazandıkları yeni yapı ve işlevlerle birlikte yeni üretim süreçleriyle şekillenen malzemeler üretilebilmektedir. Örneğin; saf halinde yumuşak, siyah renkli, iletken ve ucuz niteliklere sahip olan grafit kömürü, belli işlemlerden geçtikten sonra atom yapısının değişmesiyle birlikte sert, şeffaf, elektriği iletmeyen ve pahalı bir malzemeye (elmas) dönüşmektedir.

Nanoteknoloji malzemeleri anorganik kökenli olduğu gibi, organik kökenli de olabilirler. Polimer-tabanlı çip üretiminde organik maddelerin kullanılması için yoğun biçimde araştırmalar yapılmaktadır. Polimerlere dayalı transistörler, özellikle silisyum içerenler, “Esnek Transistörler” olarak da adlandırılmaktadır. Protein temelli yeni yapay yarıiletkenler üzerinde yürütülen yoğun araştırmalar birçok uygulama alanının doğuşuna zemin hazırlamaktadır. Ayrıca, polimerlerin karbon nanotüplere (CNT) karıştırılarak malzemenin hem plastik gibi esneklik özelliği hem de iletkenliğinin korunmasına çalışılmakta, bu sayede hazırlanan malzemenin özelliklerinin geliştirilmesi sağlanmaktadır. Karbon nanotüpler tek duvarlı (SW) veya çok duvarlı (MW) olarak genellikle kimyasal buhar depoziyonu yöntemi (CVD) kullanılarak elde edilebilmektedir.

Nanoteknolojide yaygın kullanım alanları olan metaloksitler, fiziksel özellikleri nedeniyle fonksiyonel malzemeler olarak tercih edilmektedirler. Silisyumdioksit ise ince film taşıyıcı malzemesi olarak, güneş pilleri ve kolektörleri, optik filtreler (Schuler ve diğ., 2006, Saygın Hinczewski ve diğ., 2005), çok katmanlı piroelektrik ince film dedektörleri (Duhan ve diğ., 2009, Li ve diğ., 2004), seramik endüstrisi, lityum pilleri (Wang ve diğ., 2008, Arumugam ve diğ., 2008), termokromik malzemeler (Suzuki ve diğ., 2007), gaz sensörleri ve biyoanalitik uygulamalar (Yao ve diğ., 2009, Vogel, ve diğ., 2007), floresans pH sensörleri, nem sensörleri (Wang

ve diğ., 2005), nanofotonik ve mikroelektronik devrelerin (Vasiliu ve diğ., 2007) üretiminde kullanılmaktadır.

Silisyumdioksit, farklı metallerle (örneğin bakır-Cu) magnetik alanda sıçratma (Magnetron sputtering) yöntemi ile katkılanılarak yatay tüp fırında ısıtılma tabi tutulduğunda; polimerlerle katkı yapılarak ısıtılma buharlaştırma veya diğ. oksit bileşiklerle (ReO_2 , SnO_2) kimyasal işleme sokulup sol-jel yöntemi ile ya da karbon nanotüp veya micelles (silindirik kalıp) üzerine sol-jel yöntemi ile kaplanmasıyla silisyum nanotüp, nanotel veya nanofiber elde edilebilmektedir. Elde edilen ürünler ile biyolojik algılama (sensör yapılarak), biyogörüntüleme gibi biyolojik uygulamaların yanı sıra nano boyutlu elektronik cihazlar veya su tutmayan hidrofilik yüzeyler elde edilebilir, fotoluminesans ve katalitik etkileri incelenebilmektedir. Ancak bu yöntemlerin süreçleri oldukça zor ve pahalı olduğundan yaygın olarak kullanılmamaktadır. Diğ. yöntemlere göre sol-jel yöntemi uygulama alanlarının çok olması ve daha basit bir süreç olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Sol-jel yöntemi kullanılarak silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren sol hazırlanırken öncü başlangıç malzemesi olarak genellikle tetraethylortosilicate (TEOS), baz katalizör, deiyonize su ve alkol olarak da etanol kullanılmaktadır. Bu malzemeler ve toz numune oluşturmak amacıyla kullanılan Stöber metodu adı verilen yöntemle daha önceleri çok sayıda araştırmacı tarafından benzer soler hazırlanmıştır (Li ve diğ., 2006; Pinto ve diğ., 2008; Wu ve diğ., 2000; Wang ve diğ., 2006; Chiappini ve diğ., 2007). Stöber metodunda soler yaşlandırılmak üzere bekletilip içerdiği alkol buharlaşana kadar belli bir sıcaklıkta santrifüj cihazında işlem görmektedir. Böylece toz halinde parçacıklar elde etmek mümkündür.

Bu çalışmada, diğ.lerinden farklı olarak etanol içinde TEOS çözüldükten sonra deiyonize su eklenerek karıştırılıp içine solün pH değeri 11 oluncaya kadar amonyumhidroksit damlatılmıştır. Bu şekilde hazırlanan beyaz renkteki sol (nano-SiO_2 solü), diğ. sol-jel yöntemiyle hazırlanan filmlerde olduğu şekilde taşıyıcı üzerine sol-jel döndürme yöntemi ile kaplanarak ısıtılma tabi tutulmuştur. Ancak bu yeni reçete ile elde edilen filmlerin de yine literatürdeki Stöber metoduyla hazırlananlar gibi toz haline geldiği ve zamanla ortamdaki neme bağlı olarak içerdiği parçacıkların hızla büyüdüğü gözlenmiştir; bu nedenle yüzey morfolojilerini ve optik ölçümlerini incelemek de güçleşmiştir. Hazırlanan film içindeki nanoparçacıkların parçacık boyutlarının kontrol edilebileceği düşünülerek, diğ. metaloksit filmleri

oluşturan farklı sollar ile bu solün belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen yeni solların film haline getirilmesi gündeme gelmiştir. Metaloksit bazlı film olarak titanyumdioksit (Coutier ve diğ., 2000; Hsiung ve diğ., 2006; Alvarez-Herrero ve diğ., 2004), zirkonyumdioksit (Garcia-Heras ve diğ., 2003), kalayoksit (Feng ve diğ., 2003), çinkooksit (Chakrabarti ve diğ., 2003), silisyumdioksit (Muraza ve diğ., 2008; Masera ve diğ., 2007) vb malzemeler ile silisyumdioksitin nanokompozit bileşiklerinin sentezlenip optik (nkd benzeri cihazlarla), elektriksel (iletkenlik, iyon transferi vs.) ve kimyasal (TGA ile) özelliklerinin incelendiği literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmada ise, filmlerin ihtiva ettiği nanoparçacıkların büyümesinin kontrol edilebilmesi amacıyla silisyumdioksit ve alüminyumoksit sollarının temel sol olarak kullanılması düşünülmüştür.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, öncelikle asit katalizör kullanılarak silisyumdioksit ve alüminyumoksit, baz katalizör kullanılarak ise nano-silisyumdioksit sollar hazırlanmıştır. Baz katalizörler, nanoparçacık üretimi için elverişli bir ortam yaratmaktadır.

Nano-silisyumdioksit sol, sol-jel döndürme yöntemi ile taşıyıcı cam üzerine kaplanarak ve ardından ısıtılma işlemi tabi tutularak film haline getirilmiştir. Silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren bu filme ait yüzey ve kesit resimleri görüntülenmiştir. Diğer taraftan nano-silisyumdioksit solün taşıyıcı üzerine kaplanmadan jelleşme süreci beklenerek toz haline getirilmiş ve toz numunenin görüntülerinden parçacık boyutları belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun yanı sıra, film ve tozun ihtiva ettiği nanoparçacıkların boyutlarına solün hazırlanma aşamasında karışımı oluşturan malzemelerden NH_3/TEOS oranının ve ısıtılma sıcaklığının etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Silisyumdioksit nanoparçacıkları ihtiva eden filmlerin optik özellikleri incelenmiş, kristal yapıları tespit edilmiş ve kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, filmlerin içerdikleri nanoparçacıkların büyümesinin kontrol edilebilmesi amacıyla nano-silisyumdioksit solü ile silisyumdioksit solünün karıştırılması sonucu sentezlenen ve hibrit adı verilen yeni bir sol hazırlanmıştır. Hibrit silisyumdioksit sol, film haline getirilip ısıtılma işlemi tabi tutulmuş ve yüzey görüntülenmesi ile içerdiği nanoparçacıkların boyutları belirlenmiş, optik özellikleri (geçirgenlik, kırılma indisi,

söndürme katsayısı, floresans emisyon spektrumu) ve kimyasal bağ yapısı incelenmiştir. Benzer şekilde nano-silisyumdioksit sol ile alüminyumoksit solü karıştırılarak elde edilen nanokompozit solün sol-jel yöntemi ile taşıyıcı cam üzerine kaplanması ile oluşturulan ısıt işlem uygulanmış filmin yüzey görüntülemesi yapılmıştır. Yüksek çözünürlüklü yüzey görüntülerinden filmlerin içerdikleri nanoparçacıkların boyutları tespit edilmiştir. Ardından, alüminyumoksit-nanosilisyumoksit kompozit filmin ihtiva ettiği nanoparçacıkların boyutlarına NH_3/TEOS oranının ve ısıt işlem sıcaklığının etkisi irdelenmiş, filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Aktivasyon enerjisi ve entalpisi değerleri hesaplanmıştır.

2. NANOMALZEMELER

2.1 Genel Bilgiler

Nanomalzemelerin içerdikleri parçacıkların boyutları küçüldükçe sahip oldukları yüzey alanları büyümektedir. Buna paralel olarak nanometre boyutunda malzemenin kimyasal kompozisyonu değişmeksizin temel özelliklerinin (erime sıcaklığı, magnetizasyonu, yük kapasitesi vb.) değişmesi mümkün olabilmektedir. Nanoparçacıklar sayesinde; numune yüzeyi, parçacıkları soğuracak veya kimyasal bağlanmış polimerler kullanılarak arayüzey oluşturacak şekilde fonksiyonelleştirilebilir. Bunun yanında, nanoteknoloji uygulamaları kuantum noktaları da kapsamaktadır.

2.2 Nanomalzemeleri Sentezleme Yöntemleri

Nanoteknolojinin amacı, daha uzun ömürlü ve daha ucuz, daha sağlam, daha kaliteli, daha hafif, daha küçük cihazlar geliştirmek üzere üretilen nanoyapılı malzemeleri elde etmektir. Bunun için “yukarıdan-aşağıya” ve “aşağıdan-yukarıya” olarak adlandırılan iki farklı yöntem mevcuttur.

Yukarıdan-aşağıya yönteminde malzeme küçültülerek nano boyuta getirilir. Bu yaklaşımda ağırlıklı olarak litografik yöntemler kullanılmaktadır.

Aşağıdan-yukarıya yönteminde atomlar bilinçli bir şekilde dizerek nano ölçekli malzemelerin geliştirmesi sağlanmaktadır. Bu yaklaşımda ise, moleküler-atomik birimleri bir araya getirmek için süpramoleküler kimya denilen moleküllerin, fonksiyonel moleküler ya da molekül toplulukları oluşturmak üzere bir araya getirilmesinin ya da kendiliğinden bir araya gelmesinin kurallarını inceleyen bilim dalından istifade edilir. Kolloid ve sol-jel yöntemleri de bu gruba dâhildir.

Nanomalzemelerin üretim yöntemleri beş ana başlıkta toplanabilir: Buhar yöntemleri, Sıvı yöntemler, Katı yöntemler, Yaş kimyasal yöntemler, Buhar-sıvı-katı yöntemleri

Buhar yöntemleri

1. Fiziksel Buhar Depozisyonu (PVD)
 - a. Asal Gaz Yoğunlaştırma
 - b. Anlık Ergitme ve Yoğunlaştırma
2. Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD)
3. Sprey Dönüşüm Süreci

Sıvı yöntemler

Sol-Jel Yöntemi

Katı yöntemler

1. Mekanik alaşımlama / öğütme
2. Mekano-kimyasal Yöntem

Yaş kimyasal yöntemler

1. Bileşik Yöntem
2. Polyol Süreci

Buhar-sıvı-katı (VLS) yöntemi

Oksit bazlı Büyütme Yöntemi

Bunların yanı sıra malzemeleri yatay tüp fırında termal işleme tabi tutmak ve radyo frekanslı veya doğru akım magnetik alan sıçratma yöntemi ile veya bunlardan daha basit bir süreç olan ısı buharlaştırma (thermal evaporation) yöntemi ile de nanoyapılı malzemelerin oluşturulması gündemdedir.

Yukarıdaki yöntemlerin büyük çoğunluğu ince film kaplama yöntemleri ile benzerlik göstermektedir. İnce film kaplama yöntemleri kullanılarak kaplanan filmlerde zaten nanoparçacıklara rastlamak mümkündür, ancak nanotel, nanofiber, nanoçubuk, nanotüp veya nanokompozit elde etmek için kullanılan yöntemlerde bazı değişiklikler yapmak gerekir.

2.3 Nanoyapıları Ölçme Yöntemleri

Bilindiği gibi nanoboyutta ölçme ve inceleme yapmak için özel yöntemler gerekmektedir. Makroskobik büyüklükler için geliştirilen ve kullanılan yöntemler nano ölçekte kullanılamazlar. Nanoyapıları ölçme ve inceleme yöntemleri arasında bir uç ile yüzey arasındaki fiziksel etkileşimleri atomik/nano seviyede ölçerek malzemelerin görüntülerini elde edebilen Taramalı Uç Mikroskopları önemli bir yer tutmaktadır. Taramalı Uç Mikroskopları; Atomik Kuvvet Mikroskobu, Taramalı

Tünelleme Mikroskobu, Manyetik Kuvvet Mikroskobu, Taramalı Hall Aygıtı Mikroskobu gibi malzemelerin değişik özelliklerini değişik hassasiyetlerde ölçebilen yöntemleri içermektedir. Bu ölçüm metotları içinde Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) hem nanoparçacıkların boyutlarını belirlemek üzere hem de filmin yüzey profilini incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Hazırlanan sollar taşıyıcı malzeme (cam) üzerine kaplanarak ince film haline getirildikten sonra malzeme içindeki nanoparçacıkların boyutlarını belirleyebilmek üzere AFM ile malzeme yüzeyi taranmaktadır.

Daha detaylı ve yüksek çözünürlükte görüntü temini için ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yaygın olarak kullanılmaktadır. SEM ile ince filmin yüzeyine ait görüntüler elde edilebileceği gibi özel bir yöntemle kırılan numunenin kesit ölçümü alınarak ince filmin kaplandığı yüzeyin yandan görüntülenebilmesi mümkün olmaktadır. Bu sayede filmin ihtiva ettiği nanoparçacıkların dikey eksendeki dizilimleri de gözlemlenebilmektedir.

Yüksek çözünürlükteki Geçirmeli Elektron Mikroskobu (HR-TEM) ile ise ince filmin içerdiği nanoparçacıkları birkaç nanometre hassasiyete kadar inceleyebilmek mümkündür. Hatta bu yöntem ile filmlerin kırınım desenleri çıkartılabilmektedir.

Bunun yanı sıra fotoluminesans (PL) spektrumlarına bakılarak nanoparçacıklar içeren ince filmlerin hangi dalgaboyu aralığında (görünür bölgedeki hangi özel ışın bölgesinde) uyarma ışınına cevap verdiği belirlenebilmektedir. Bu yöntem, hem numunenin temel fiziksel davranışlarının detaylı incelenmesine olanak vermesi bakımından, hem de üretilen çok katmanlı yapıların çeşitli yönlerden kalitesini ortaya çıkarmak açısından hızlı bir test tekniğidir. Bu ölçüm sistemi ile uyarım ışığının dalgaboyu arzu edilen değere sabitlenip, ışınım monokromatörü yardımıyla ışınım şiddetinin dalgaboyu bağımlılığı algılanabileceği gibi (ışınım spektroskopisi); algılanması istenen ışınımın dalgaboyu ışınım monokromatöründe sabitlenip, ışınımın şiddetinin uyarım ışığının dalgaboyuna bağımlılığı ölçülebilmektedir (uyarım spektroskopisi).

Bunların yanında nanomalzemeyi oluşturan maddelerin karakterizasyonu ve kimyasal bağ yapısı tayini için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işınım (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD) ve optik özelliklerinin belirlenebilmesi için spektrofotometreler kullanılmaktadır.

2.4 Nanomalzemelerin Optik Özellikleri

Teknik uygulamalarda nanoparçacık ve nanokompozitlerin optik özellikleri büyük önem taşımaktadır. Ekonomik avantajlarının yanı sıra, bu özelliklerin bilimsel altyapısı nanomalzemelerin davranışlarını anlamak için çok önemlidir. Örneğin metaloksit malzemeler bilim ve teknolojiye birçok alanda çok sayıda uygulamaları olan önemli bir malzeme sınıfıdır.

Optik özellik olarak, bant aralığı 3.5 eV'nin altında olan yarıiletken metal oksitler, görünür veya uv (ultraviolet)'ye yakın; 3.5eV'tan daha büyük bant aralığına sahip yalıtkan metaloksitler ise, sadece uv veya daha kısa dalgaboylarında soğurmaya sahiptirler. Bu nedenle optik özellikleri sadece uv veya vuv (vacuum ultraviolet-yaklaşık 120-220 nm Lyman Alfa Işınımı) bölgesinde önemli olmaktadır.

Yalıtkanların temel fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ise yarıiletkenlere benzemektedir. Yalıtkanlar elektriksel ve termal olarak zayıf iletkenlik gösterirler; renksiz veya beyaz görünürler. Ancak başka malzemelerle katkılılandırıldığında veya içlerinde safsızlıklar oluştuğunda renklenirler. Safir, yakut vb. birçok değerli taş Al_2O_3 ve SiO_2 gibi yalıtkan malzemelerin Cr ve Ti gibi metal iyonlarla katkılılandırılmasıyla renklerini kazanmışlardır.

Metaloksit malzemelerin bant aralıkları ihtiva ettikleri metalin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, küçük bant aralıklı Fe_2O_3 zengin bir renk spektrumuna sahipken, ZnO büyük bant aralığına sahip olduğundan renksizdir. Ancak, pratikte, ZnO ve TiO_2 gibi malzemeler genellikle yarıiletken olarak düşünülmektedir.

2.4.1 Kırılma indisinin değiştirilebilmesi

Birçok optik uygulamada, kırılma indisinin verilen bir değere uygun hale getirilmesi gerekmektedir. İndis kontrolü, malzemenin katkılılandırılması ya da kompozit oluşturulması vb. yollarla sağlanabilir. Örneğin, farklı kırılma indisine sahip nanoparçacık içeren malzemelerin bilgi iletiminde yaygın olarak kullanılan optik cam fiber malzemelere yapıştırılan veya bağlanan polimer malzeme içerisine katılması ile oluşan yeni malzemenin kırılma indisi değiştirilebilmektedir.

Düşük nanoparçacık konsantrasyonlarında oluşturulan n_{kompozit} kırılma indisine sahip bir nanokompozit malzeme, n_{matris} kırılma indisli matris içinde $n_{\text{parçacık}}$ kırılma indisli nanoparçacıklar içermekte ise kompozit malzemenin kırılma indisi

$$n_{\text{kompozit}} = (1-c)n_{\text{matris}} + cn_{\text{parçacık}} \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanmaktadır, burada c parçacıkların hacimsel kesiridir ki bu ifade farklı parçacık boyutlarına sahip titanya-polivinil alkol(PVA) kompozitinin kırılma indisi değerleri için deneysel olarak doğrulanmıştır (Nussbaumer ve diğ., 2003).

2.4.2 Saçılma etkisi

Işığın saçılmasına neden olan matris içindeki parçacıklar, kompozitin saydamlığını azaltmaktadır. Bundan dolayı, saydam bir malzeme elde etmek için kompozit malzeme içindeki nanoparçacıkların neden olduğu saçılmanın en küçük olduğu duruma getirmek gerekmektedir.

Küresel parçacıklar için (örneğin, saçılan ışığın dalgaboyundan daha küçük olan parçacıklar), böyle bir kompozitteki saçılan ışığın toplam gücü $P_{\text{saçılma}}$, Rayleigh'e göre şu şekilde verilmektedir:

$$P_{\text{saçılma}} = \kappa P_0 c \frac{n_{\text{parçacık}} - n_{\text{matris}}}{n_{\text{matris}}^2} \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (2.2)$$

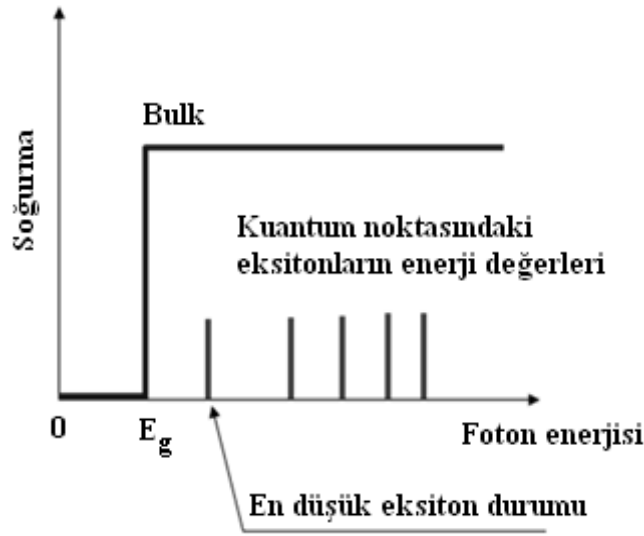
Burada κ bir sabit, P_0 gelen ışığın şiddeti, c ışık hızı, $n_{\text{parçacık}}$ nanoparçacıklı kısmın kırılma indisi, n_{matris} matris malzemenin kırılma indisi, D parçacık boyutu, λ_0 gelen ışığın vakumdaki dalga boyu olmak üzere $\lambda = \lambda_0/n_{\text{matris}}$ kırılma indisi n_{matris} olan matriste saçılan ışığın dalga boyudur. Bu denkleme göre, saçılma şiddeti parçacık boyutunun 6. kuvveti ile orantılı olduğundan parçacık boyutundaki küçük değişimler çok etkili olmaktadır.

Işığın saçılmasını minimuma indirmek için parçacık boyutu olabildiği kadar küçük tutulmalıdır ki genelde mükemmel saydamlıkta kompozitlerin içerdikleri parçacıkların boyutları en fazla dalgaboyunun %10'u kadar olması düşünülmektedir.

Eğer malzemenin görünür ışığın tüm bölgelerinde saydam olması bekleniyor ise insan gözünün görebileceği en kısa dalgaboyu 400 nm olduğundan, en büyük parçacık boyutunun 40 nm'yi aşmaması gerekmektedir. Burada bahsedilen ortalama parçacık boyutu değil en büyük parçacık boyutudur; bu yüzden küçük parçacıkların çok dar bölgedeki dağılımları olması tercih edilmektedir (Vollath, 2008).

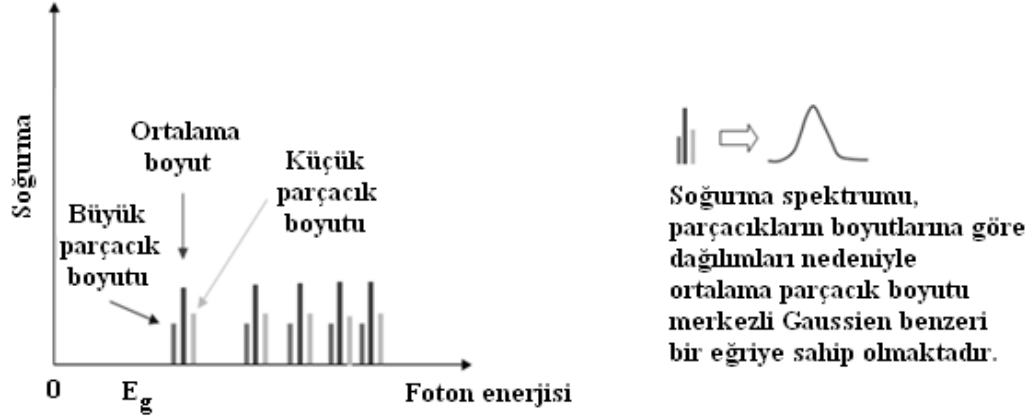
2.4.3 Optik absorpsiyon ve kuantum sınırlanma etkisi

Kristal apı, eksiton Bohr yarıçapı mertebesinde olan yarıiletken (CdSe, PbS vb.) bileşiklerin kristallerine kuantum noktası adı verilir. Kuantum noktalarında, atom benzeri bir kuazi parçacık olan eksitonların enerji spektrumları kuantum kuyusunda bulunan elektronların spektrumlarına benzer olarak kesiklidir. Enerji spektrumları Hidrojen atomu ile benzerlik göstermektedir. Soğurmanın foton enerjisine göre değişim grafikleri Şekil 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.1 : Kuantum noktaları için eksitonların enerji spektrumlarının temsili grafiği.

Nanoyapılı sistemin en düşük eksiton durumu parçacık boyutuna bağlıdır. Enerji seviyesi; küçük parçacık boyutları için yüksek enerjiye doğru kaymaktadır. Şekil 2.2’de soğurma spektrumunun parçacık boyutu açısından değişimi değerlendirilmiştir. Ortalama parçacık boyutu etrafında bir Gaussien dağılım görölmektedir. Nanoyapı eksitonların üç uzaysal yöndeki tüm hareketlerini sınırlandırdığından bu olaya “kuantum sınırlanma etkisi” adı verilmektedir.



Şekil 2.2 : Kuantum noktaları için eksitonların enerji spektrumlarının parçacık boyutuna göre değişim grafiği.

Kuantum sınırlanma etkisi, elektron dalga fonksiyonunda, parçacık çapının dalgaboyu ile aynı büyüklükte olduğu durumda gözlemlenebilmektedir (Cahay, 2001).

Dalgaboyuna kıyasla sınırlanma boyutu daha büyük olduğunda parçacık, serbest parçacık gibi davranır. Bu durumda, enerji bant aralığı sürekli bir enerji durumuna göre orijinal enerjisinde kalır. Ancak, sınırlanma boyutu azaldığında ve belirli bir limite ulaştığında (nanoboyutta), enerji spektrumu ayırık hale dönüşür. Bunun sonucu olarak, bant aralığı boyuta bağlı olur. Parçacıkların boyutları küçüldükçe optik yayımlamada maviye kayma durumu gerçekleşir. Özellikle bu etki elektron ve boşlukların bir boyuta sıkıştırılmış olduğu kritik eksiton Bohr yarıçapı kuantum ölçümleri yaklaşımının bir sonucu olarak ortaya çıkar.

Malzemelerin içerdiği parçacıkların boyutlarının dalgaboyu mertebesinde olduğu durumda, onların elektronik ve optik özellikleri bulk malzeme özelliklerine göre oldukça değişmektedir (Haug ve Koch, 1994). Birçok metal oksit için eksiton Bohr yarıçapı çok küçüktür, örneğin TiO_2 için bu değer $3 \text{ \AA}$ 'dır. Bu nedenle, büyük Bohr eksiton yarıçapına sahip ve bunun sonucu olarak birkaç nanometre yarıçaplı nanoparçacıklar için güçlü kuantum boyut etkisi sergileyen II-VI ve III-V grubu yarıiletkenlere kıyasla; 10 nm civarındaki nanoparçacıklara sahip olan metaloksitler için kuantum boyut etkisi çok da önemli değildir. Metaloksitler boyutun azalmasıyla soğurmada ve fotolüminesansta maviye kayma şeklinde sınırlanma etkisi gösterirler.

2.5 Nanomalzemelerin Termodinamik Özellikleri

Soğurma spektrumunda da gözlenen parçacık boyutunun dağılımlarını kontrol edebilmek, parçacıkları içeren sistemlerin uygulamaya yönelik olarak kullanılabilmesi açısından önemlidir. Parçacıkların zamanla veya sıcaklıkla büyümesi Ostwald mekanizması kapsamında incelenebilmektedir. Bu mekanizmaya göre, çok küçük boyuttaki parçacıklar çözelti içinde çözünmekte ve zamanla veya sıcaklığın etkisiyle büyük boyuttaki parçacıklara tutunarak onlarla birleşip daha büyük parçacıkların oluşmasına neden olmaktadır. Bu durumda kristal boyutunda bir artış gözlenmektedir. Nanoparçacıkların boyutları zaman içinde artarken parçacıkların sayısında bir azalma meydana gelmektedir. Bu sayede parçacık boyutunun dağılımı istenildiği gibi dar bir bölgede geçerli olmaktadır.

Parçacık boyutunun zamana ve sıcaklığa göre artışını ifade eden bir matematiksel denklem elde edilmesi için ve topaklanma sürecinin doğasını anlamak üzere (Weber ve Friedlander, 1997) tarafından fazla Gibbs serbest enerjisi topakları yoğun hale doğru yeniden yapılandırılmaları için sürüklediği durumda sollardeki parçacıkların topaklanma sürecinin analizi yapılmıştır. Yoğun maddenin ilk aşamalarında koordinasyon sayısındaki değişimin Gibbs serbest enerjisi ile orantılı olduğu ortaya koyulmuştur. Bu durumda, topaklanmanın ilk aşamalarında verilen herhangi bir (t) zamanında sistemdeki parçacık sayısı (N_i), ortalama parçacık boyutunun (d_{pi}) değişimi ile orantılıdır. Bunu (2.3) ile ifade etmek mümkündür.

$$N_i = P(d_{pi,maks.} - d_{pi}, t) \quad (2.3)$$

Burada P bir orantı sabiti ve $d_{pi,maks.}$ en küçük Gibbs serbest enerjisine tekabül eden parçacığın ulaşabileceği en büyük parçacık boyutudur.

Küçük çaplı ve düşük konsantrasyona sahip olan bir dağılmış parçacık sisteminde, parçacıkların topaklanması kimyasal bir reaksiyon gibidir (Thompson ve diğ., 2008). Parçacıkların topaklanmaları için kuvvet yasası kullanılarak aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$-\frac{dN_i}{dt} = kN_i^n, \quad (2.4)$$

Burada k topaklanma orantı katsayısı ve n ise reaksiyon mertebesidir. (2.3) denkleminde

$$dN_i = -Pd(d_{pi}, t) \quad (2.5)$$

elde edilir. (2.3) ve (2.5) denklemleri (2.4)'te yerine konulursa

$$P \frac{d(d_{pi})}{dt} = k[P(d_{pi, maks.} - d_{pi})^n] \quad (2.6)$$

bulunur. Parçacıkların büyüme kinetiği denklemini elde etmek üzere d , t anındaki ortalama parçacık boyutu; d_0 , $t=0$ anındaki ortalama parçacık boyutu olacak şekilde bir genelleme yapılırsa (Dutta ve Spriggs, 1970; Dey ve Bradt, 1992)

$$d^n - d_0^n = kt \quad (2.7)$$

elde edilir.

Bu denklem, sabit sıcaklıktaki parçacık boyutunun davranışını zamanın fonksiyonu olarak ortaya koymaktadır. k ve d değerleri uygun deneysel datalarla tahmin edilebilmektedir. Farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin bir araya getirilmesi ile çalışılan spesifik bir sistem için aktivasyon enerjisini (E_a) elde etmek üzere (2.8)'deki Arrhenius denklemi kullanılmaktadır.

$$k = k_0 e^{(-\frac{E_a}{RT})} \quad (2.8)$$

burada k_0 bir oran sabiti, R gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T mutlak sıcaklıktır. d_0 , d değerinden çok daha küçük olduğundan d_0^n , d^n değerine göre ihmal edilebilir ve birinci mertebeden bir reaksiyon için $n = 1$ alındığı durumda Arrhenius denklemi (2.8) ile (2.7) denklemi birleştirildiğinde herhangi bir zamanda ve sıcaklıktaki parçacık boyutunu hesaplamayı sağlayan parçacık büyüme kinetiğinin ifadesi elde edilir (Zhang ve diğ., 2003):

$$d = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) t \quad (2.9)$$

Her iki tarafın doğal logaritması alınır,

$$\ln d = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 + \ln t \quad (2.10)$$

bulunur. $\ln(d)$ 'nin $1/T$ 'ye göre grafiğinin (Arrhenius grafiği) eğiminden aktivasyon enerjisi belirlenebilmektedir. Diğer taraftan, k topaklanma oran katsayısı kullanılarak sistemin termodinamik büyüklüklerini hesaplamak üzere alternatif bir yöntem olarak Eyring denklemi (Glasstone ve diğ., 1941) de kullanılabilmektedir.

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp[-(\Delta H^* - T\Delta S^*)/RT] \quad (2.11)$$

Burada k_B Boltzmann sabiti, h Planck sabiti, ΔH^* ve ΔS^* aktivasyon entalpisi ve entropidir. Buna göre ortalama parçacık boyutu

$$d = \frac{k_B T}{h} \exp[-(\Delta H^* - T\Delta S^*)/RT] t \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. Her iki tarafın doğal logaritması alınırsa,

$$\ln\left(\frac{d}{T}\right) = -\frac{(\Delta H^* - T\Delta S^*)}{RT} + \ln \frac{k_B}{h} + \ln t \quad (2.13)$$

elde edilir.

Bunun yanı sıra kristalleşme sıcaklığının üzerinde ısıtılma tabi tutulan nanomalzemelerin kristal boyutu XRD ölçümleri ile bulunabilmektedir. Scherrer formülüne göre, XRD spektrumlarındaki Bragg maksimumlarından nanokristallerinin çapları tespit edilebilmektedir.

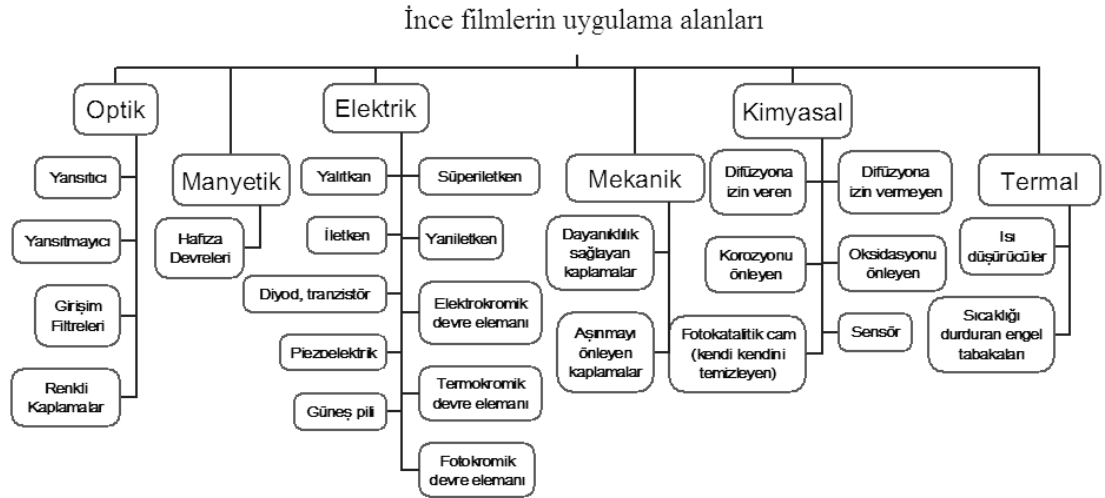
$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.14)$$

Burada D nanokristallerin çapı, K x-ışını kırınım cihazı ile ilgili bir sabit (0.89), λ kullanılan x-ışınlarının dalga boyu ($K\alpha$ radyasyonu için $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), B Bragg maksimumlarının yarı genişliği ve θ Bragg açısıdır.

3. İNCE FİLMLERİN KULLANIM ALANLARI VE SOL-JEL YÖNTEMİ

3.1 Genel Bilgiler

Bir taşıyıcı malzeme üzerine madde kaplanmasıyla oluşturulan kalınlığı 1000 nm (1 µm)den az olan metaloksit filmler “ince film” olarak tanımlanır. Metal filmler için bu değer daha küçüktür. İnce filmlerin Şekil 3.1’de belirtildiği üzere geniş bir spektrumda uygulama alanları mevcuttur.



Şekil 3.1 : İnce filmlerin endüstrideki uygulama alanları.

Taşıyıcı malzeme olarak genellikle mikroskop camı veya corning cam kullanılır, bunun yanı sıra ZnS, CdS, GaP, InP, GaAs, InAs, GaSb, InSb, Si Ge, ITO, alümina, kuantz, safir vb. malzemeler de kullanılabilir. Taşıyıcı malzemenin yüzey kusurunun çok az olması gerekmektedir. Termal genleşme katsayısı, üzerine kaplanacak malzemenin termal genleşme katsayısı ile uyumlu ve mümkün olabildiğince küçük olmalıdır.

3.2 Sol-Jel Yöntemi ve Nanomalzemeler

Nanomalzemeler, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin parçacık büyüklüğüne bağlı olmalarından dolayı en önemli malzeme çeşitlerinden biridirler. Nano yapıli metal (Zn, Mg, Ca vb.) malzemelerin SiO₂ vb. metaloksit camsı matrisler içinde dağıldıklarında yüksek termal kararlılık ve yüksek dayanıklılık özellikleri gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu özellikler onların teknolojik uygulamalar için önemli hale gelmelerine neden olmaktadır. Bu malzemelerin hazırlanması parçacık büyüklüğünün matris malzeme içindeki dağılımlarının kontrol altında tutulmasıyla mümkün olmaktadır. Bunların gerçekleştirilmesi için kullanılabilecek yöntemlerden biri de sol-jel yöntemidir.

Sol, katı maddelerin sıvılar içinde dağılmış durumda bulunduğı çözeltiye (solüsyona) denir. Sıvıda oluşan moleküller arası kuvvetler nedeniyle katı madde çözelti içinde çökmez. Moleküller, çözelti içinde birbirine bağlanarak ve genişleyerek makro boyuta ulaşırsa, oluşan bu maddeye jel adı verilir. Jel, hem sıvı hem de katı fazı içermektedir.

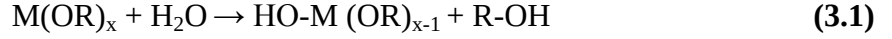
Sol-jel yönteminde, ilk adım uygun konsantrasyonlarda başlangıç materyalleri içeren bir solüsyonun(sol'un) hazırlanmasıdır.

Solüsyonun başlangıç materyallerine dayanan iki temel hazırlanma metodu vardır: Metal organik öncü malzemeler veya kolloidal parçacıklar kullanılarak sollar hazırlanabilir. En yaygın olanı metalorganik başlangıç malzemeleri ile sentezlenen sollerdir ve ince-film uygulamaları için bunlar idealdir.

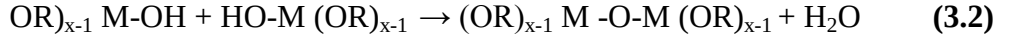
Sol-jel kimyası yeni materyallerin yapımında ve ileri teknoloji gerektiren çeşitli kaplamalarda popüler bir tekniktir. Diğer tekniklerin kullanılması halinde oldukça güç olan; çok çeşitli bileşenlerle ince-filmilerin üretilmesi sol-jel yöntemi ile gerçekleştirilebilir. Ayrıca bu teknik düşük maliyetlidir. Sol-jel tekniğı ile ince film kaplama sırasında kaplanacak malzemelerin buhar fazından geçmemesi ve sıvı fazında olan malzemelerin daha az reaktif olması, özellikle elektronik uygulamalarda çok gerekli olan safsızlık kontrolü şartını vakum gerektirmeksizin sağlamaktadır. Aynı zamanda film oluşumu sırasında bir buhar fazın oluşmaması kimyasal bileşimin tam olarak ayarlanabilmesine izin vermektedir.

3.2.1 Solün hazırlanması

Başlangıç malzemesi olarak metal alkoksitler $M(OR)_x$ kullanılır. Burada M: Metal (Si, Al, Ti vs.), R: Alkil (C_2H_5 , CH_3 vs.) ve O: Oksijendir. Yöntemde soler iki temel reaksiyon sonucu oluşur: Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları. Metal alkoksitin ortamdaki su (saf su veya deionize su) ile girdiği hidroliz reaksiyonunun sonucunda metal hidroksitin kolloidal süspansiyonu elde edilir:

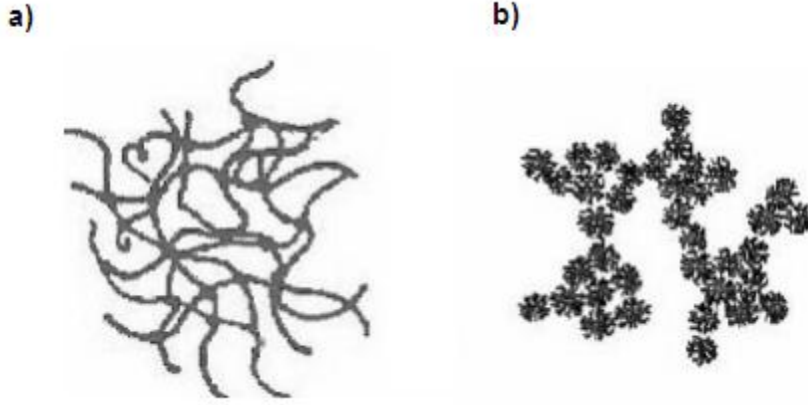


Hidrolize edilen başlangıç malzemesinin yoğunlaşma reaksiyonu sonucu sol oluşur. Yoğunlaşma reaksiyonunda alkol veya su çıkışı ile yoğunlaşma gerçekleşebilmektedir:



Alkol olarak metanol (CH_3OH), Etanol (C_2H_5OH), Propanol (C_3H_7OH), Butanol (C_4H_9OH) vb. alkoller ile katalizör olarak ise organik (Asetik asit) veya inorganik (Nitrik asit, Hidroklorik asit vb.) asit katalizörler ya da Amonyum hidroksit gibi baz katalizörler kullanılmaktadır. Solün tamamen jele dönüşmesi için yaşlanma süreci gerekir. Jel yapı ortamın pH düzeyi 6'dan düşük asidik çözeltiden oluşmuşsa düzgün, ancak zayıf bağlanmış bir yapıya sahiptir (Şekil 3.2a); öte yandan pH düzeyi 6'dan yüksek bazik çözeltiden oluşmuşsa birbirinden ayrık kümeler (Şekil 3.2b) içerir.

Asit katalizör ile elde edilen çözelti çizgisel yapıları içerdiğinden nanofiber ve nanotüp şeklinde yapıların üretimine uygun iken, baz katalizörle hazırlananlar çok kümeli yapılar barındırdığından nanoparçacık üretimi için elverişlidir. Bu yapısal değişim Şekil 3.2'de açıkça görülmektedir.



Şekil 3.2 : a) Asit katalizör b) Baz katalizör kullanılarak hazırlanan solün temsili yapısı.

Kurutma aşamasında yaklaşık 200°C'nin altında fırında işlem gören jel yapı içindeki su ve alkol buharlaşır ve yapıdaki büyük gözenekler sıkılaşır. Kurutma sonrası jel mikro gözeneklerden oluşan ve xerojel adı verilen monolitik jele dönüşür. Eğer kurutma süreci süper-kritik olarak gerçekleşirse (otoklav cihazı içinde alkol çözücülerin kritik sıcaklık ve basınç değerinin aşılmasıyla ortamdan uzaklaştırılması şeklinde), bu durumda jel ağının bozulması önlenerek makrogözenekli düşük yoğunluğa sahip aerojel adı verilen yapı oluşur. Isıl işlem süreci (kalsinasyon) ile ise kurtulan jel yapı dehidrasyona uğrar ($2M(OH)_n \rightarrow 2MO_{n/2} + nH_2O$). Örneğin Al_2O_3 oluşumu için aşağıdaki ısıl işlem süreç reaksiyonu gerçekleşir.

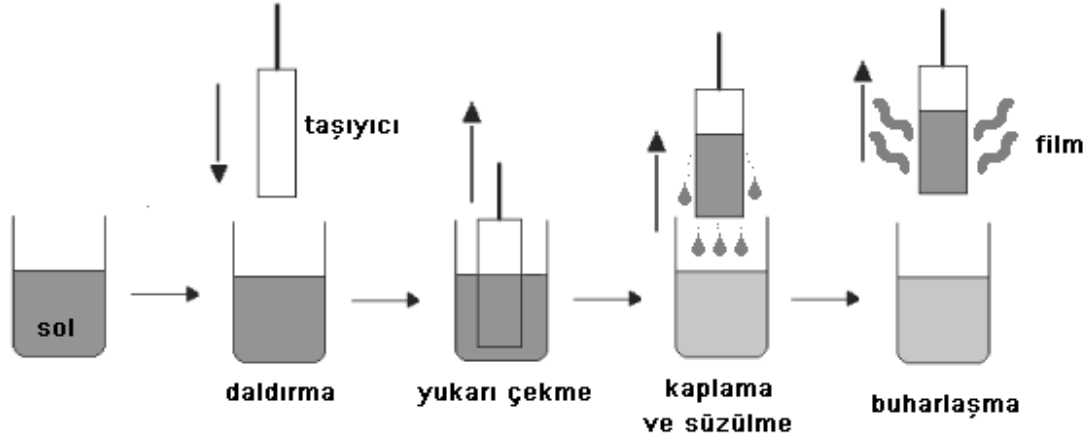


3.2.2 Kaplama yöntemleri

Hazırlanan sol taşıyıcı üzerine döndürme, daldırma veya sprey vb. yöntemlerle kaplanır. Elde edilen filmler genellikle fırında kurutularak kristalleştirilir ve yoğunlaştırılır. Böylelikle homojen filmler elde edilir. Bunun yanında düşük sıcaklıkta işlem yapılabilir ve normal laboratuvar şartlarında çalışılabildiği için enerji tasarrufu sağlar. Hazırlanan sol, ortam ile etkileşimde bulunmaz ve uygulanan süreç basittir. Çok katlı kaplama yapmak mümkündür ve oluşan gözenekli yapı kontrol edilebilir.

3.2.2.1 Daldırma yöntemi

Daldırma yöntemi genellikle saydam filmlerin üretilmesinde kullanılır. Belli bir hızla, taşıyıcı solüsyona daldırılır ve yine aynı hızla yukarı doğru çekilir. Kaplama ve süzülme aşamalarından sonra solden yukarı doğru çıkarılan taşıyıcı üzerindeki fazla solüsyon buharlaşır ve taşıyıcı üzerinde film kaplanmış olur.



Şekil 3.3 : Daldırma yönteminin aşamaları.

Bu yöntemle düzgün kalınlıkta film elde edilebilmek mümkündür. Film kalınlığı kontrol edilebilmekte ve çok tabakalı kaplama yapılabilir. Bunun yanısıra değişik optik özellikleri olan tabakalar da bu yöntemle üretilmektedir. Daldırma yüzeyi (taşıyıcı) tüp veya boru gibi değişik geometrik şekillerde olabilmektedir.

Yukarı doğru hareket eden taşıyıcının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti, yerçekimi kuvveti, taşıyıcıya tutunmaya çalışan solün yüzey gerilimi, kaplama bölgesi sınırında sıvıya etki eden iç kuvvetler, ayırma ve birleştirme basıncı etkili olan parametrelerdir. Solün yüzey geriliminin kaplamanın gerçekleşebilmesi için mümkün olduğu kadar küçük olması gerekmektedir. Bunun yanında kaplama bölgesi sınırında sıvıya etki eden iç kuvvetler, taşıyıcıya yapışmanın sağlanabilmesi için küçük olmalıdır. Oluşturulan filmin kalınlığı,

$$d = C \left(\frac{\eta u}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilmektedir ki burada d kalınlık, C bir sabit, η viskozite, u taşıyıcının çekilme ve daldırılma hızı, ρ yoğunluk ve g yerçekimi ivmesidir.

Bunun yanında daldırma yönteminde kaplanan filmin kalınlığı, geri çekme hızı, sistemi Newtonyen rejiminde tutacak şekilde seçildiğinde aşağıdaki Landau-Levich tarafından üretilen bağıntı ile hesaplanabilmektedir.

$$d = 0.94 \frac{(\eta u)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (3.6)$$

Burada daha önce tanımlandığı üzere d kalınlık, C bir sabit, η viskozite, u taşıyıcının çekilme ve daldırılma hızı, ρ yoğunluk ve g yerçekimi ivmesini yanı sıra γ_{LV} sıvı-buhar yüzey gerilimidir.

3.2.2.2 Döndürme yöntemi

Döndürme yönteminde taşıyıcı yatay olarak yerleştirilir. Öncelikle taşıyıcı üzerine kaplanmak istenen madde damlatılır, sistemin dönmeye başlaması ile merkezciil kuvvet oluşur ve bu kuvvetin etkisiyle solüsyon taşıyıcı yüzeyine dağılır. Bu sırada yüzeye tutunamayan damlacıklar dışarıya savrulur. Döndürme işlemi durdurulduktan sonra solüsyonun fazlalık kısmı buharlaşır (Şekil 3.4). Film tamamen kurutulduktan sonra, oluşan filmin üzerine başka filmler kaplanabilir.

Olayı daha detaylı izah etmek gerekirse, birinci aşama olan damlatma aşamasında kaplanacak çözelti tüm yüzeyi kaplayacak şekilde damlatılarak yüzeye aktarılır. Çözeltinin yüzeye dağıtıldığı bu aşama çoğunlukla son kalınlık için gerekli olandan fazla miktarda sıvı içerir.

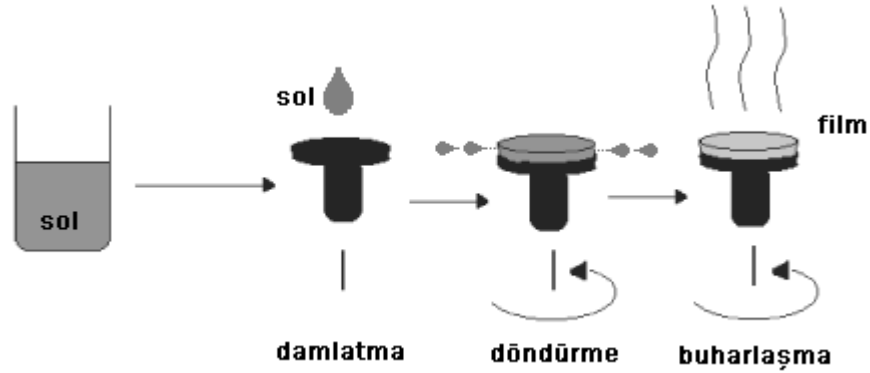
İkinci aşama (döndürme) taşıyıcının istenilen son dönme hızına ulaştırıldığı aşamadır. Bu aşama genellikle taşıyıcı yüzeyinden dönme hareketi nedeniyle etkin bir şekilde çözelti ayrılması ile karakterize edilir. Taşıyıcı üzerindeki sıvının başlangıç derinliği yüzünden bu aşamada spiral girdaplar mevcut olabilir; bu girdaplar, taşıyıcının daha hızlı dönmesi nedeniyle sıvı tabakanın üst kısmında sarf edilen atalet momenti tarafından oluşturulan sarmal hareket ile şekil bulur. Sonuç olarak, sıvı tabaka artık tamamıyla taşıyıcı ile ortak dönecek kadar incelmıştır ve sıvı kalınlığı farkı ortadan kalkmıştır. Nihayet taşıyıcı arzu edilen hıza ulaşır ve sıvı tabaka da artık viskoz kuvvetlerinin rotasyonel hızlanmayı tamamen dengelediği kalınlığa ulaşmıştır.

Buharlaşma aşaması, taşıyıcı sabit bir hızda döndüğünde ve viskoz kuvvetlerinin sıvının incelme süreci üzerinde baskın olduğu aşamadır, bu aşama ise kademeli sıvı tabakanın incelmesi ile karakterize edilir. Sıvı incelmesi genel olarak oldukça

düzgündür. Buharlaşabilen çözücülerini içeren çözeltilerde bu aşamada renklenmeler görülür. Sıvı düzenli olarak dışa doğru aktığından kenar etkileri de sıkça görülür. Ancak sıvının dışa yani yüzey üzerinden atılabilmesi için taşıyıcı kenarında damlalar oluşturmaldır. Böylece yüzey gerilimi, viskozite, dönme oranı vb. süreçlere bağlı olarak, kaplamanın kenar kısmında çok küçük bir kalınlık farkı olabilir.

Eğer kullanılan çözelti Newtonyen akışkanına uygun bir sıvı ise yani sürtünme kuvveti, hız gradyenti ile lineer bir değişim sergiliyorsa ve eğer sıvı kalınlığı başlangıçta taşıyıcı boyunca düzgün ise, ideal koşullar altında kaplama esnasında herhangi bir zamanda da düzgün olacaktır.

Buharlaşıma aşamasında, taşıyıcının sabit bir hızla döndüğünden dolayı çözücünün buharlaşması ve kaplamanın incelme süreci baskındır. Bu aşamanın sonunda sıvı artık jel durumundadır.



Şekil 3.4 : Döndürme yönteminin aşamaları.

Dönme aşamasında sıvı düzenli bir şekilde yayılmaya eğilim göstermektedir. Dolayısıyla oluşan film, düzenli bir kalınlığa sahip olmaktadır. Daldırarak kaplamaya göre daha sıkı bir yapı oluşmaktadır ve bu yöntem ile de çok tabakalı kaplama yapılabilir. Daldırma yöntemine göre daha az solüsyona ihtiyaç duyulduğundan daha ekonomiktir.

Uçucu olmayan maddelerin konsantrasyonu, viskozite ve açısal hız etkili olan parametrelerdir. Eğer yoğunluk artarsa akışkanlığa karşı direnç de artar. Açısal hız (döndürme hızı) artırıldığında, daha çok madde atılacağı için film kalınlığında azalma gözlenir. Bu yöntemle kaplanan filmler için kalınlık,

$$d(t) = \frac{d_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 d_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilmektedir ki burada d_0 ilk kalınlık, t zaman, ω açısal hız, ρ yoğunluk ve η viskozitedir (Brinker ve Scherer, 1990).

Daldırma veya döndürme yöntemleri ile taşıyıcı malzeme üzerine kaplama yapıldıktan sonra filmlerin yapısının sıkılaşması için mutlaka ısıtım işlem görmeleri gerekmektedir. Uygulanacakları alana göre filmler belli sıcaklıklarda belli sürelerle fırında ısıtım işlemine tabi tutulurlar.

4. SİLİSYUMDİOKSİT (SiO₂) NANOYAPILAR

4.1 Genel Bilgiler

Silisyumdioksit, doğada yaygın olarak kum veya kuartz halinde bulunur. Camın birçok çeşidinin ve çimento gibi malzemelerin temel bileşenini oluşturmaktadır. Silisyumdioksit; cam, jel, porselen, aerogel gibi birçok formda üretilir. Silisyumdioksit düşük termal genleşme katsayısına sahiptir ve yüksek erime sıcaklığı nedeniyle ısıya karşı dayanıklı bir malzemedir. Saf kristal halindeki kuartzların kompozisyonundan oluşan kristalleşmiş silisyumdioksit, bu nedenle fırın yapımında kullanılmaktadır. Sentetik amorf silisyumdioksit, saydam ve renksiz camı oluşturur; cam bardaklar, şişeler ve pencere camlarının üretiminde kullanılır. Silisyumdioksit jel (aslında jel değil katı bileşik) giyimde ve deri ürünleri gibi bazı eşyaların nem almasını önlemek üzere kurutucu madde olarak karşımıza çıkmaktadır. Silisyumdioksit sulu çözeltisi olan silisik asit şeklinde ise diş plaklarını aşındırma amacıyla diş macunu olarak kullanılmaktadır. Silisyumdioksit nanotoz ve silisyumdioksit nanoparçacıkları nano ölçekteki diğer parçacıkların da sahip olduğu gibi yüzey alanı büyük olan parçacıklardır. Nanoyapılı silisyumdioksit nanoparçacıkları 5-100 nm boyutunda ve gram başına 25-50 m² yüzey alanına sahiptir. Nanosilisyumoksit parçacıkları son derece yüksek saflıkta kaplanmış halde ve dağılmış formda bulunabilmektedir ve nanosıvı halinde de elde edilebilmektedir. Nanosıvılar genel olarak ya yüzey aktif maddesi (surfactant) ya da yüzey yükü teknolojisinde kullanılan çözelti içindeki asılı kalmış nanoparçacıklardan oluşmaktadır.

Çizelge 4.1 : Silisyumdioksitin genel özellikleri.

Özellik	Değer
Moleküler formülü	SiO ₂
Molar kütlesi	60.1
Yoğunluğu	2.2 kg/m ³
Erime sıcaklığı	1650 (±75) °C
Kaynama sıcaklığı	2230 °C

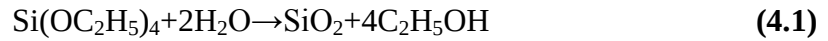
4.2 Uygulama Alanları

Bunun yanında silisyumdioksit; “silikon” şeklinde çok sayıda mikroelektronik uygulamada, camdan 1000 defa daha az yoğun olan “aerojel” şeklinde uzay mekiklerinde yıldız ve uzaydaki tozları toplayan kollektörün hammaddesi olarak, Silisyumdioksit nanoparçacıkları mikro ve nano elektromekanik sistemler (MEMS ve NEMS) gibi nanoelektronik ve fotonik sistemlerde; biyoışaretçiler, biyoteşhis ve biyosensörler gibi biyonano malzemelerde; polimerler, tekstil ürünleri, yakıt hücreleri katmanları, kompozitler ve güneş enerjisi malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Bunların yanısıra, sahip oldukları büyük yüzey alanları nedeniyle sıçratma hedef malzemesi olarak da tercih edilmektedir. Optik filtreler, çok katmanlı piroelektrik ince film dedektörleri, seramik endüstrisi, lityum pilleri, termokromik malzemeler, gaz sensörleri ve biyoanalitik uygulamalar, floresans pH sensörleri, nem sensörleri üretiminde de ince film taşıyıcı malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Silisyumdioksit filmlerin, özellikle tek bir dalgaboyunda ışığı geçirmeyi hedefleyen optik filtrelerdeki uygulamaları ile kızılötesi radyasyonu algılayabilmeyi sağlayan ve gaz sensörü ya da alev sensörü gibi çalıştırılabilen piroelektrik dedektörlerde, silikon taşıyıcı ile piroelektrik film katmanı arasında ısı iletimi sırasında ısı kaybını minimuma indiren tek malzeme olduğu için silisyumdioksit tercih edilmektedir.

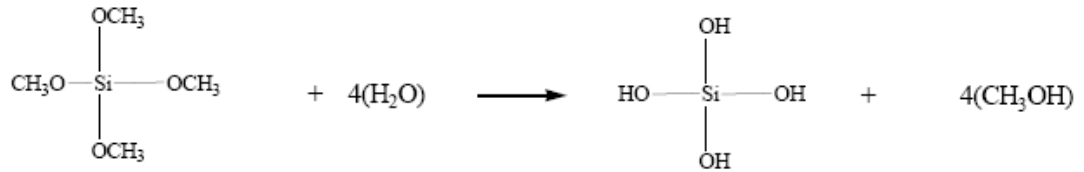
Silisyumdioksit nanokristalleri ise dielektrik kaplamalar olarak, güneş pili uygulamalarında, gaz sensörü olarak, plastikler, polimerler gibi diğer malzemelerle birlikte elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle daha ileri araştırmalarda kullanılmaktadır. Bunların yanısıra, silisyumdioksit nanoparçacıkları tıpta kanserli hücrelerin yok edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. 100 nm genişliğinde silisyumdioksit parçacıkları etrafına altın kaplanarak oluşturulan nano kabuklar, tümörlü veya kanserli hücrelerin bulunduğu bölgeye enjekte edilir. Bölge üzerine kızılötesine yakın lazer ışını gönderildiğinde rezonans elektron titreşimleri oluşması nedeniyle plazmonlar uyarılarak; çevredeki diğer sağlıklı hücrelere zarar vermeksizin tümörlü hücrelerin ısınması ve yok edilmesi sağlanmaktadır. Termokromik özellik gösteren bir malzeme olan vanadyumoksit ile birlikte kullanıldığında ise vanadyumoksitin geçirgenliğini artırarak optik özelliklerini iyileştirdiği gözlenmiş ve termokromizm alanında da kaplama malzemesi olarak silisyumdioksit kullanılmaya başlanmıştır.

4.3 Silisyumdioksit Nanoyapıları Elde Etme Yöntemleri

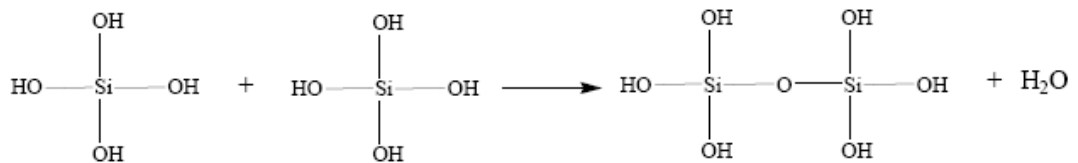
Nanotel, nanotüp, nanoçubuk ve nanoparçacık formlarında silisyumdioksit nanoyapıları elde etmek için sıçratma ve sol-jel yöntemleri kullanılmaktadır. Silisyumdioksit nanomalzemeleri sol-jel yöntemi ile elde edebilmek için başlangıç malzemesi olarak genellikle TEOS kullanılmaktadır. TEOS malzemesi SiCl_4 ve etanolün reaksiyonundan elde edilmektedir. Sıvı haldeki alkoksitin hidroliz reaksiyonu şekilde verilmiştir. Hidrolize edilmiş tetrahedral silisyumdioksit yoğunlaşma reaksiyonuna girer, bu reaksiyon sonucu elde edilen ürünler ise Si-O-Si bağları ve su olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunların yanı sıra, silanol adı verilen SiOH grupları ve etoksi grubuna dahil olan $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ içeren hidroliz reaksiyonundan kalan ara ürünler de ortamda mevcuttur. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan metaloksitlere veya hidroksitlerle birlikte bulunan veya onlara tutunan organik gruplar nanoboyutta kümelenmelerin oluşumuna neden olurlar. Bu organik grupların tamamlanmamış hidroliz reaksiyonundan veya hidrolize olamamış organik ligantlardan hasıl oldukları düşünülmektedir. Nanoboyuttaki kümelenmelerin çapları, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının kontrolü ile sağlanabilen reaksiyonlardan elde edilen son ürünlerin morfolojisi ve yapısına bağlı olarak değişmektedir. Yoğunlaşma reaksiyonunun sonunda SiO_2 oluşumunun reaksiyon denklemi



olarak yazılabilmektedir.



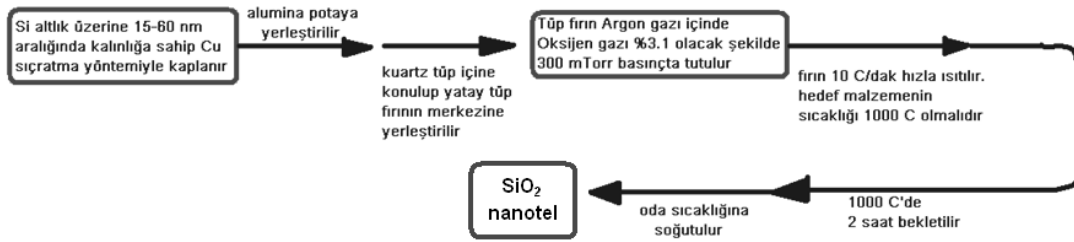
Şekil 4.1 : Hidroliz reaksiyonu



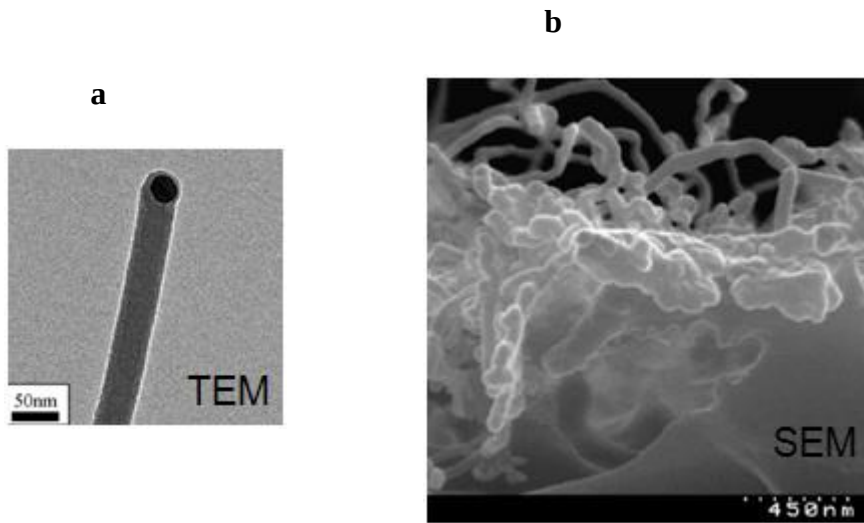
Şekil 4.2 : Yoğunlaşma reaksiyonu

Reaksiyon kinetiğine göre, reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştiğinde oldukça yavaş olduğundan tamamlanması için birkaç gün beklenmesi öngörülmektedir. Bu nedenle, çözeltiye asit veya baz katalizör ilave edilirse, reaksiyon hızı artar. Asit katalizör olarak HCl veya HNO₃ gibi bir protik asit kullanılabilir. Baz katalizör olarak genellikle amonyum çözeltisi veya amonyum florid kullanılır.

Silisyumdioksit nanomalzemeleri sıçratma yöntemi kullanılarak elde edebilmek için değişik taşıyıcı malzemelerle birlikte hedef malzeme olarak silisyumdioksit kullanılmaktadır. Örneğin, silisyumdioksit nanotel eldesi için sıçratma yöntemi kullanılarak öncelikle silisyum taşıyıcı üzerine bakır kaplanıp sonra yatay tüp fırında argon ve oksijen atmosferinde basınç altında hedef malzeme olan silisyumdioksit kaplanır ve nanotel üretimi sağlanmış olur. Şekil 4.3'te silisyumdioksit nanotelin üretim aşamaları gösterilmektedir. Elde edilen nanotellerin Şekil 4.4'teki SEM ve TEM görüntüleri incelendiğinde ortalama çaplarının yaklaşık olarak 35 nm olduğu bulunmuştur.

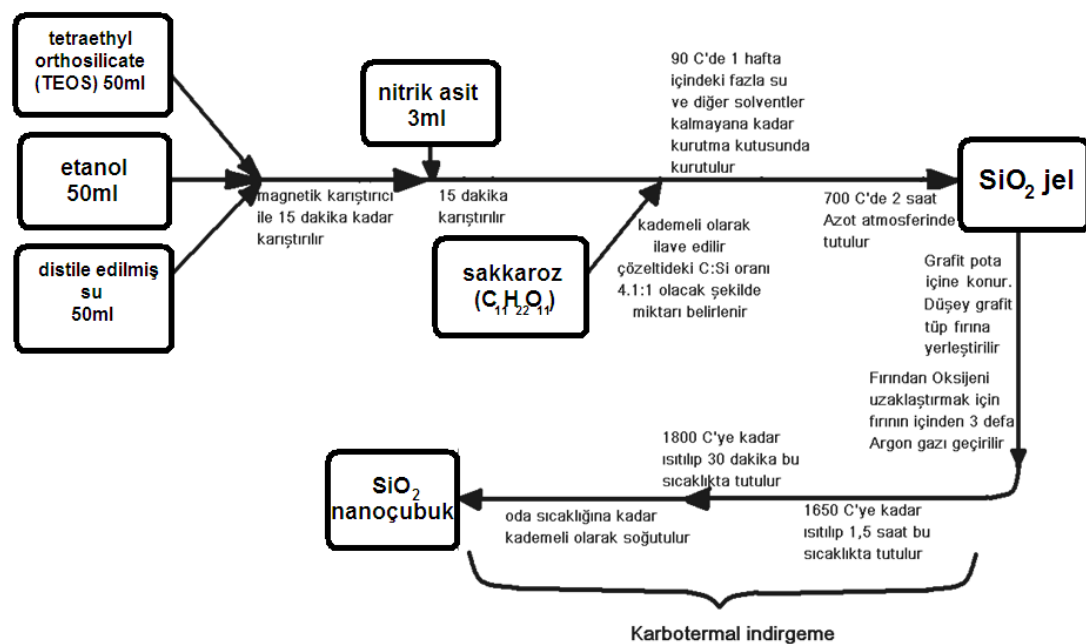


Şekil 4.3 : Silisyumdioksit nanotelin tüp fırında sıçratma yöntemi kullanılarak eldesi.



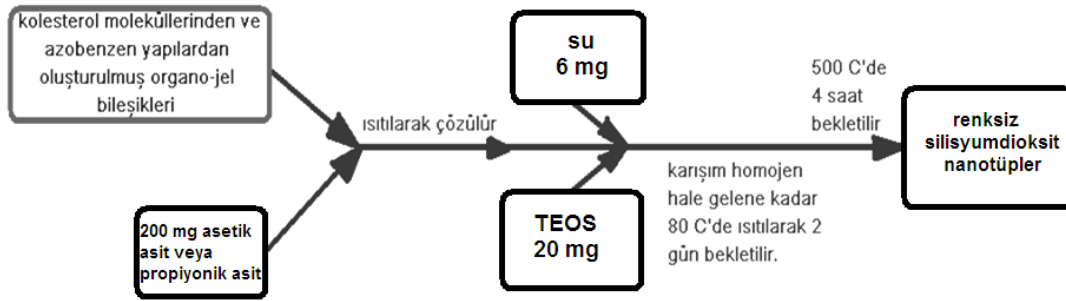
Şekil 4.4 : Silisyumdioksit nanotellerin a) TEM, b) SEM görüntüleri.

Sol-jel yöntemi ile silisyumdioksit nanoçubuk Şekil 4.5'te anlatıldığı üzere elde edilebilmektedir. Başlangıç malzemesi olarak TEOS, etanol ve distile edilmiş su kullanılmaktadır. Bu kimyasallar manyetik karıştırıcıda 15 dakika kadar karıştırıldıktan sonra reaksiyonu hızlandırmak için katalizör olarak nitrik asit ve yavaş yavaş çözeltideki C:Si oranı 4.1:1 oluncaya kadar karışıma sakkaroz ilave edilmektedir. Daha sonra kurutma işlemi 90 °C sıcaklıkta 1 haftada gerçekleştirilerek çözelti içindeki fazla su ve alkolün buharlaşması beklenir. 700 °C'de azot atmosferinde yapılan sinterleme işleminin sonunda ise silisyumdioksit jel oluşur. Tüp fırında oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması için öncelikle argon gazı 3 defa fırın içinden geçirilir, 1650 °C'de 1,5 saat ve 1800 °C'de 30 dakika ısıtılma tabi tutulan jel oda sıcaklığına kadar kademeli olarak soğutulduğunda silisyumdioksit nanoçubuklar elde edilir (Meng, 1998).

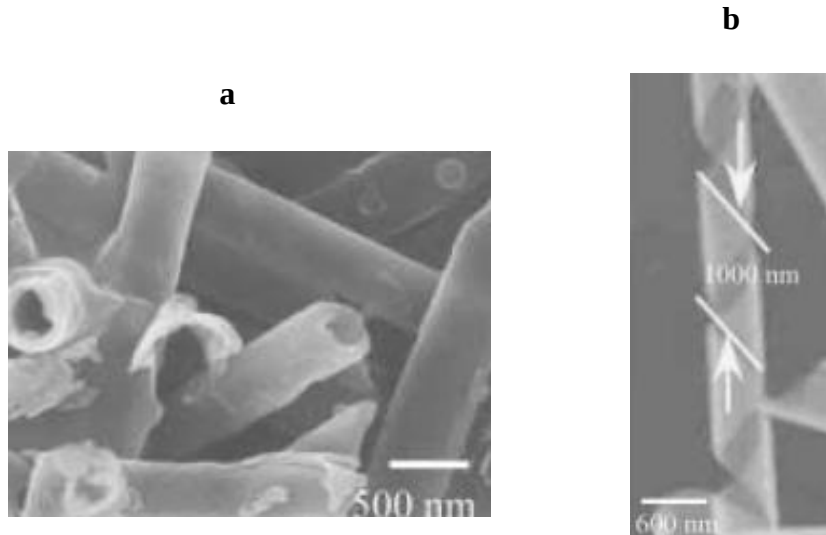


29

Organo-jel bileşikler başlangıç malzemesi olarak kullanıldığında sol-jel yöntemi ile silisyumdioksit nanotüpler elde edilebilmektedir. Bu bileşikler, kolesterol molekülleri ve azobenzen yapıları ihtiva etmektedir. Asetik asit veya propiyonik asit kullanılarak çözüldükten sonra, özettiye su ve TEOS ilavesi ile elde edilen karışım homojen hale gelene kadar 80 °C sıcaklıkta ısıtılarak 2 gün bekletilir (Şekil 4.6). Sinterleme işlemi 500 °C sıcaklıkta 4 saat gerçekleştirilir ve sonuç olarak silisyumdioksit nanotüpler elde edilir. Oluşan nanotüplerin Şekil 4.7 a'daki SEM ile ölçülen yüzey görüntüleri incelendiğinde 500-600 nm genişliğinde oldukları ve yer yer sarmal bir yapının tekrar ettiği görülmektedir. Bu sarmal yapının kalınlığının 1000 nm olduğu Şekil 4.7 b'de TEM resminde gösterilmektedir (Jung ve diğ., 2003).

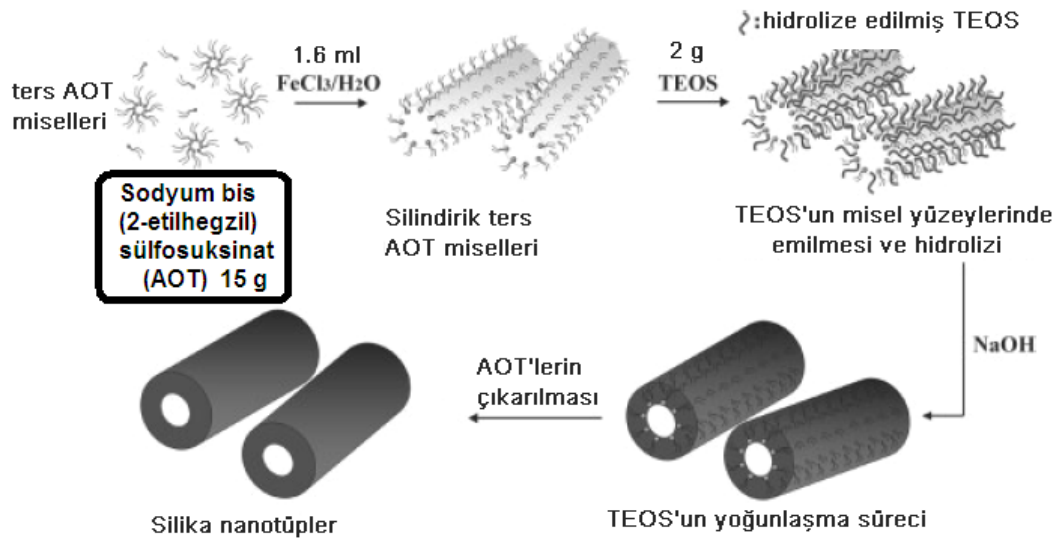


Şekil 4.6 : Silisyumdioksit nanotüplerin organo-jel bileşikler kullanılarak sol-jel yöntemi ile eldesi.

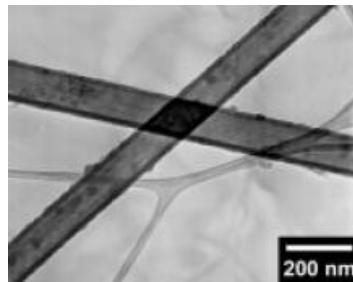


Şekil 4.7 : Silisyumdioksit nanotüplerin a) SEM, b) TEM görüntüleri.

Miseller kullanılarak ise silisyumdioksit nanotüpler Şekil 4.8'deki sol-jel yöntemi ile oluşturulabilmektedir. Burada diğer nanotüp hazırlama metotlarından farklı olarak sodium bis (2-etilhegzil) sülfosusinat yani AOT malzemesi kullanılmaktadır. Demirklorür ve su karışımı içindeki ters AOT miselleri çözeltisine TEOS eklenerek hidroliz olayı gerçekleştirilir. Daha sonra sodyumhidroksit eklenmesi ile yoğunlaşma reaksiyonu başlar ve çözelti içinden AOT misellerinin çıkarılması sonucu AOT misellerinin şeklini alan silisyumdioksit nanotüpler elde edilir. Oluşan nanotüplerin TEM görüntüsü Şekil 4.9'da görülmektedir. Buna göre yaklaşık 100 nm genişliğindeki şeffaf silisyumdioksitler elde edilmiştir (Jang ve diğ., 2004).



Şekil 4.8 : Silisyumdioksit nanotüplerin ters AOT miseller kullanılarak eldesi.



Şekil 4.9 : Silisyumdioksit nanotübün TEM görüntüsü.

Bunların yanı sıra karbon nanotüpler kullanılarak da nanokompozit filmler hazırlanıp silisyumdioksit nanotüplerin oluşumu da sağlanabilmektedir. Örneğin tek duvarlı karbon nanotüp-silisyumdioksit nanokompozit filmin sol-jel yöntemi ile elde edilmesi için öncelikle sodyum silikat ve deiyonize su karıştırılarak karışıma katyonik stren eklenir ve 10 dakika kadar karıştırılmaya devam edilir. Çözeltideki sodyum çıkarılmış olur ve reaksiyon bitiminde oluşan ürünün stabil hale gelmesi için yaşlanma süreci beklenir. Çözeltiye silisik asit ilave edilir ve tek duvarlı karbon nanotüp eklendikten sonra daldırma yöntemi ile kaplanır. Öncelikle oda sıcaklığında daha sonra ise 400 °C sıcaklığındaki fırında kurutulan filmin silisyumdioksit nanotüpler içerdiği gözlenmiştir. Elde edilen filmlerin mikrosertlik ölçümleri ve mikroyapısal gözlemleri ile mekanik ve elektriksel özelliklerinin saf silisyumdioksit filme göre daha iyi olduğu saptanmıştır. Üretilen nanokompozit malzemeler bu iyileştirilmiş özellikleri sebebiyle seramik-karbon nanotüp nanokompozit elektrotu, dalga klavuzları ve lineer olmayan optik gibi birçok alanda kullanılabilmektedir (Andrade, 2007).



Şekil 4.10 : Silisyumdioksit nanotüplerin karbon nanotüpler kullanılarak eldesi.

Ancak sıçratma ve sol-jel yöntemleri kullanılarak elde edilen tüm silisyumdioksit yapıların son derece zor, uzun ve pahalı süreçler gerektirdiği gözlenmiştir. Daha kolay, kısa sürede gerçekleştirilen ve daha ucuza mal edilebilecek yöntemler kullanılarak silisyumdioksit yapıları elde etmeye yönelik çalışmalar birçok grup tarafından sürdürülmektedir. Bu çalışmalardan biri de silisyumdioksit nanoparçacıklar üretmek üzere sol-jel yöntemi kullanılarak Bölüm 5'te izah edilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren sol hazırlanırken öncü başlangıç malzemesi olarak genellikle TEOS, baz katalizör, deiyonize su ve alkol olarak da etanol kullanılmaktadır. Bu çalışmada etanol içinde TEOS çözüldükten sonra deiyonize su eklenerek karıştırılıp içine solün pH değeri 11 oluncaya kadar amonyumhidroksit damlatılmıştır. Bu şekilde hazırlanan beyaz renkteki sol (nano-SiO₂ solü), taşıyıcı cam üzerine döndürme yöntemi ile kaplanarak ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Elde edilen sol ile diğer metaloksit solların (silisyumdioksit, titanyumdioksit ve alüminyumoksit solları) 1:10 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan yeni sollar döndürme cihazı ile taşıyıcı üzerine kaplanıp ısıtılma işlemi tabi tutularak filmler oluşturulmuştur. Oluşan nanokompozit ince filmlerin optik özellikleri, yaptıkları kimyasal bağlar, kristal yapıları ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. Bu özelliklere filmlerin içerdikleri nanoparçacıkların boyutlarının ve ısıtılma sıcaklığının etkisi irdelenmiştir. Bunun yanında hazırlanan solların taşıyıcı üzerine kaplanmadan jelleşme süreci beklenip ısıtılma işlemi görmeleri ile toz numuneler de elde edilmiştir. Toz numunelerin TEM ile ölçümleri yapılarak elde edilen yüksek çözünürlükteki görüntüleri, parçacık boyutları açısından incelenmiş ve AFM, SEM, XRD ile belirlenen ortalama nanoparçacıkboyutları ile kıyaslanmıştır.

5.1 Nano-SiO₂ İnce Filmler

Nanotaneçiklerin ortalama boyutlarının belirlenmesi solün hazırlanma aşamasında elde edilebilmektedir. Bir Japon araştırma grubunun yaptığı bir çalışmada; TEOS, amonyumhidroksit, deiyonize su ve etanol başlangıç malzemeleri ile hazırlanan vanadyumoksit kaplanmış SiO₂ nanoparçacıkları içeren süspansiyon şeklindeki solde, parçacık boyutunun kontrol edilebileceği üzerinde durulmuştur (Suzuki, 2007).

Hazırlanan solde katalizör olarak kullanılan baz (amonyumhidroksit) konsantrasyonunun öncü malzeme olarak kullanılan TEOS konsantrasyonuna oranı 100 ile çarpıldığı takdirde, farklı bir yöntemle hazırlanan ve toz olarak elde edilen nanoparçacıkların boyutlarını verdiği ileri sürülmüştür. Bu bilgilerin ışığında,

çalışmanın bu kısmında sol-jel yöntemi ile hazırlanan solden elde edilen filmin içerdiği nanoparçacıkların boyutları benzer şekilde belirlenmeye çalışılmıştır. Aynı zamanda farklı $[\text{NH}_3] / [\text{TEOS}]$ konsantrasyon oranlarında soller hazırlanıp spin kaplama cihazı ile taşıyıcı cam üzerine tek kat olarak ince film halinde kaplandıktan sonra yaklaşık bir saat farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

5.1.1 Silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren solün hazırlanması

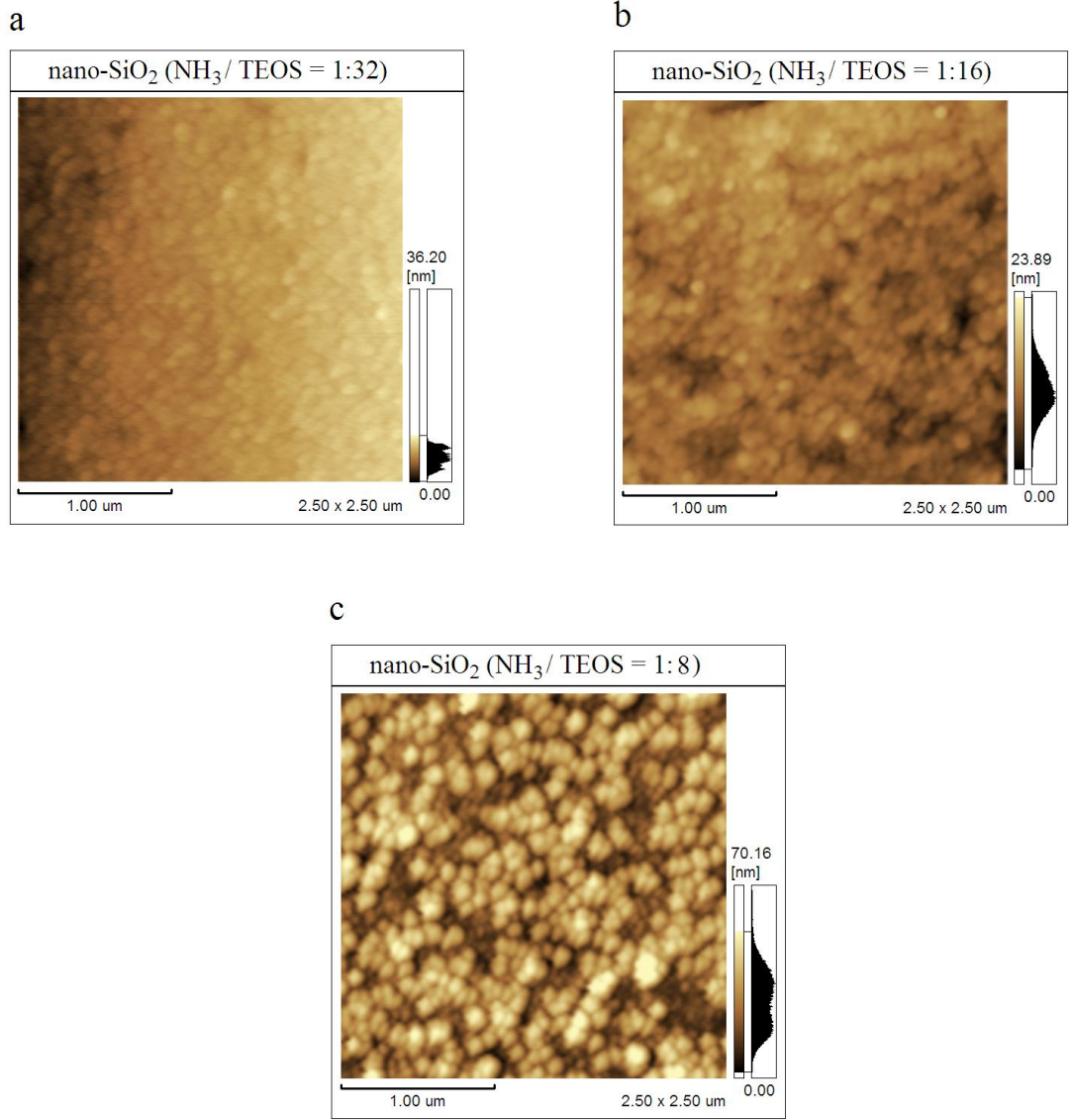
TEOS (10 ml), etanol (40 ml) içinde çözülür. Deiyonize su (20 ml) ilave edilir, magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılır. Baz katalizör olarak kullanan NH_3 (amonyak) sulu çözeltisinin TEOS'a göre farklı oranlarda 1:64, 1:32, 1:16, 1:8 çözeltiye eklenmesi ile silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren soller elde edilmektedir.

5.1.2 Nano-SiO₂ ince filmlerin hazırlanması

Hazırlanan tüm soller, corning 2947 ve kuartz cam üzerine spin coater cihazı ile 1000 devir/dakika'da 5 saniye beklemeli olarak 30 saniye süreyle kaplanmıştır. Böyle oluşturulan filmler, kurutulmaları için 450°C sıcaklığında 1 saat, kristalleşme sıcaklığı olan 1100°C'de ise 36 saat süreyle fırında ısıtılma işlemi görmüştür.

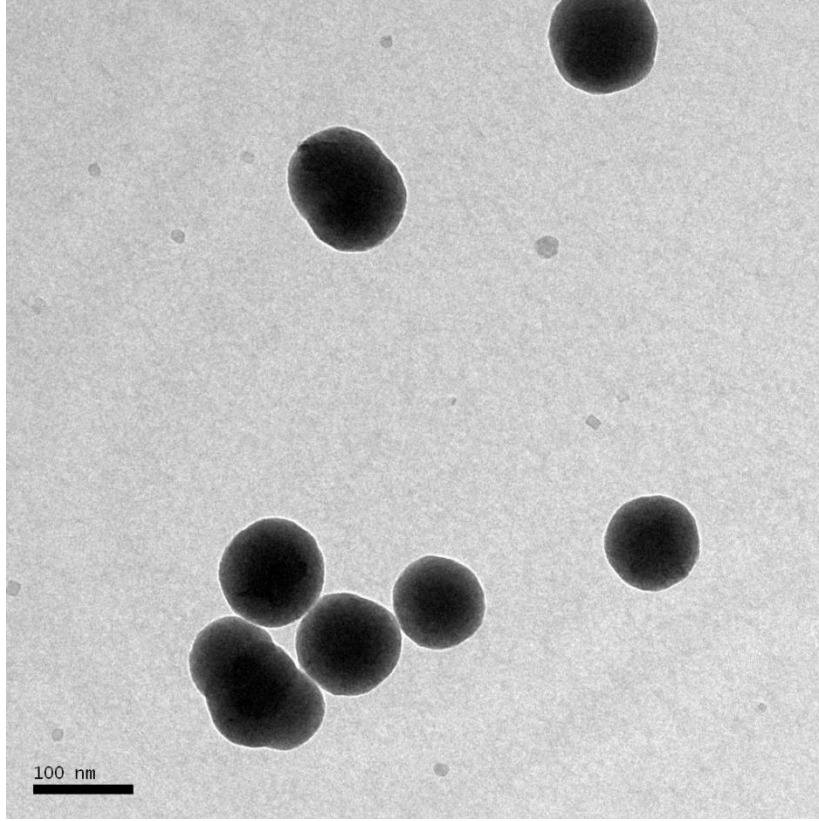
5.1.3 Nano-SiO₂ ince filmlerde tanecik boyutunun belirlenmesi

Elde edilen tüm ince filmler; aralarında sıcaklığa ve parçacık boyutuna göre mukayese yapılabilmesi için, SPM Manager Programı, 2.5 x 2.5 μm boyutlarında ve z eksenini büyütme değeri x8 olacak şekilde ayarlanıp, AFM resimleri kaydedilmiştir. Silisyumdioksit nanoparçacıkları ihtiva eden farklı $\text{NH}_3 / \text{TEOS}$ oranlarında hazırlanmış olan nano-SiO₂ solünün cam üzerine kaplanması ile oluşan ince filmlerin yüzey morfolojileri AFM ile görüntülenmiştir (Şekil 5.1). Filmlerde daha küçük parçacık boyutunu elde edebilmek için hazırlanan solün içindeki $\text{NH}_3 / \text{TEOS}$ oranını azaltmak gerektiği AFM resimlerinden açıkça görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki benzer çalışmaları da doğrulamaktadır. Nitekim, $\text{NH}_3 / \text{TEOS}$ oranı 1:32, 1:16 ve 1:8 olan filmler için ortalama parçacık boyutu sırasıyla 50, 80 ve 110 nm olarak gözlenmektedir.

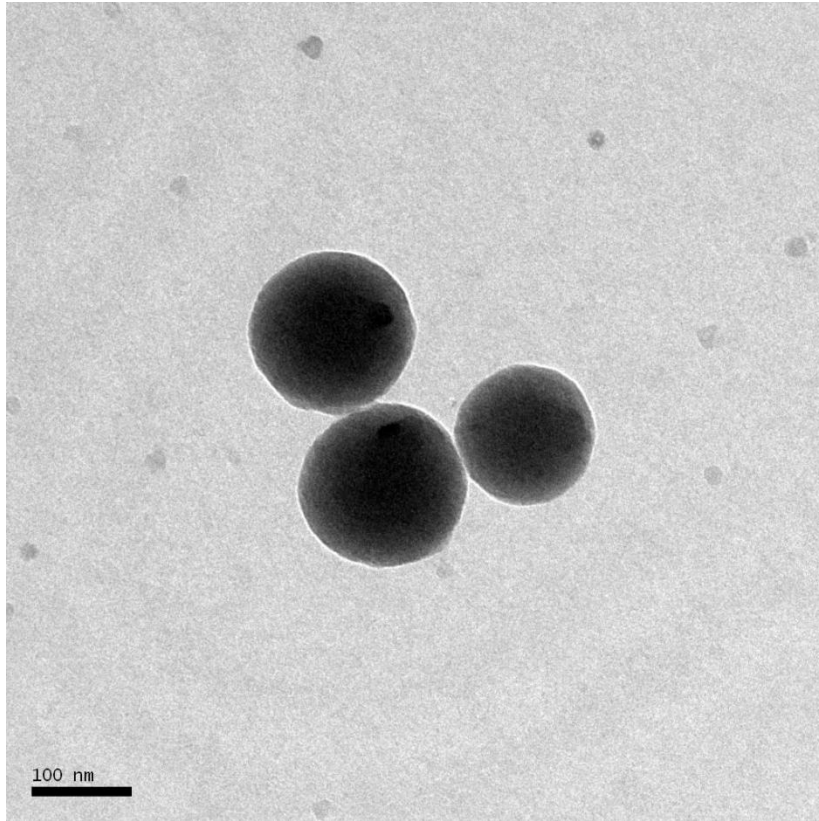


Şekil 5.1 : Farklı NH_3 /TEOS oranlarında hazırlanmış olan nano-SiO₂ sollerinin 450°C sıcaklıkta kurutulması ile oluşan ince filmlerin AFM resimleri.

Farklı NH_3 /TEOS oranına sahip sollerden hazırlanan ve 450°C’de 1 saat ısıtılma işlemi gören toz numunelerin yüksek çözünürlükteki TEM resimleri incelendiğinde NH_3 /TEOS oranı 1:16 olacak şekilde hazırlanan solden elde edilen toz numunenin yaklaşık 85 nm boyutunda parçacıklar ihtiva ettiği Şekil 5.2’de görülmektedir. NH_3 /TEOS oranı 1:8 olacak şekilde sentezlenen solden elde edilen jel fazındaki numunenin aynı sıcaklıkta ısıtılma işlemi görmesi ile oluşan toz numunenin Şekil 5.3’te verilen TEM ile çekilmiş resminde ise parçacık boyutunun 130 nm civarında olduğu gözlenmektedir. NH_3 /TEOS oranı 1:16’dan 1:8’e arttığında parçacık boyutu da artmaktadır. Bu durum, AFM resimlerini doğrular niteliktedir.



Şekil 5.2 : Nano-SiO₂ (NH₃/TEOS oranı = 1:16) solünden elde edilen 450°C’de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş toz numunenin TEM resmi .



Şekil 5.3 : Nano-SiO₂ (NH₃/TEOS oranı 1:8) tozunun 450°C’deki TEM resmi.

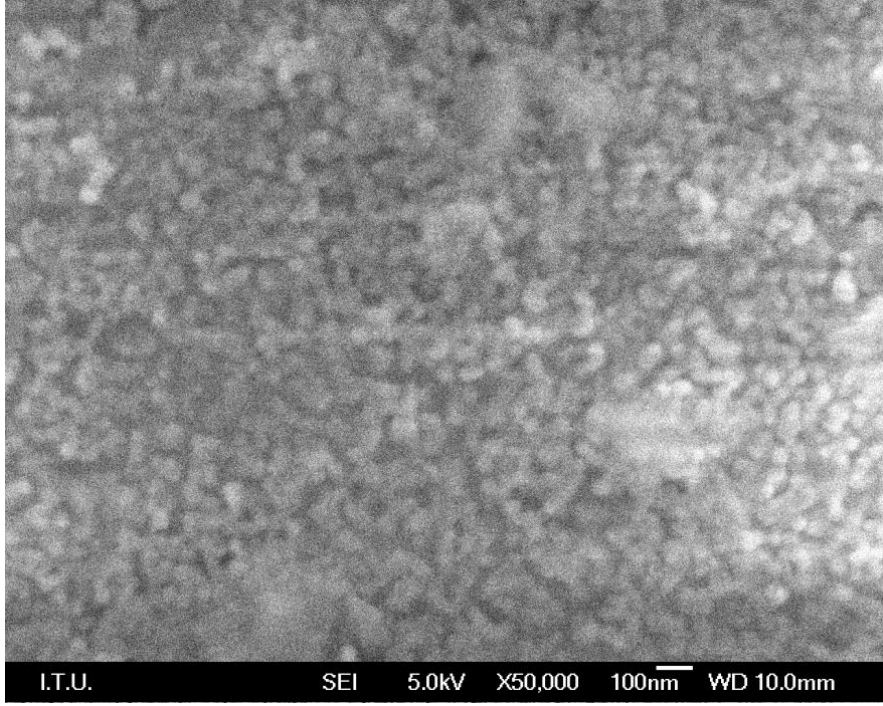
1100°C ısıtma işlem sıcaklığındaki nano-SiO₂ filmin 50.000 büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 5.4'te görülmektedir. Bu film için ortalama parçacık boyutu 15 nm olarak gözlenmektedir. Şekil 5.5'te 1100°C ısıtma işlem sıcaklığında işlem gören NH₃/TEOS oranı 1:64 olacak şekilde hazırlanmış olan nano-SiO₂ tozunun TEM ile çekilmiş resmi yer almaktadır. Yaklaşık 10 nm çapında parçacıklara sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de ise NH₃/TEOS oranı sırasıyla 1:32 ve 1:16 olan toz numunelerin 1100°C sıcaklıkta ısıtma işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen nano-SiO₂ tozlarının TEM resimleri görülmektedir. Nano-SiO₂ solün içerdiği NH₃/TEOS oranı arttığında, hazırlanan toz numunenin TEM resminde gözlenen parçacıkların boyutu 13 nm'den 30 nm'ye artmaktadır.

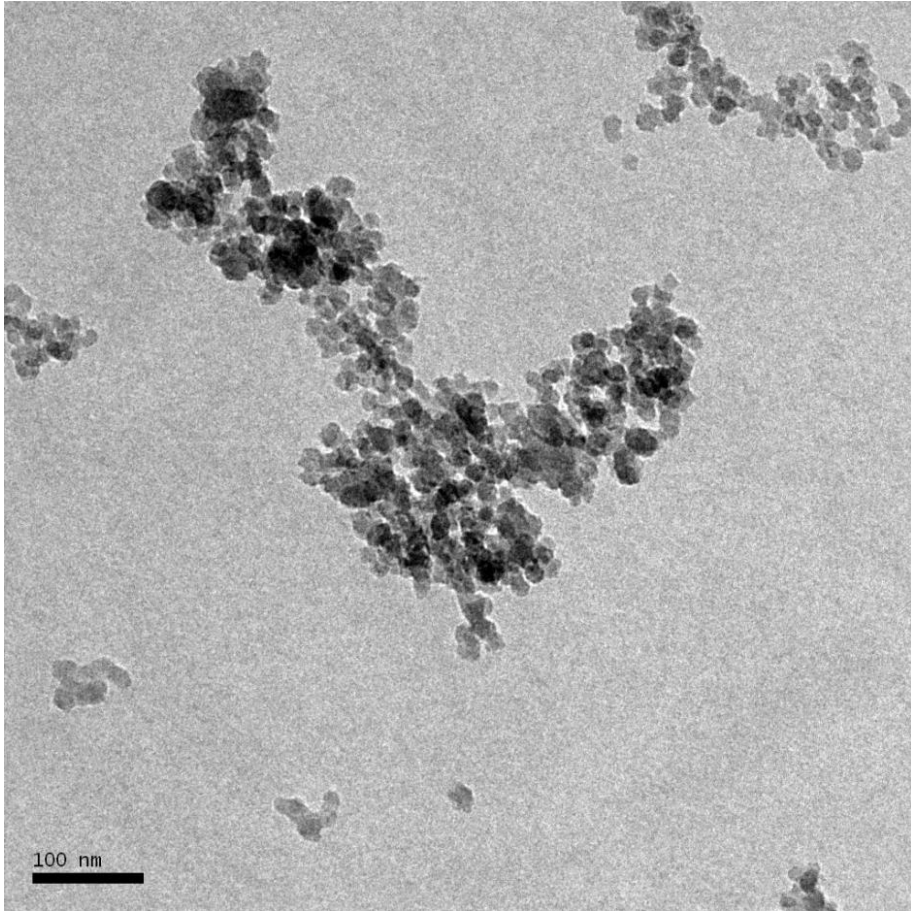
NH₃/TEOS oranı 1:16 olacak şekilde hazırlanan nano-SiO₂ tozunun 900°C ısıtma işlem sıcaklığındaki TEM resmi Şekil 5.8'de verilmektedir. Bu sıcaklıktaki parçacık boyutu yaklaşık 150 nm olarak gözlenmektedir. 450°C ısıtma işlem sıcaklığındaki TEM resmi Şekil 5.2'de verilen aynı toz numunenin parçacık boyutu ile kıyaslandığında sıcaklığın artmasıyla parçacık boyutunun da arttığı görülmektedir.

Şekil 5.9'da ise aynı koşullarda hazırlanmış toz numunenin 650°C ısıtma işlem sıcaklığındaki TEM resmi yer almaktadır. Bu sıcaklıktaki ortalama parçacık boyutunun ise 92 nm olduğu kabul edilebilir.

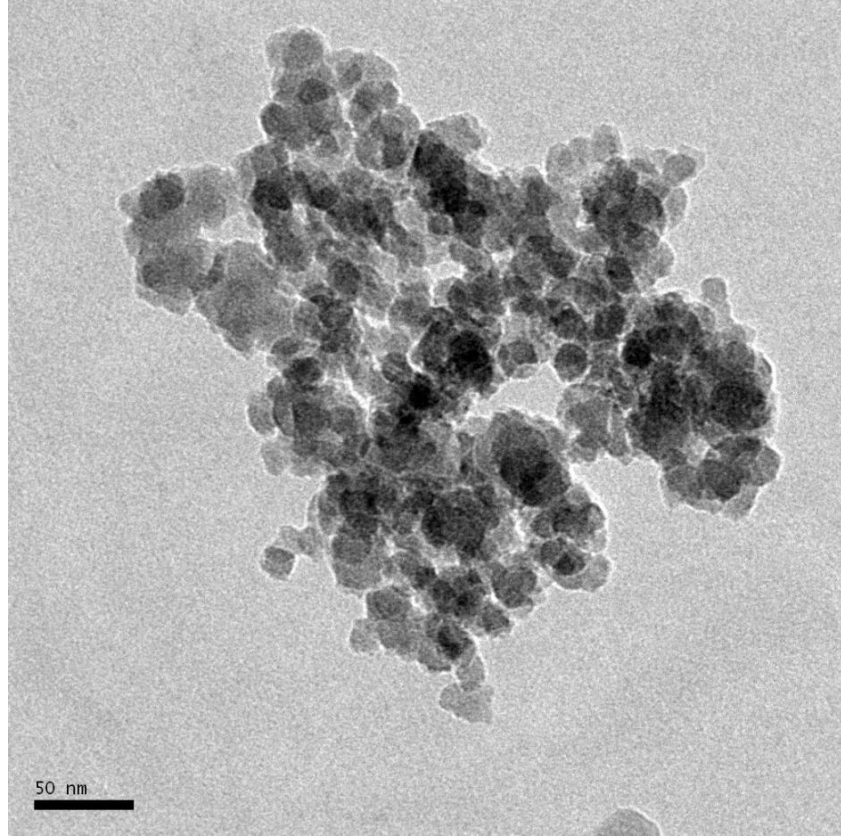
Sonuç olarak NH₃/TEOS oranı 1:16 olacak şekilde hazırlanan nano-SiO₂ tozunun Şekil 5.2, 5.7 ve 5.8'de farklı ısıtma işlem sıcaklıklarındaki TEM resimleri incelendiğinde sıcaklığın artması ile (450°C'den 900°C'ye kadar) parçacık boyutunun arttığı düşünülebilir. Diğer taraftan 1100°C ısıtma işlem sıcaklığına tabi tutulan toz numune için parçacık boyutunda sıcaklığın artmasıyla önemli miktarda bir azalma söz konusudur. Bunun sebebi olarak 1100°C ısıtma işlem sıcaklığında nanosilisyumdioksitin kristal faza geçmesi gösterilebilir. Bölüm 5.1.4'te kristal faza geçişi detaylı olarak incelenecektir.



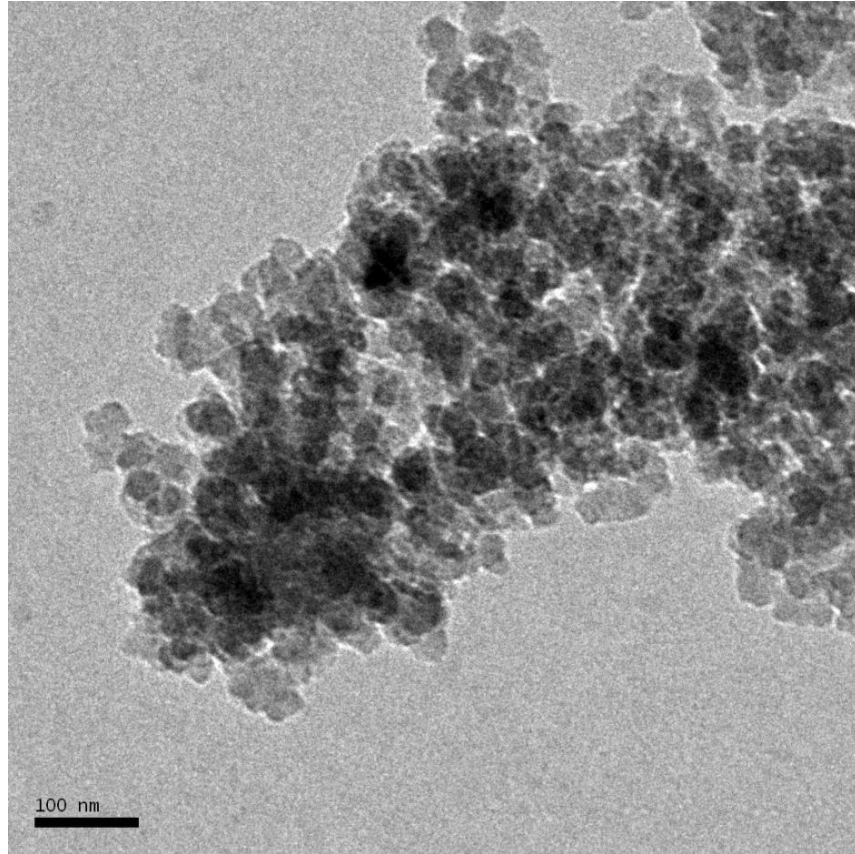
Şekil 5.4 : Nano-SiO₂ (NH₃/TEOS oranı = 1:32) solünden elde edilen 1100°C’de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş filmin SEM resmi.



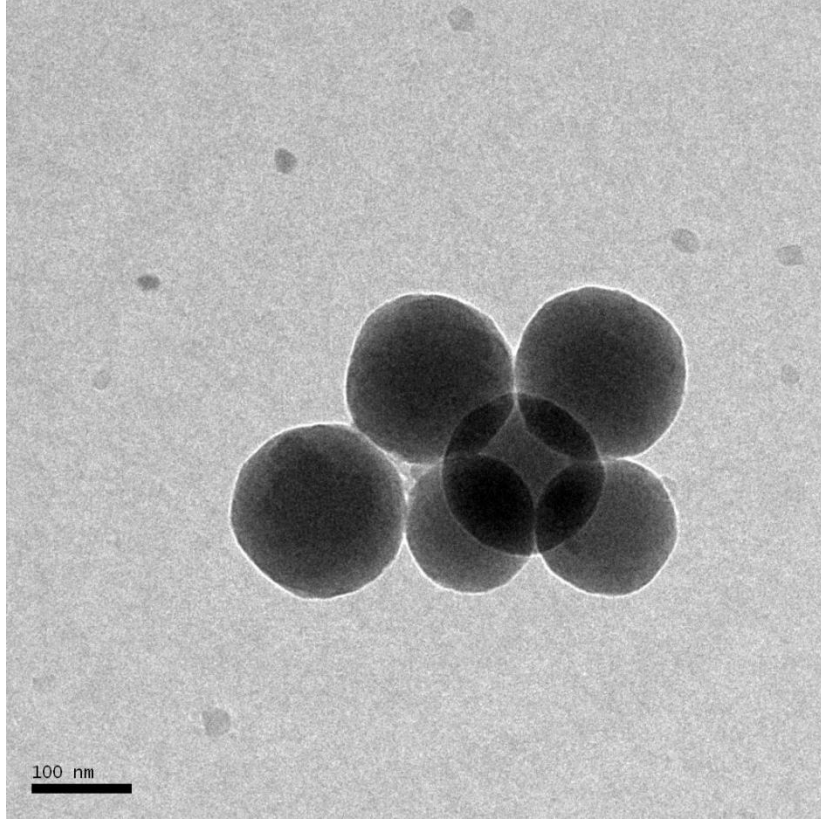
Şekil 5.5 : Nano-SiO₂ (NH₃/TEOS oranı = 1:64) solünden elde edilen 1100°C’de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş toz numunenin TEM resmi.



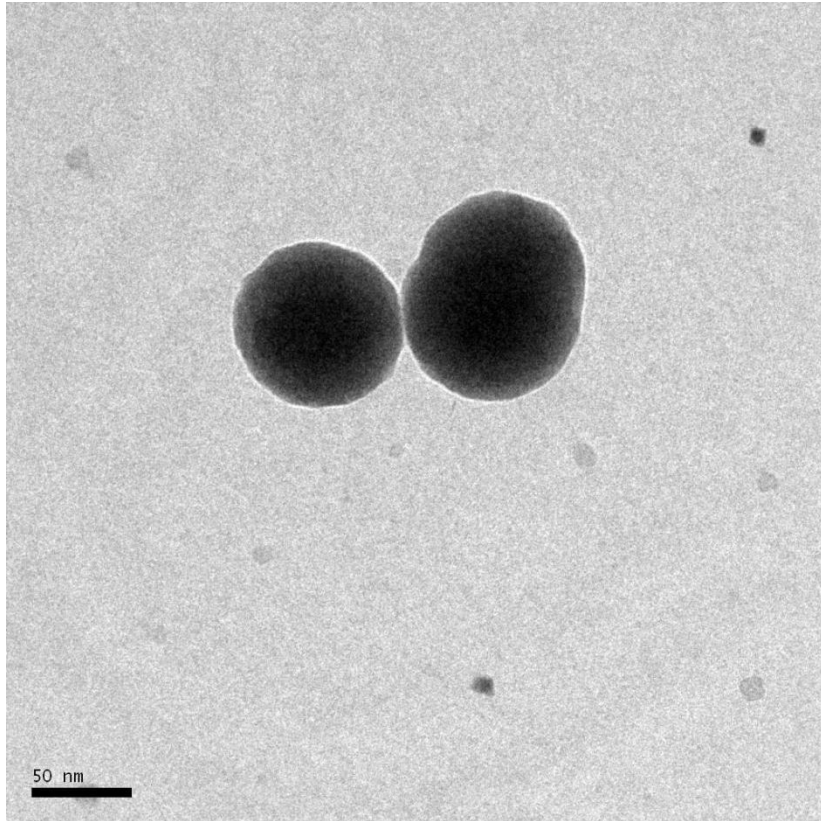
Şekil 5.6 : nano-SiO₂ (NH₃/TEOS oranı 1:32) tozunun 1100°C’deki TEM resmi.



Şekil 5.7 : nano-SiO₂ (NH₃/TEOS oranı 1:16) tozunun 1100°C’deki TEM resmi.



Şekil 5.8 : nano-SiO₂ (NH₃/TEOS oranı 1:16) tozunun 900°C'deki TEM resmi.



Şekil 5.9 : nano-SiO₂ (NH₃/TEOS oranı 1:16) tozunun 650°C'deki TEM resmi.

5.1.4 Nano-SiO₂ ince filmin kristal yapısı

1000°C ısıtıl işlem sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda silisyumdioksit malzemesinin amorf yapıdan uzaklaşıp kristal hale geçtiği bilinmektedir. Nano-silisyumdioksit filmin kristal hale geçtiği ısıtıl işlem sıcaklığını belirlemek üzere sırasıyla 450, 650, 900 ve 1100°C sıcaklıklarında ısıtıl işleme tabi tutulan filmlerin XRD spektrumları incelenmiştir.

AFM resimlerinden nanoparçacıklar içerdiği gözlenen ve yüksek sıcaklığa dayanıklı kuvars taşıyıcı üzerine kaplanmış olan nano-silisyumdioksit filmlerin (NH₃/TEOS oranı 1:32 olan), 450, 650 ve 900°C sıcaklıklarında 1 saat ısıtıl işleme tabi tutulduğunda amorf yapıda oldukları XRD ölçümleri ile gözlenmiştir (Şekil 5.10). Bu sıcaklıklarda sadece $2\theta = 22.00^\circ$ merkezli amorf SiO₂'nin karakteristik davranışı (JCPDS 29-0085) olarak bilinen yayvan eğri görülmektedir.

1100°C sıcaklığında ise literatürde diğer gruplar (Battisha, 2002; Li, 2008) tarafından da belirlenmiş olan α -cristobalite (JCPDS 00-001-0438) kristal fazı kendini göstermektedir.

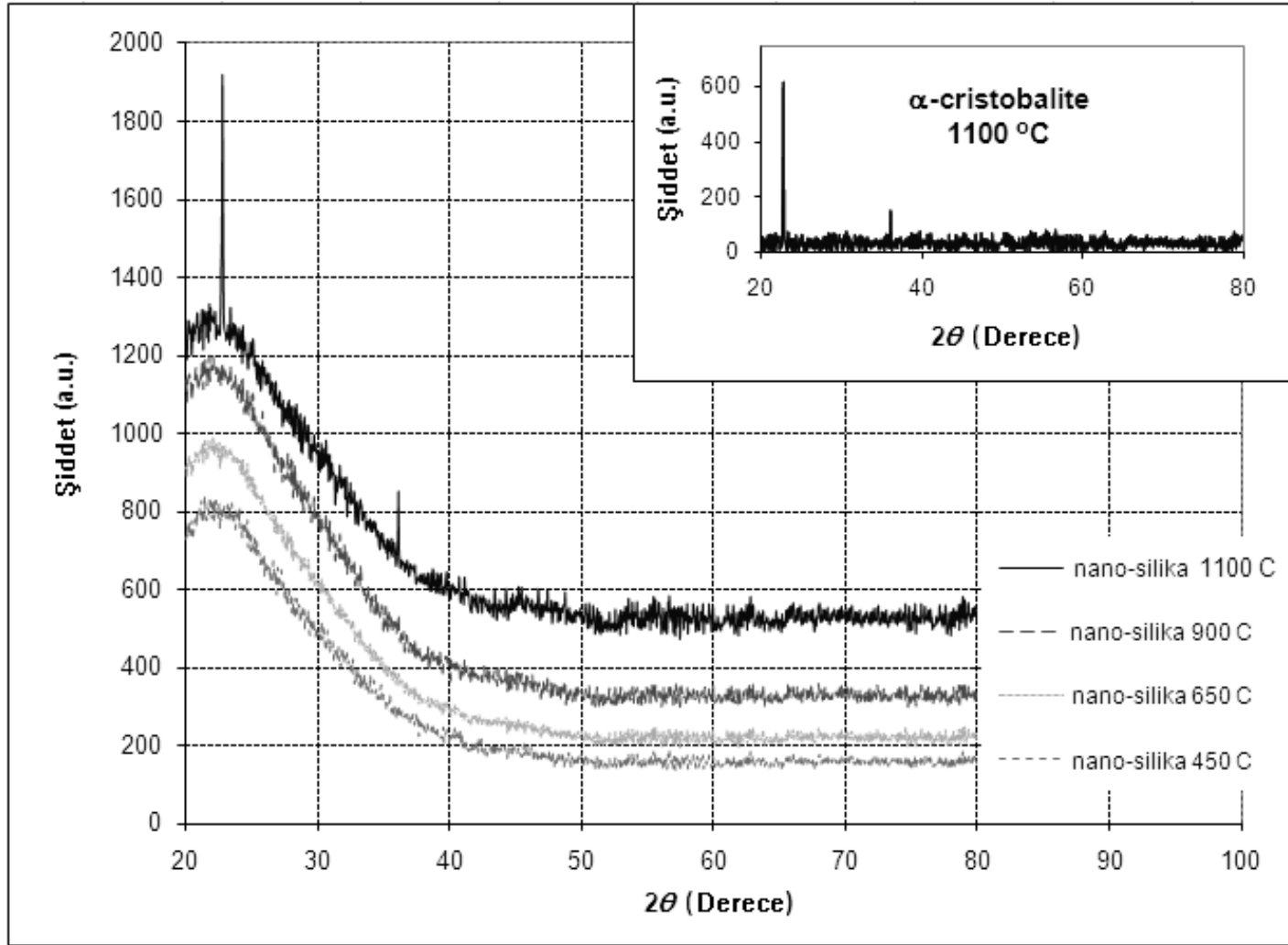
Filmlerin XRD şiddet dağılımlarından, $2\theta = 22.00^\circ$ merkezli amorf silisyumdioksit'e ait olan yayvan eğri kısmı çıkarıldığı takdirde ortaya çıkan Bragg maksimumlarından kristal boyutu hesaplanabilmektedir. Scherrer formülüne göre (Denklem 2.14), Şekil 5.10'da gösterilen XRD spektrumlarından silisyumdioksit nanokristallerinin çapları tespit edilebilmiştir.

1100°C ısıtıl işlem sıcaklığındaki nano-silisyumdioksit film için α -cristobalite fazının en büyük kırınım şiddetlerine $2\theta = 22.08^\circ$ ve daha sonra 36.10° açı değerlerinde ulaşılmaktadır ve bu kırınım maksimumlarına göre Scherrer bağıntısı kullanılarak kristal çapları hesaplandığında NH₃/TEOS oranı 1:32 olacak şekilde hazırlanmış olan nano-silisyumdioksit film için ortalama kristal boyutu 12.1 nm olarak bulunmuştur. Bu değer SEM ve TEM ile tespit edilen parçacık boyutu ile uyumludur (Şekil 5.4 ve 5.6).

450°C ısıtıl işlem sıcaklığındaki nano-silisyumdioksit ince filmin ortalama parçacık boyutu AFM ölçümleri ile yaklaşık 50 nm olarak belirlenmişti (Şekil 5.1a). Bu durumda, nano-silisyumdioksit film kristal faza geçtiğinde parçacık boyutunun azaldığı gözlenmektedir.

Şekil 5.11’de ise $2\theta = 22.08^\circ$ ve 36.10° Bragg açısı değerlerinde α -SiO₂ (α -cristobalite fazı)’nın 1100°C’de 36 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş nano-silisyumdioksit filmler için oluştuğu görülmektedir. Scherrer bağıntısı kullanıldığında, NH₃/TEOS = 1:64, 1:32, 1:16 oranlarında hazırlanan nano-SiO₂ filmler için kristal boyutları sırasıyla 8.9, 12.1 ve 33.8 nm olarak hesaplanmıştır. Nano-silisyumdioksit solün hazırlanması aşamasında kullanılan baz katalizörün başlangıç malzemesine oranı, yani NH₃/TEOS oranı arttığında kristal boyutunun arttığı görülmektedir. Bu sonuç, AFM ile görüntülenen filmlerin ortalama parçacık boyutunun NH₃/TEOS oranına göre değişimi ile uyumludur. Sabit ısıtılma işlem sıcaklığında, farklı NH₃/TEOS oranında hazırlanan filmlerin içerdikleri parçacıkların boyutları NH₃/TEOS oranı ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

XRD spektrumlarındaki şiddetin azalması ve maksimumların bulunduğu tepelerin daha yaygın hale gelmesi kristal boyutunun azalmasından kaynaklanmaktadır.

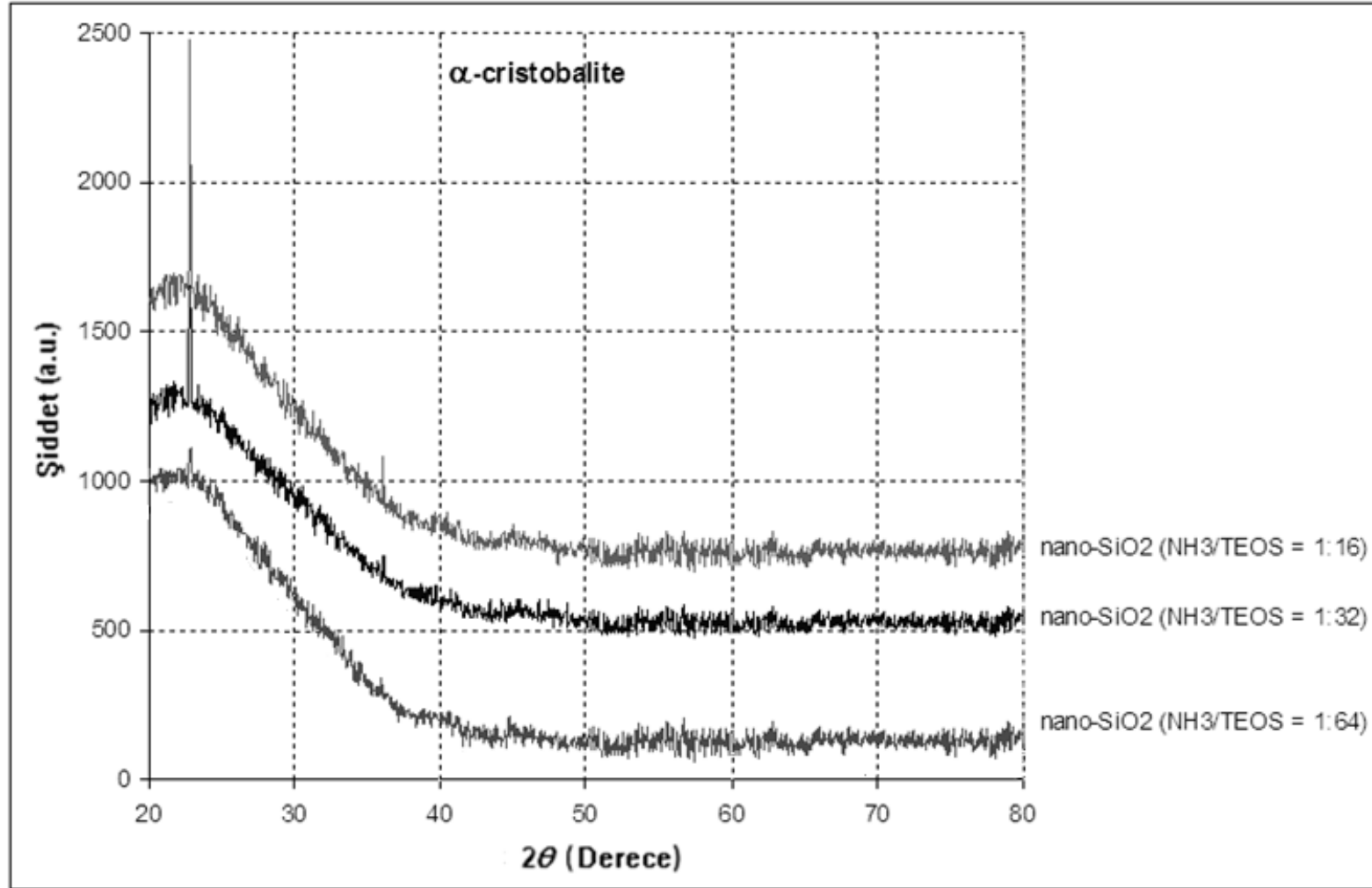


Şekil 5.10 : Farklı ısıtım sıcaklıklarında hazırlanmış nano-SiO₂ (NH₃/TEOS = 1:32) filmlerin XRD spektrumları.

Film ve toz halinde hazırlanan silisyumdioksit nanoparçacıklarının AFM, SEM ve TEM ile ölçülen parçacık boyutu değerleri XRD ölçümlerinden hesaplanan parçacık boyutu değerleri ile Çizelge 5.1’de karşılaştırılmaktadır. Buna göre 450°C sıcaklığında 1 saat ısıtılma tabi tutulan nano-silisyumdioksit filmin içerdiği nanoparçacıkların boyutları NH_3/TEOS oranı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Filmlerin AFM resimlerinden SPM Manager Programı kullanılarak hesaplanan ve toz numunelerin TEM resimlerinden gözlenen parçacık boyutu değerleri birbirine oldukça yakındır. Diğer taraftan 1100°C ısıtılma sıcaklığında 36 saat fırında tutulan filmlerin XRD ölçümleri sonucunda hesaplanan kristal boyutları ile aynı sollarından elde edilen ve aynı sıcaklıkta ısıtılma işlemi gören toz numunelerin TEM resimlerinde gözlenen parçacık boyutu değerlerinin birbiriyle son derece uyumlu olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra tüm numuneler için kristal faza geçtiğinde parçacık boyutunda azalma gözlenmektedir. Örneğin, NH_3/TEOS oranı 1/16 olan 450°C’de ısıtılma tabi tutulan amorf yapıdaki filmin AFM görüntüsünden elde edilen ortalama parçacık boyutu değeri 80 nm iken 1100°C’de kristal faza geçmiş olan aynı filmin kristal boyutu Scherrer bağıntısı kullanılarak 33.8 nm olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.1 : Farklı NH_3/TEOS oranlarında hazırlanan sollarından elde edilen ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulan nano- SiO_2 ince filmlerin ve tozların AFM, SEM ve TEM ile ölçülen parçacık boyutu ve XRD ölçümlerinden hesaplanan kristal boyutu değerleri (nm).

NH_3/TEOS oranı	450°C (1 saat)		1100°C (36 saat)	
	film (AFM)	toz (TEM)	film (XRD)	toz (TEM)
1/64			8,9	10
1/32	50		12.1	13
1/16	80	85	33.8	30
1/8	110	130		



Şekil 5.11 : Farklı NH₃/TEOS = 1:64, 1:32, 1:16 oranlarında hazırlanan nano-SiO₂ filmlerin XRD spektrumları.

5.1.5 Nano-SiO₂ ince filmlerin bağ yapıları

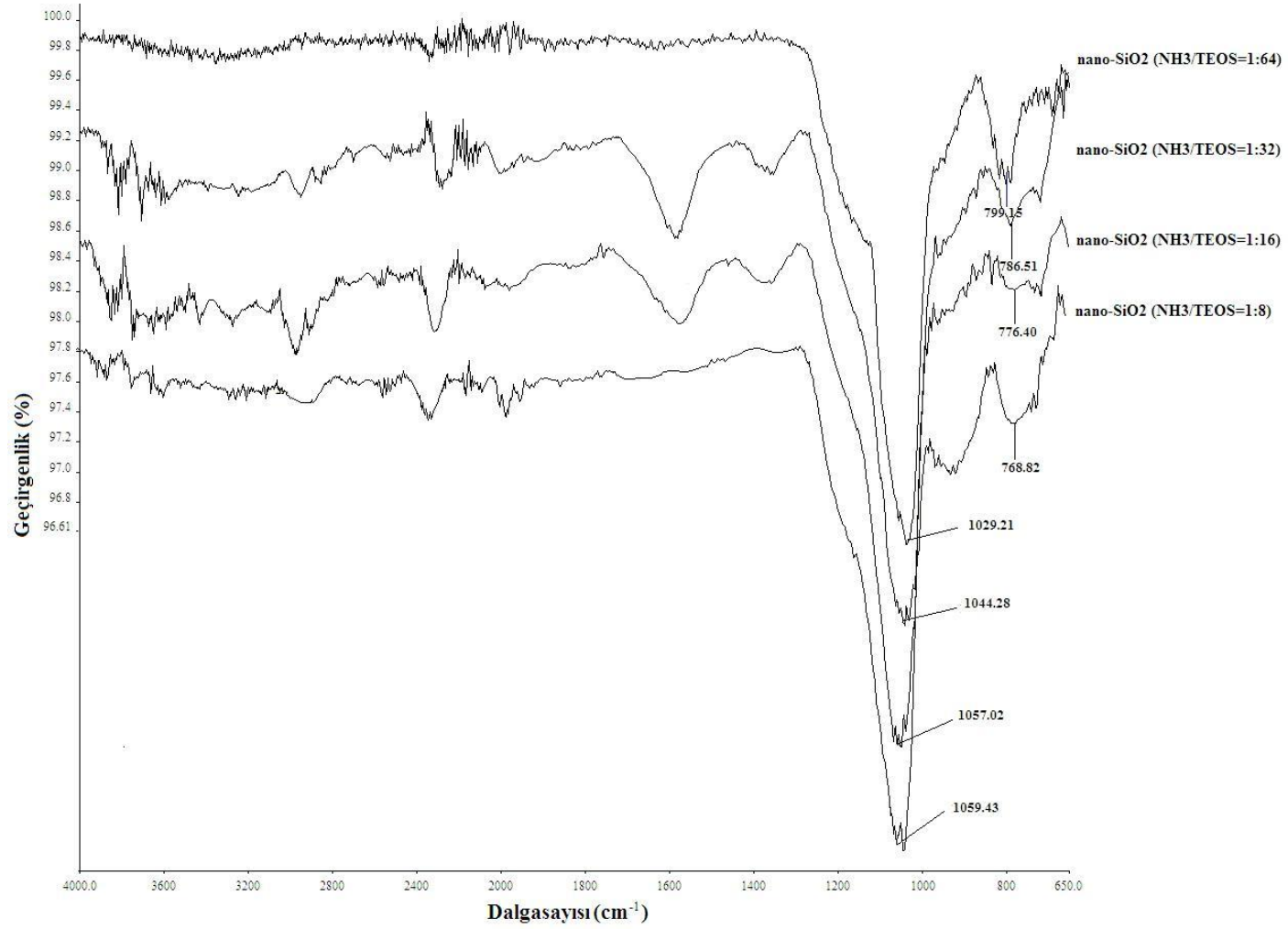
Nano-silisyumdioksit ince filmlerin yaptıkları bağları görmek için FTIR spektrometre ile geçirgenliklerinin dalgasıysına göre değişimi ölçülmüştür. Şekil 5.12’de, nano-SiO₂ filmlerin 650-4000 cm⁻¹ dalgasayısı aralığında FTIR spektrometre ile ölçülen geçirgenlik grafikleri görülmektedir. Nano-SiO₂ solün içindeki NH₃/TEOS oranı arttırıldığında oluşan filmin içerdiği parçacık boyutları büyürken, geçirgenlik eğrileri incelendiğinde silisyumdioksit malzemeler için karakteristik olarak kızılötesi (infrared-ir) spektrumunda 1080 cm⁻¹ dalgasayısında ortaya çıkması beklenen AS1 (Si-O-Si) bağlarındaki gerilme durumu 1027 cm⁻¹ dalgasayısından 1059 cm⁻¹ dalgasayısı değerine doğru artmaktadır. (Si-O-Si) bağlarının gerilmesindeki bu kayma literatürde filmin içerdiği nanoparçacıkların boyutlarının artması şeklinde açıklanmaktadır (Lucovsky, 1987; Kim, 2009).

930 cm⁻¹ dalgasayısı civarındaki minimum geçirgenlik Si-OH gerilme hareketini ifade etmektedir. Bunun yanında Si-O deformasyonu (bükülme durumu) 799 – 768 cm⁻¹ dalgasayıları arasında değişmektedir.

Çizelge 5.2’de silisyumdioksit nanotaneçikleri içeren filmlerin FTIR spektrometre ile ölçülen geçirgenlik değerlerinde gözlenen bağ özellikleri toplu halde gösterilmiştir. NH₃/TEOS oranı arttığında yani nanoparçacıkların boyutları büyüdüğünde (Si-O-Si) bağlarındaki gerilme durumunu sergiledikleri dalgasayısı değeri artmaktadır. (Si-O-Si) bağının asimetrik gerilme titreşiminin enine optik (TO) bileşenindeki düşük dalgasayısına doğru olan bu kayma, parçacıklar küçüldüğünde gerçekleşmektedir.

Çizelge 5.2: Nano-SiO₂ ince filmlerin FTIR spektrometre ile ölçülen geçirgenlik değerlerinde gözlenen bağ özelliklerinin filmlerin içerdikleri NH₃/TEOS oranına göre dalga sayılarının değişimleri.

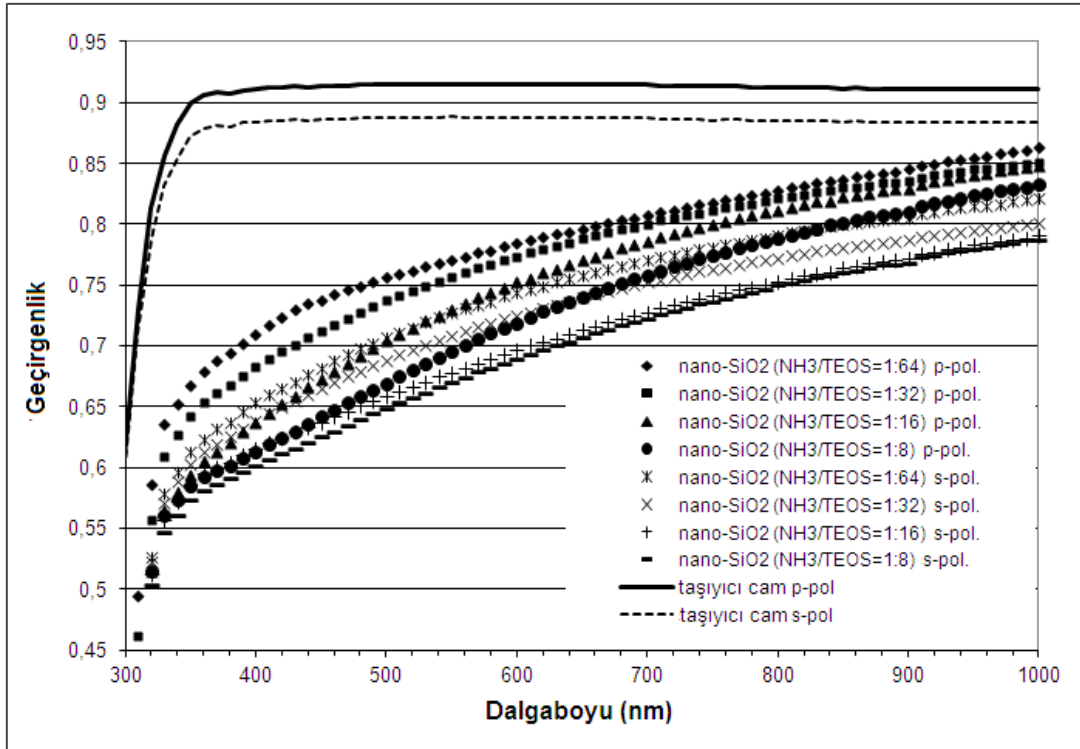
NH ₃ /TEOS oranı	(Si-O-Si) gerilmesi (cm ⁻¹)	(Si-OH) gerilmesi (cm ⁻¹)	(Si-O) bükülmesi (cm ⁻¹)
1/64	1027	930	799
1/32	1044	925	786
1/16	1057	-	776
1/8	1059	-	768



Şekil 5.12 : Nanosilisyumdioksit filmlerin FTIR Spektrometre ile ölçülen geçirgenlik grafikleri.

5.1.6 Nano-SiO₂ ince filmlerde tanecik boyutunun optik özelliklerine etkisi

Şekil 5.13'te, nano-SiO₂ filmlerin 300 - 1000 nm dalgaboyu aralığında 30° geliş açısı ile s ve p-polarizasyonunda NKD cihazı ile ölçülen geçirgenlik grafikleri görülmektedir. Nano-SiO₂ solün içindeki NH₃/TEOS oranı arttırıldığında oluşan filmin geçirgenlik değerleri hem s hem de p-polarizasyon modlarında azalmaktadır. Yani filmin içerdiği nanoparçacıkların boyutu azaldığında geçirgenlik değerleri artmaktadır. Küçük dalgaboylarında ($\lambda < 335$ nm) görülen yarı-keskin iniş taşıyıcı olarak kullanılan Corning 2947'nin özelliğinden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.13'te taşıyıcı camın geçirgenlik-dalgaboyu değişimi de gösterilmiştir. Taşıyıcı camın gelen elektromagnetik radyasyonun s-polarizasyonu durumunda %87, p-polarizasyon durumunda ise %92'sini geçirdiği görülmektedir. Nano-SiO₂ filmlerin NH₃/TEOS oranı 1:8'den 1:64'e azaldığında, 550 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerlerinin s-polarizasyon modunda %67'den %73'e ulaştığı; p-polarizasyon modunda ise %70'ten %77'ye arttığı görülmektedir. NH₃/TEOS oranı 1:64 olan filmin en yüksek geçirgenliğe sahip olması, nano-silisyumdioksit filmler içinde en küçük parçacık boyutuna sahip ve yapısal olarak daha homojen olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.



Şekil 5.13 : Nanosilisyumdioksit filmlerin s ve p-polarizasyon durumlarında NKD cihazı ile ölçülen geçirgenlik grafikleri.

Nanoyapılı silisyumdioksit filmlerin uv-vis spektrofotometre ile ölçülen soğurma spektrumları Şekil 5.14'te görülmektedir. Parçacık boyutu azaldığında (filmi oluşturan solün içerdiği NH_3/TEOS oranı küçüldüğünde) soğurma eğrisinde daha küçük dalgaboyuna doğru bir kayma gözlenmektedir. Bu kayma literatürde mavi ışığın dalgaboyuna doğru kayma anlamında “blue shift” olarak tanımlanmaktadır. Kuantum sınırlanma etkisinin bir sonucudur.

Parçacık boyutu arttığında (NH_3/TEOS oranı arttırıldığında) soğurma eğrisinde ortaya çıkan ters yönde değişim olarak karşımıza çıkan uzun dalgaboyuna kayma eğilimi ise literatürde kırmızıya kayma olarak isimlendirilmektedir.

Nanoboyuttaki yapıların en küçük eksiton enerji durumları kuantum mekaniksel ifadelerle belirlendiğinden kesiklidir. Bu durumda enerji bant aralığı parçacık boyutuna bağlı olur. Soğurma spektrumundaki enerji seviyesi, küçük parçacık boyutları için yüksek enerjiye yani küçük dalgaboyuna doğru kaymaktadır.

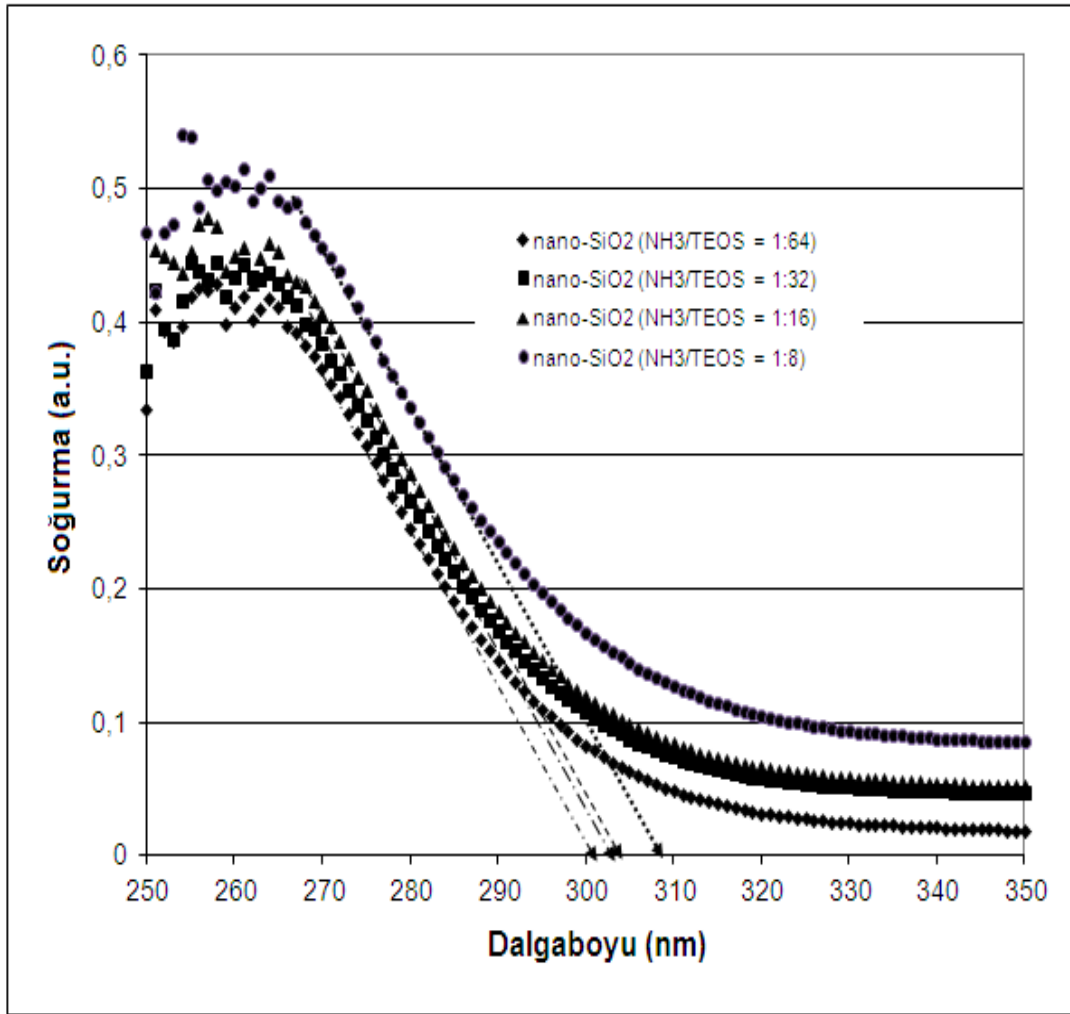
Filmin ihtiva ettiği nanoparçacıklar NH_3/TEOS oranına bağlı olarak küçüldüğünde görülen kısa dalgaboylarına doğru kaymanın sebebinin tüm uzaysal yönlerde hareketi sınırlandırılan nanoparçacıkların kuantum sınırlanma etkisinden kaynaklandığı söylenebilir.

Şekil 5.14'te görülen soğurma eğrisinin ekstrapolasyonu ise, filmin kesim frekansı - veya dalgaboyu- hakkında bilgi vermektedir. Kesim dalgaboyu değeri filmin ayırdedici bir özelliğidir, çünkü soğurmanın başladığı dalgaboyu değeridir.

Farklı NH_3/TEOS oranlarında hazırlanan sollerden oluşturulan corning cam taşıyıcı üzerine döndürme yöntemi ile kaplandıktan sonra 450°C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuş olan ve silisyumdioksit nanoparçacıkları ihtiva eden filmlerin soğurma spektrumları incelendiğinde, NH_3/TEOS oranı 1:8'den 1:64'e küçüldüğünde kesim dalgaboyu değerinin 308 nm'den 302 nm'ye değiştiği gözlenmektedir. Parçacık boyutu değişimi ile soğurma başlangıcına tekabül eden dalgaboyunun değiştirilebilmesi önemli bir sonuçtur.

Nanoyapılar içeren silisyumdioksit filmin soğurma eğrisinde NH_3/TEOS oranı 1:8'den 1:64'e azaldığında soğurma şiddetinin 0.5'ten 0.4'e gerilediği görülmektedir. Boyutu daha küçük olan nanoparçacıkları içeren filmin gelen elektromagnetik radyasyonu daha az sönümlendirdiği sonucuna ulaşılabilmektedir.

Şekil 5.13'te gösterilen aynı koşullarda hazırlanmış olan filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu eğrileri ile kıyaslandığında, geçirgenlik değerinin en büyük olduğu NH_3/TEOS oranı değerinde soğurma şiddetinin en küçük değere sahip olması optik özellikler açısından tutarlı bir sonuçtur. Diğer taraftan, soğurma spektrumunun elde edildiği uv-vis spektrometrenin dalgaboyu sınırları küçük dalgaboyu için 190 ve en büyük dalgaboyu değeri için 1000 nm olduğundan elektromagnetik spektrumun diğer dalgaboyu bölgelerindeki soğurma davranışı incelenememiştir. Bu nedenle Şekil 5.14'te görüldüğü üzere soğurmanın gaussien benzeri eğrisinin küçük dalgaboylarına tekabül eden soğurmanın diğer sınır değeri gözlenememektedir.



Şekil 5.14 : Farklı parçacık boyutunda silisyumdioksit nanoparçacıkları ihtiva eden filmlerin uv-vis soğurma spektrumları.

5.2 Hibrit-SiO₂ İnce Filmler

Nanotanecikler içeren Bölüm 5.1’de hazırlanma aşaması detayları ile verilen farklı NH₃/TEOS oranlarında sentezlenen nano-silisyumdioksit solları ile SiO₂ solünün 1:10 oranında karıştırılması sonucu oluşan sollar, “hibrit sollar” olarak isimlendirilmiştir. Bu solların sol-jel döndürme yöntemi ile taşıyıcı üzerine kaplanması ile oluşan ve değişik sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulan filmlerin yapısal, optik, kimyasal bağ ve termodinamik özellikleri incelenmiştir.

Bu bölümde elde edilen hibrit ince filmlerin özelliklerine, nanotanecikler içeren solün içerdiği NH₃/TEOS oranının ve ısıtılma sıcaklığının etkisi irdelenmektedir.

5.2.1 Silisyumdioksit solün hazırlanması

TEOS (12,8 ml), etanol (6,4 ml) içinde bir beherde çözülmüştür. Başka bir beherde deiyonize su (8,6 ml), etanol (6,4 ml) ve reaksiyonun katalizörü olarak hidroklorik asit (1,76 ml) karıştırılıp birinci beherde bu karışım ilave edilmiştir. Solün pH değeri 1 oluncaya kadar oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilerek SiO₂ solü elde edilmiştir.

5.2.2 Hibrit-SiO₂ ince filmlerin hazırlanması

Temel sol olarak kullanılan silisyumdioksit sol ile farklı NH₃/TEOS oranlarında hazırlanmış olan nano-silisyumdioksit sollarının 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan hibrit-silisyumdioksit sol, corning ve kuartz cam üzerine döndürme yöntemiyle 1000 devir/dakika’da 5 saniye beklemeli olarak 30 saniye süreyle kaplanmıştır.

Oluşan filmler, kurutulmaları için çeşitli sıcaklıklarda (450, 550, 650, 900°C) 1 saat, kristalleşme sıcaklığı olan 1100°C’de ise 48 saat süreyle ısıtılma işlemi görmüştür.

5.2.3 Hibrit-SiO₂ ince filmlerde tanecik boyutunun belirlenmesi

İnce filmlerin içerdiği nanoparçacıkların boyutlarının belirlenebilmesi için öncelikle yüzeyleri AFM ve SEM kullanılarak görüntülenmiş daha sonra SEM kullanılarak kesit resimlerinde parçacıkların dizilimleri incelenmiş ve son olarak da daha detaylı

ve yüksek çözünürlükte görüntüleme yapmak üzere toz haline getirilen hibrit solların HR-TEM ile ölçümleri yapılmıştır.

5.2.3.1 Hibrit-SiO₂ ince filmlerde NH₃/TEOS oranının tanecik boyutuna etkisi

Farklı parçacık boyutlu hibrit filmler elde etmek üzere NH₃/TEOS oranı 1:8, 1:16, 1:32 ve 1:64 olacak şekilde hazırlanan nano-SiO₂ solların SiO₂ sol içine karıştırılması ile oluşan hibrit sollar taşıyıcı cam üzerine döndürme yöntemi ile kaplandıktan sonra 450°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Elde edilen hibrit filmlerin ihtiva ettikleri nanoparçacıkların boyutlarını irdelemek üzere yüzey morfolojileri AFM ve SEM cihazları ile incelenmiştir.

Hibrit solların taşıyıcı üzerine kaplanmadan jelleşme süreci beklenip ısıtılma işlem görmeleri ile ise toz numuneler elde edilmiştir. Toz numunelerin de TEM cihazı ile içerdikleri nanoparçacıkların boyutları gözlemlenmiştir. Bu sayede farklı yöntemler kullanılarak, boyut ölçümlerinin doğruluğu teyit edilmiştir.

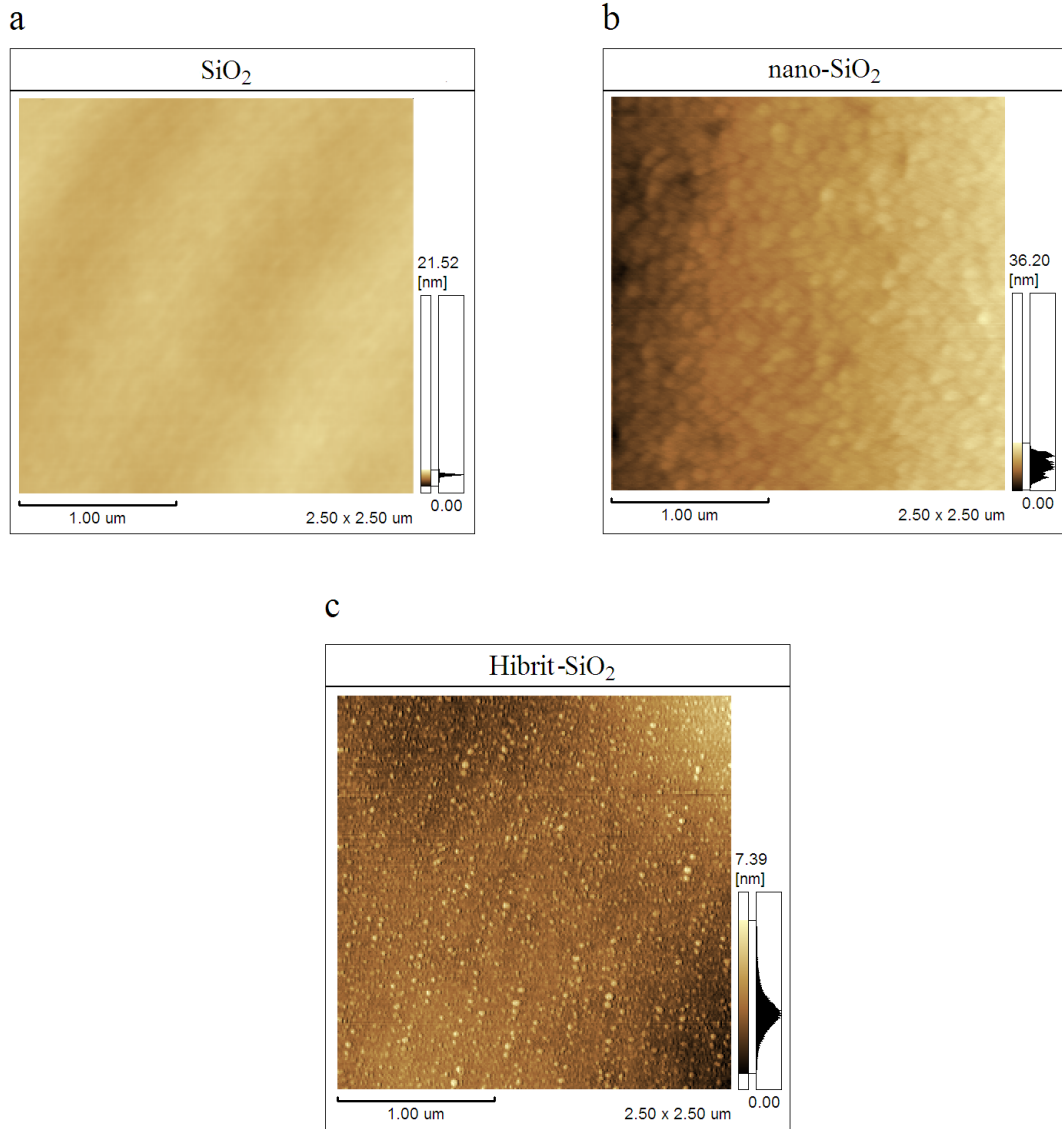
Elde edilen tüm ince filmlerin, öncelikle SPM Manager Programı kullanılarak profil analizi ve parçacık dağılımları belirlenmiş ve AFM resimleri kaydedilmiştir. Şekil 5.15'te silisyumdioksit, NH₃/TEOS=1:32 olan nano-silisyumdioksit ve hibrit-silisyumdioksit filmlerin AFM ile çekilmiş yüzey görüntüleri verilmektedir.

SiO₂ filmin AFM resminde nanoparçacıklara rastlanmamakta iken nano-SiO₂ film birbirleri arasında neredeyse mesafe bulunmayan nanoparçacıklardan oluşan sıkı granüllü bir yapı sergilemektedir.

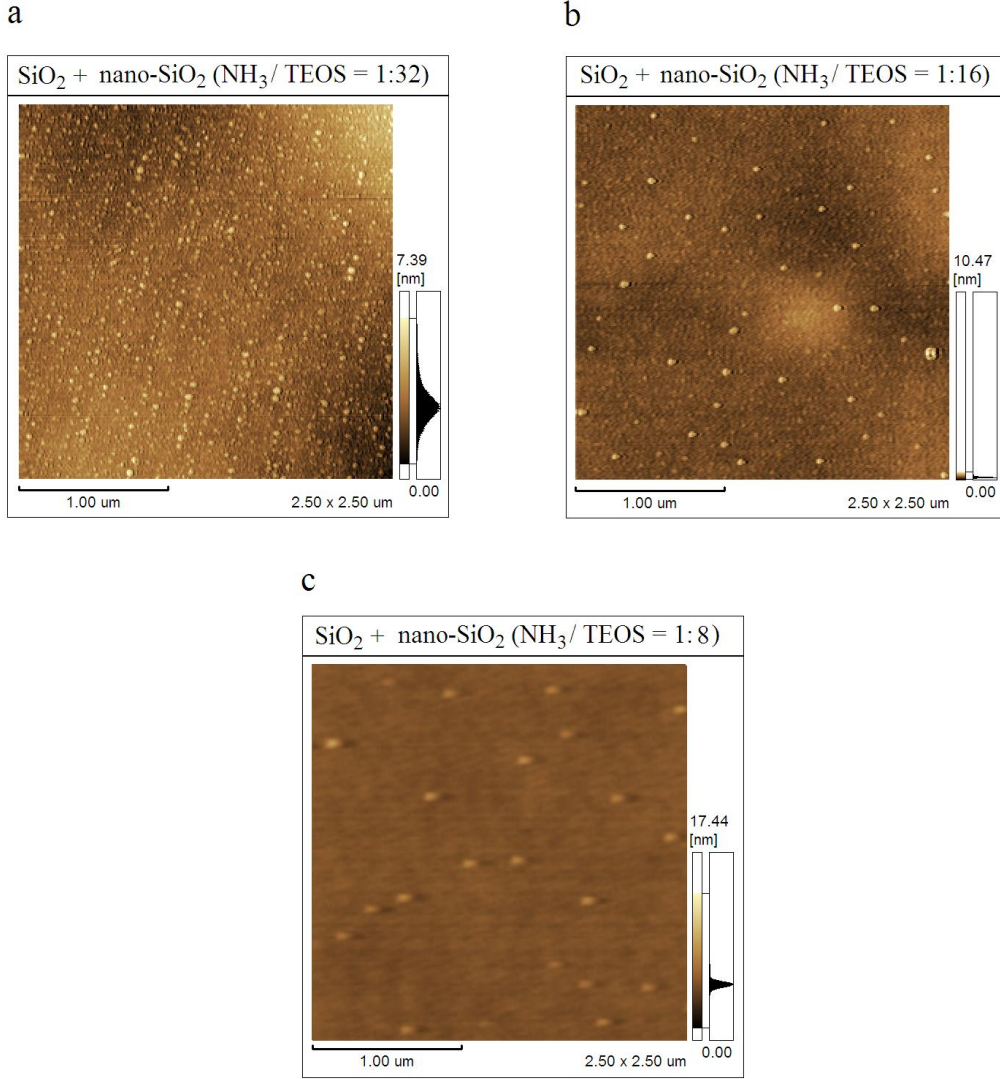
Nano-SiO₂ ve SiO₂ sollarının 1:10 oranında karışımından oluşan hibrit-SiO₂ filmde ise homojen dağılmış durumdaki silisyumdioksit nanoparçacıkları açık bir şekilde görülmektedir. Parçacık boyutu açısından incelenecek olursa, hibrit-SiO₂ filmin içerdği nanoparçacıkların ortalama boyutu 16 nm olmaktadır. Önceki bölümde gösterildiği gibi aynı şartlardaki nano-SiO₂ filmin ortalama parçacık boyutu 50 nm idi. Bu durumda, hibrit yapının parçacıkların büyümesini engellediği ve parçacık boyutunun bu nedenle nanosilisyumdioksit filme göre daha küçük olduğu düşünülebilmektedir.

Şekil 5.16'da NH₃/TEOS oranı 1:32, 1:16 ve 1:8 olan nano-SiO₂ solların 1/10 karışım oranında SiO₂ sole eklenmesi ile elde edilen yeni solların corning ve kuartz cam üzerine kaplanması ve 450°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtılma işlem görmesi ile

oluşan hibrit ince filmlerin AFM fotoğrafları görülmektedir. Filmlerin içerdiği parçacıklar genel olarak homojen ve düzgün dağılmaktadır. Bunun yanında NH_3/TEOS oranı arttıkça parçacıklar arası mesafenin arttığı ve aynı yüzey alanına düşen parçacık miktarının azaldığı da gözlenmektedir. Yüzey pürüzlülüğü (roughness) değeri ise parçacıkların çapı ile doğru orantılıdır. Hazırlanan hibrit filmlerde daha küçük parçacık boyutunu elde edebilmek için hazırlanan solün içindeki NH_3/TEOS oranını azaltmak gerektiği AFM resimlerinden görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki benzer çalışmalarla da doğrulanmaktadır.

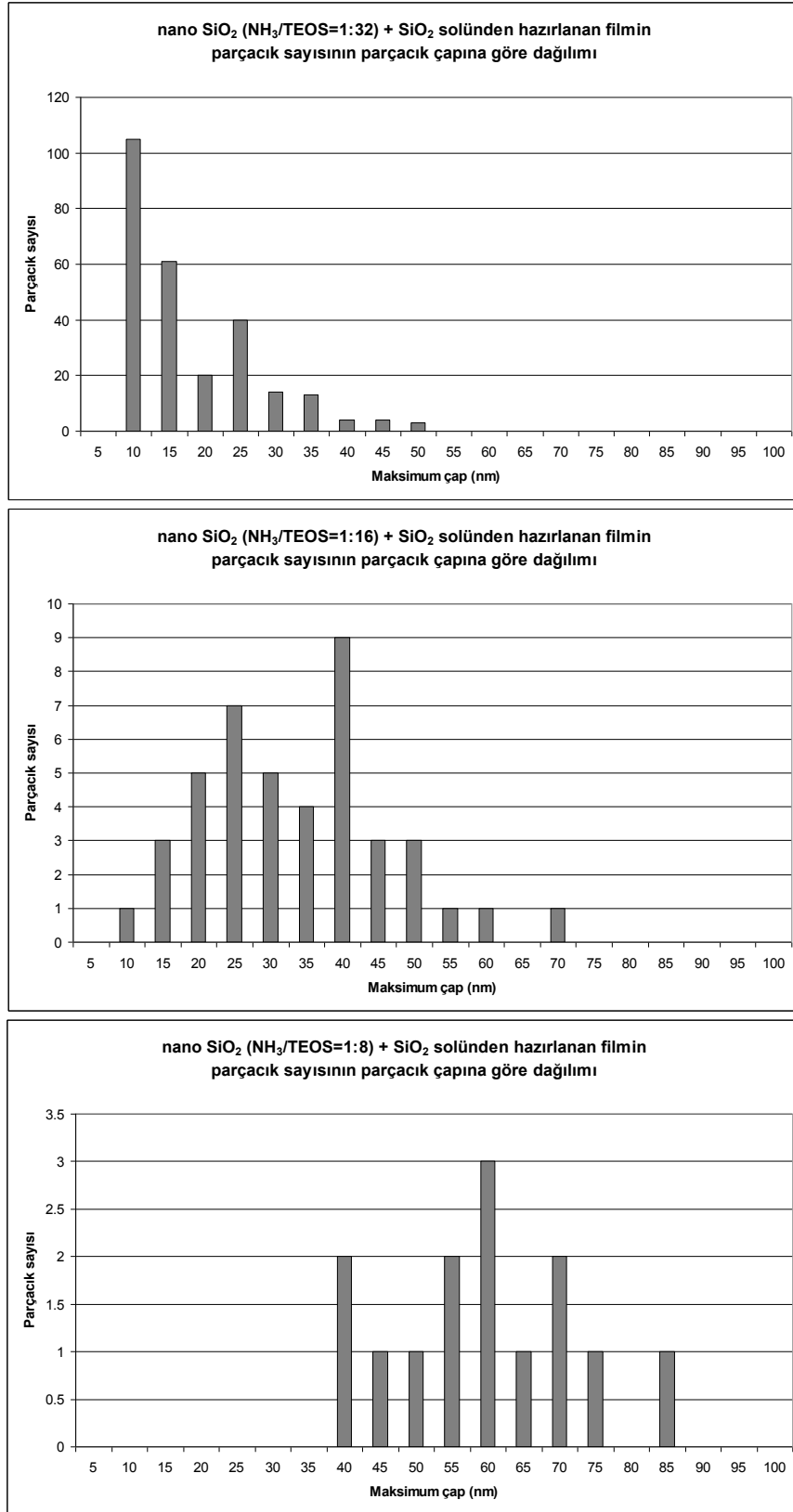


Şekil 5.15 : 450°C sıcaklıkta ısıtılmış ve tutulmuş olan (a) SiO₂ film, (b) nano-SiO₂ film (NH_3/TEOS oranı=1:32), (c) Hibrit-SiO₂ filmin (NH_3/TEOS oranı=1:32) AFM ile çekilmiş yüzey görüntüleri.



Şekil 5.16 : SiO_2 solünün içine farklı nano SiO_2 sollarının 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan sollar kullanılarak hazırlanan 450°C 'de ısıtılma tabi tutulan filmlerin AFM ile çekilmiş görüntüleri.

SPM Manager programında yapılan profil analizi Şekil 5.17'de verilmiştir. SPM programıyla hesaplanan tanecik büyüklükleri, parçacık yüzey alanı ve yüzey pürüzlülüğü Çizelge 5.3'te verilmiştir. Buna göre yüzey alanları filmlerin içerdiği NH_3/TEOS oranı ile ters orantılıdır. Bu oranın azalmasıyla filmin içinde gözlenen nanoparçacıkların boyutlarının azaldığı bilindiğine göre parçacık boyutu küçüldüğünde yüzey alanının arttığı sonucu elde edilir ki bu sonuç literatürle uyum göstermektedir. Aynı programla yapılan profil analizine göre ise, 1:8, 1:16, 1:32 oranlarında hazırlanan nano SiO_2 sollarının içeren sollarla hazırlanan hibrit ince filmlerin içerdiği nanoparçacıkların maksimum çapları sırasıyla 59.28 nm, 34.32 nm, 15.98 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.3).



Şekil 5.17 : Farklı NH₃ /TEOS oranlarında hazırlanmış olan hibrit-SiO₂ solün corning taşıyıcı cam üzerine döndürme yöntemi ile kaplandıktan sonra 450°C fırında 1 saat ısıt işlemleri yapılan ince filmlerin SPM Manager ile yapılan profil analizi.

Ancak daha küçük parçacık boyutu elde etmek üzere hazırlanan filmlerin (NH_3/TEOS oranı 1:32'den daha küçük olan solden hazırlanan filmler) AFM ile görüntülenmesi mümkün olmadığından yüksek çözünürlüğe sahip SEM ile ölçülmesi gündeme gelmiştir. Bunun yanı sıra Şekil 5.17'de gösterilen parçacık sayısının parçacıkların maksimum çapına göre değişim grafikleri incelendiğinde ortalama parçacık boyutu merkezli gaussian benzeri bir dağılım görülmekle birlikte NH_3/TEOS oranı arttığında eğrilerin büyük parçacık çapına doğru kaydığı gözlenmektedir. Aynı zamanda 1:32 değerinde hazırlanan solden elde edilen ince filmde AFM'nin hassasiyetine bağlı olarak (10 nm'den küçük parçacıkları hesaba katamaması) gaussian benzeri eğrinin sadece tek taraflı ve yine ortalama parçacık boyutu değeri civarında olduğu görülmektedir. Dolayısıyla AFM'nin görüntülemeye ve hesaplamada yetersiz kaldığı parçacık boyutuna sahip filmler için parçacık boyutu dağılımına yönelik olarak daha sağlıklı incelemeler yapmak üzere SEM ile ölçüm yapılmıştır.

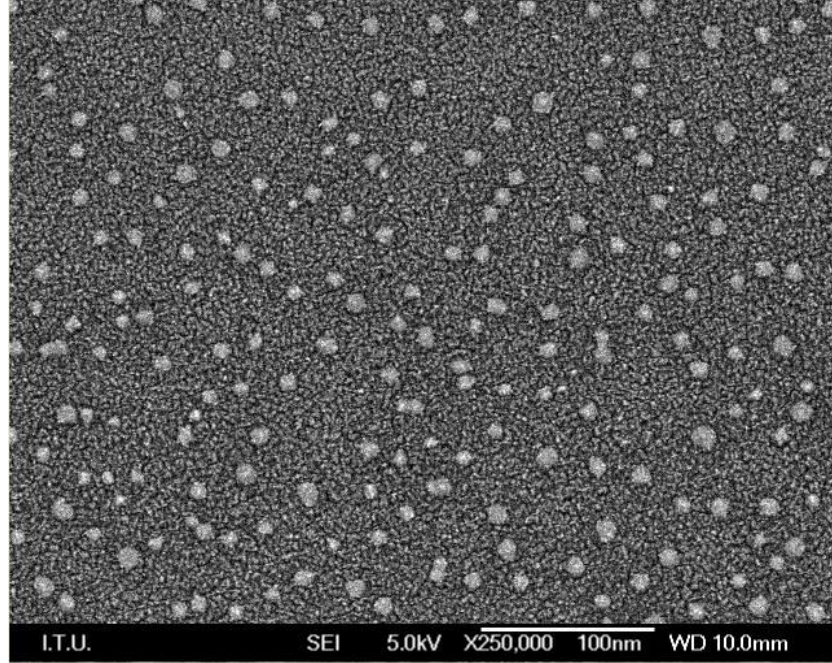
Çizelge 5.3 : İnce filmlerin SPM Manager programı ile yapılan profil analizi sonuçları.

NH_3/TEOS oranı	maksimum çap (nm)	yüzey pürüzlülüğü	parçacıkların yüzey alanı (nm^2)	2.5x2.5 μm^2 'ye düşen parçacık sayısı
1/32	15.98	0.335	50541	252
1/16	34.32	0.685	39779	49
1/8	59.28	0.979	38640	14

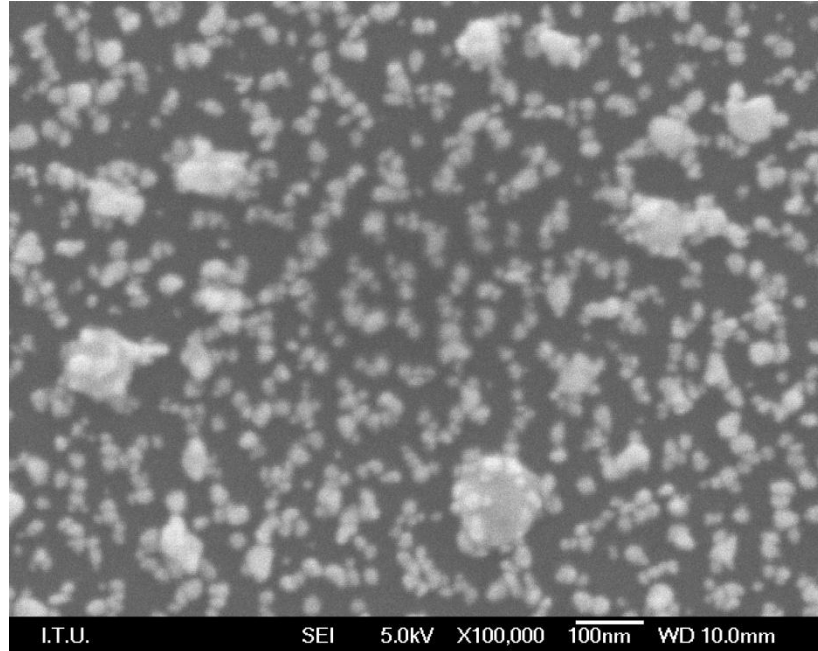
Oluşan hibrit- SiO_2 filmlerin farklı büyütme oranları (100.000, 150.000 ve 250.000) ile çekilmiş SEM resimlerine bakıldığında ise film yüzeyinde parçacıklar açık şekilde görülmekte ancak yer yer topaklanmalara rastlanmaktadır (Şekil 5.18, 19, 20 ve 21). Literatürde, film yüzeylerindeki bu topaklanmaların, filmlerin SEM ölçümlerinin yapılabilmesi için ön hazırlama şartı olan film yüzeyine Paladyum-Altın karışımı iletken tabakanın kalın kaplanmış olmasından veya filmlerin ölçümden önce uzun süre bekletilmesinden ileri gelebileceği yönünde yorumlar mevcuttur.

Şekil 5.18'de gözlenen parçacıkların boyutu yaklaşık 10 nm iken, Şekil 5.19'daki filmin içerdiği ortalama parçacık boyutu 15 nm olarak tespit edilmiştir. Şekil 5.19 için NH_3/TEOS oranının 1:32 olduğu durumda hazırlanan hibrit filmin içerdiği

nanoparçacıkların boyutu aynı filmin AFM ölçümlerini doğrulamaktadır. Her iki resimde de parçacıkların küresel olduğu gözlenmektedir. Aynı zamanda Şekil 5.19’da yer yer kümelenmeler görünse de SiO₂ filmin içinde nanoparçacıkların homojen ve düzgün dağıldığı görülmektedir.

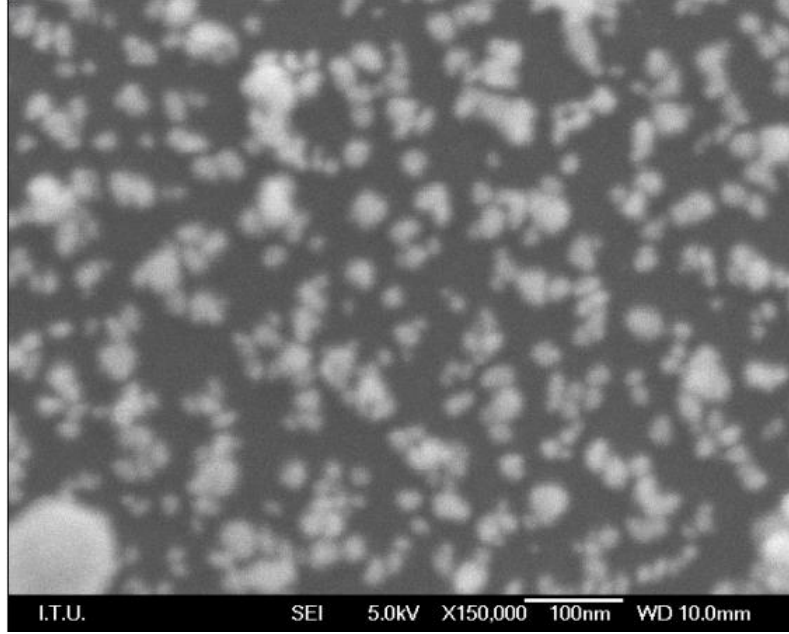


Şekil 5.18 : 450°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş olan hibrit-SiO₂ filmin (NH₃/TEOS oranı= 1:64) SEM görüntüsü.

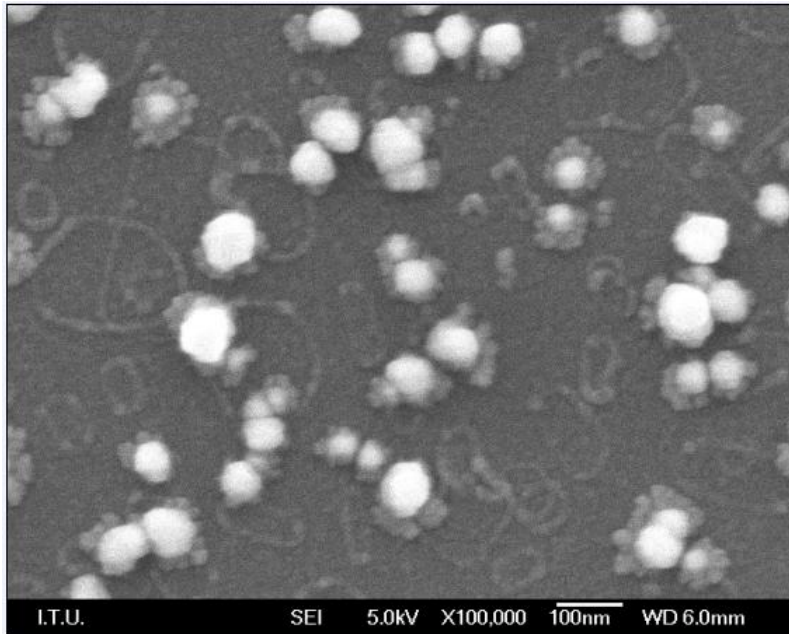


Şekil 5.19 : SiO₂ solü ile NH₃/TEOS oranı 1:32 olacak şekilde hazırlanmış olan nano SiO₂ solünün 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan, 450°C sıcaklıkta ısıtılma işlem görmüş hibrit-SiO₂ filmin SEM ile çekilmiş resmi.

Benzer şekilde, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de gösterilen SEM resimleri incelendiğinde NH_3/TEOS oranı ile parçacık boyutunun doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmektedir. Filmlerin ihtiva ettikleri nanoparçacıkların gözlenen yaklaşık ortalama parçacık boyutu değerleri Çizelge 5.4’te verilmektedir.



Şekil 5.20 : SiO_2 solü ile NH_3/TEOS oranı 1:16 olacak şekilde hazırlanmış olan nano SiO_2 solünün 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan hibrit solden elde edilen filmin SEM ile çekilmiş resmi.

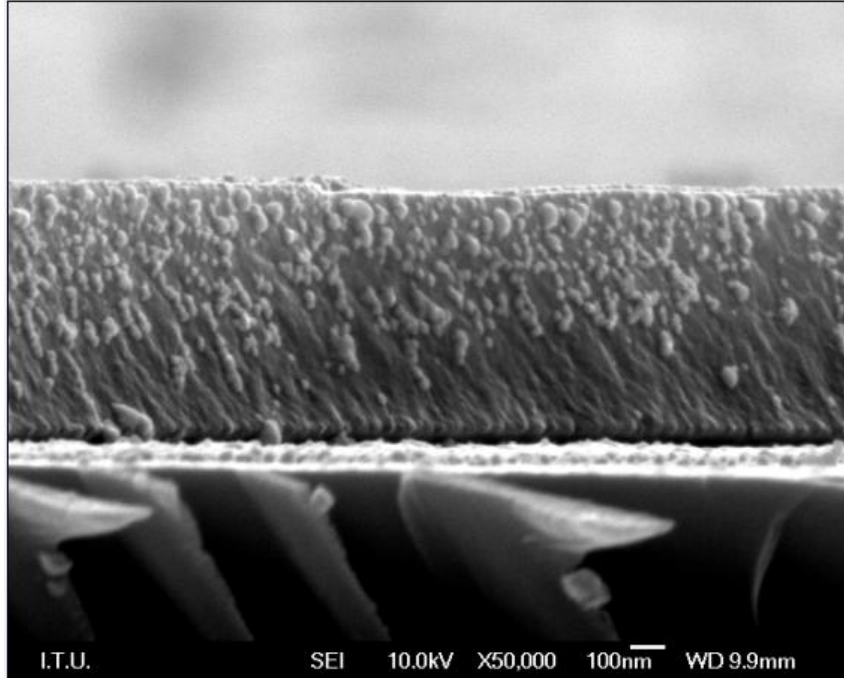


Şekil 5.21 : Nano- SiO_2 solü ($\text{NH}_3/\text{TEOS}=1:8$) ile katkılandırılmış SiO_2 solü ile hazırlanmış olan hibritfilmin SEM görüntüsü.

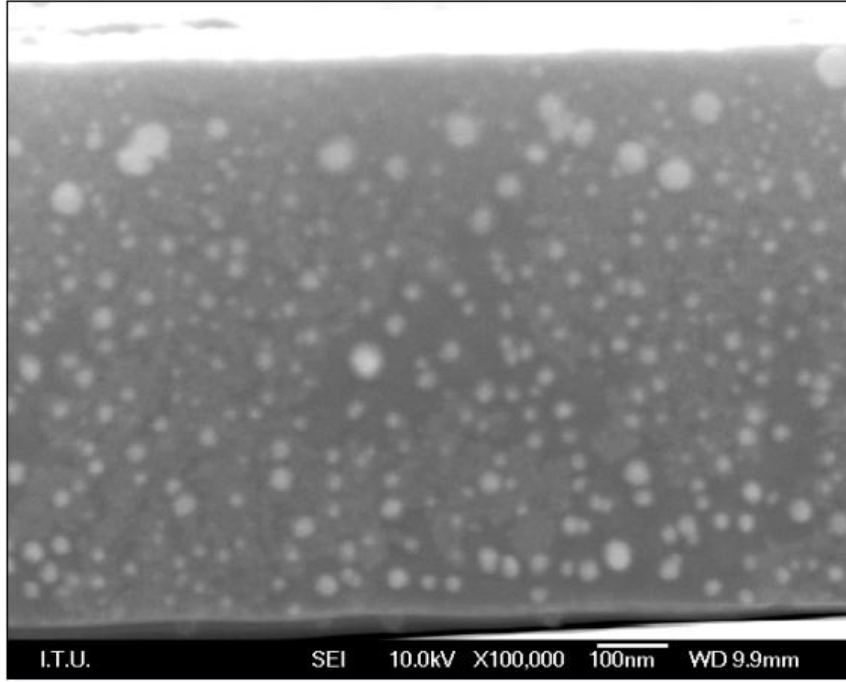
Çizelge 5.4 : Hibrit-SiO₂ filmlerin SEM ile gözlemlenen, filmleri oluşturan SiO₂ sol içine katkı yapılan nano-SiO₂ sollarındaki NH₃/TEOS oranına göre parçacık boyutu değişimleri.

NH ₃ /TEOS oranı	Ortalama Parçacık Boyutu (nm)
1/64	10
1/32	15
1/16	35
1/8	60

Şekil 5.18’de SEM ile çekilmiş yüzey resmi verilen NH₃/TEOS oranı 1:64 olacak şekilde hazırlanan 450°C sıcaklıkta ısıtılmış tutulmuş hibrit-SiO₂ filmin kenarından düzgün olarak kesilen bir parçanın yine SEM ile kesit ölçümleri yapılmıştır (Şekil 5.22 ve Şekil 5.23). Film kesitinde parçacıkların film yüzeyine doğru birleşerek topaklanmanın arttığı gözlenmektedir. Bunun yanında Şekil 5.23’te filmin ihtiva ettiği parçacıkların boyutlarının yüzeyden ölçülen parçacık boyutu ile uyumlu olarak yaklaşık 10 nm olduğu kolaylıkla görülmektedir.



Şekil 5.22 : SiO₂ solü ile NH₃/TEOS oranı 1:64 olacak şekilde hazırlanmış olan nano SiO₂ solünün 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan hibrit filmin SEM ile çekilmiş kesit resmi.



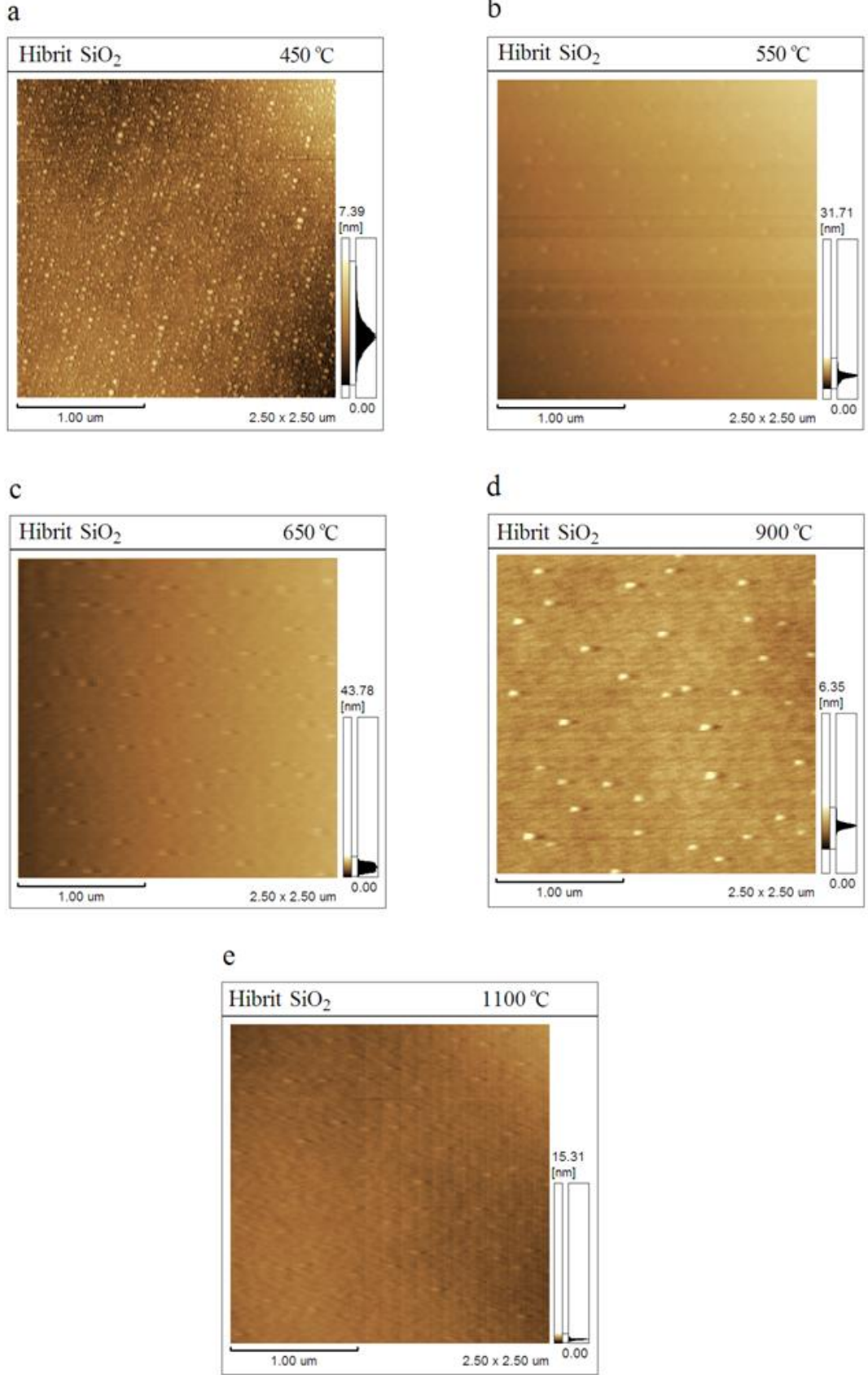
Şekil 5.23 : Hibrit-SiO₂ filmin (NH₃/TEOS oranı = 1:64) 100.000 büyütmede SEM ile görüntülenen kesit resmi.

5.2.3.2 Hibrit-SiO₂ ince filmlerde ısıtma sıcaklığının tanecik boyutuna etkisi

Isıl işlem etkisini gözleyebilmek için NH₃/TEOS oranı 1:32 olan nano-SiO₂ solü 1:10 oranında SiO₂ solüne katılarak filmler hazırlanmış ve 450, 550, 650, 900 ve 1100°C’de ısıtma işlemi yapılmıştır.

Şekil 5.24’teki farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi tabi tutulmuş olan hibrit-SiO₂ filmlerin AFM ile çekilmiş yüzey resimleri, hibrit-SiO₂ filmlerin içerdikleri nanoparçacıkların büyüklüklerinin ısıtma sıcaklığı ile değiştirilebileceğini göstermektedir.

SPM Manager Programı ile hesaplanan silisyumdioksit nanoparçacıklarının boyutları 450, 550, 650, 900 ve 1100°C’lik ısıtma sıcaklıkları için sırasıyla 16, 23, 42, 63 ve 18 nm olarak bulunmuş olup, değerler Çizelge 5.5’te ayrıntılı olarak verilmektedir. Parçacık boyutu mikrometrekareye düşen parçacık sayısı ile ters orantılıdır. Diğer taraftan, filmin içerdiği parçacıkların boyutu azaldığında, parçacıklar daha düzgün bir yapı sergilemekte ve dizili durumda oldukları görülmektedir.



Şekil 5.24 : (a) 450, (b) 550, (c) 650, d) 900, (e) 1100°C sıcaklıklarında ısıtılmış olan hibrit- SiO_2 filmin AFM ile çekilmiş yüzey resimleri.

Çizelge 5.5 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış hibrit-SiO₂ filmlerin profil analiz sonuçları.

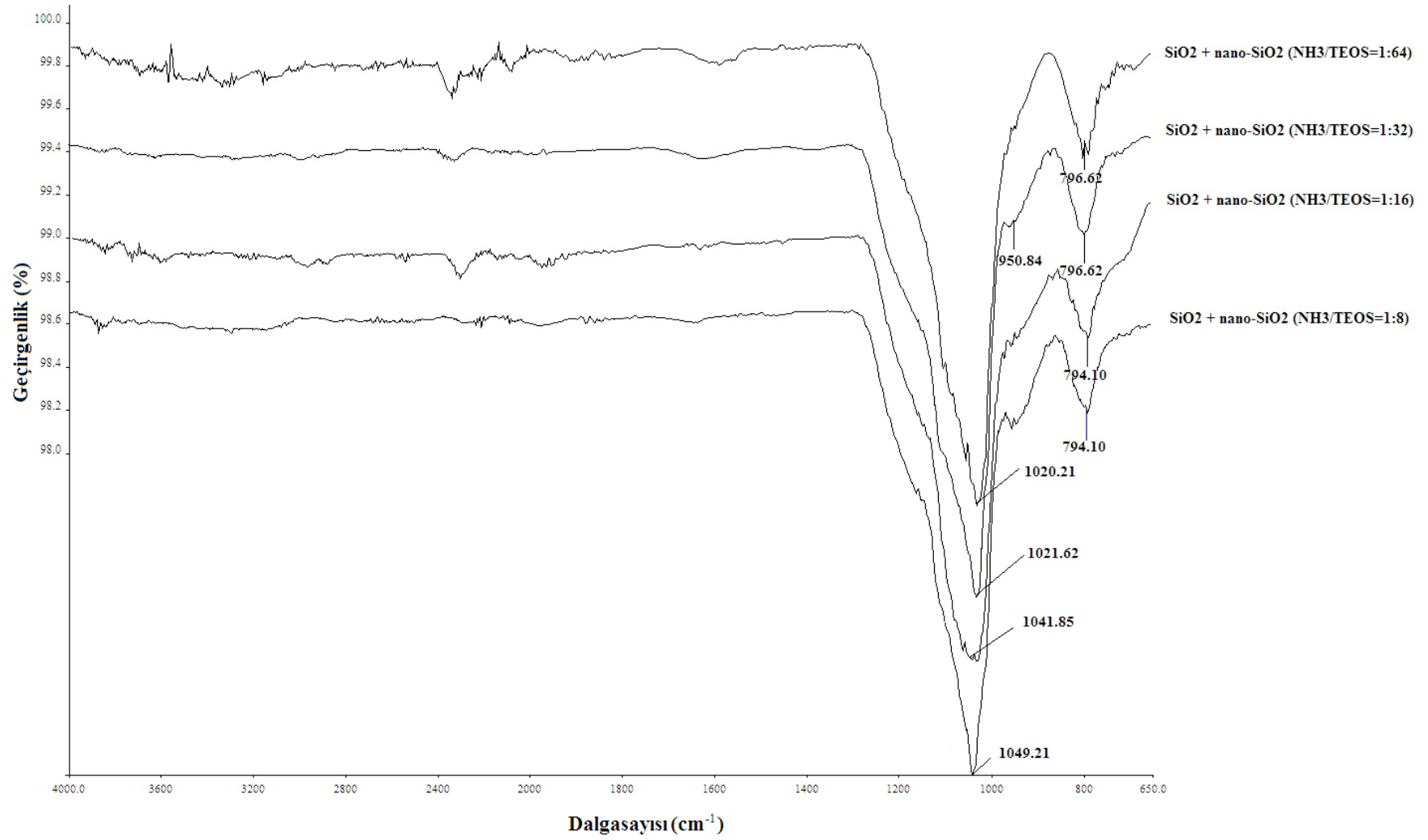
Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Maksimum Parçacık Boyutu (nm)	2.5x2.5µm ² 'ye düşen parçacık sayısı
450	16	252
550	23	161
650	42	66
900	63	39
1100	18	106

5.2.4 Hibrit-SiO₂ ince filmlerin bağ yapıları

Farklı NH₃/TEOS oranlarındaki nano-SiO₂ solünün 1:10 oranında SiO₂ solüne katılmasıyla hazırlanan filmlerin bağ yapıları FT-IR ölçümleri ile belirlenmiştir.

Şekil 5.25'te nanotanecekler içeren sollerin SiO₂ solü ile karışımından oluşan hibrit filmlerin geçirgenlik eğrileri görülmektedir. (Si-O-Si) bağlarındaki gerilme hareketi 1020 – 1049 cm⁻¹ dalgasayıları aralığında gözlenmektedir. Filmlerin içerdiği parçacık boyutlarındaki artış ile (Si-O-Si) bağlarının gerilme durumlarına tekabül eden dalgasayılarında gözlenen artma yönündeki kayma, Şekil 5.12'de verilen nanosilyumdioksit filmleri ile benzerlik göstermektedir. (Si-O-Si) bağlarının gerilmesindeki bu kayma literatürde filmin içerdiği nanoparçacıkların boyutlarının artması şeklinde açıklanmaktadır. Çünkü, katalizör olarak kullanılan malzemenin (NH₃ çözeltisi) miktarındaki azalma sol içindeki parçacık dağılımını etkilemektedir ve bu da tanecikli ortamda koagülasyona neden olmaktadır. Nanoparçacıkların sonlu boyutlarının etkisine yol açan temel neden, yüzey atomlarının bağlarının kırılmasıdır. Bu yüzden, yüzeydeki parçacıklara ait inlokalize olan elektronların yeniden düzenlenmekte ve simetri değişimi gibi latis bozuklukları oluşmaktadır.

Geçirgenlik eğrisinin 950 cm⁻¹ dalgasayısında gözlenen Si-OH bağlarının gerilme durumu filmlerin içerdikleri NH₃/TEOS oranları arttıkça; dolayısıyla filmlerin içerdiği parçacıkların boyutları arttıkça daha da belirginleşmektedir. Diğer taraftan, Si-O bükülme hareketini ifade eden 800 cm⁻¹ dalgasayısına tekabül eden geçirgenlik değerindeki iniş 794-796 cm⁻¹ dalgasayılarında oluşmaktadır.



Şekil 5.25 : Nano-SiO₂ ile katkılandırılmış SiO₂ hibrit filmlerin FTIR Spektrometre ile ölçülen geçirgenlik grafikleri.

Çizelge 5.6’da hibrit-SiO₂ filmlerin FTIR spektrometre ile ölçülen geçirgenlik değerlerinde gözlenen bağ özellikleri özetlenmiştir. NH₃/TEOS oranı arttığında yani silisyumdioksit nanoparçacıkların boyutları büyüdüğünde (Si-O-Si) bağlarındaki gerilme durumunu gösterdikleri dalgasayısı değeri artmaktadır.

Çizelge 5.6 : Hibrit-SiO₂ ince filmlerin FTIR spektrometre ile ölçülen geçirgenlik değerlerinin, filmlerin içerdikleri NH₃/TEOS oranına göre değişimleri.

NH ₃ /TEOS oranı	(Si-O-Si) gerilmesi (cm ⁻¹)	(Si-O) bükülmesi (cm ⁻¹)
1/64	1020	796
1/32	1021	796
1/16	1041	794
1/8	1049	794

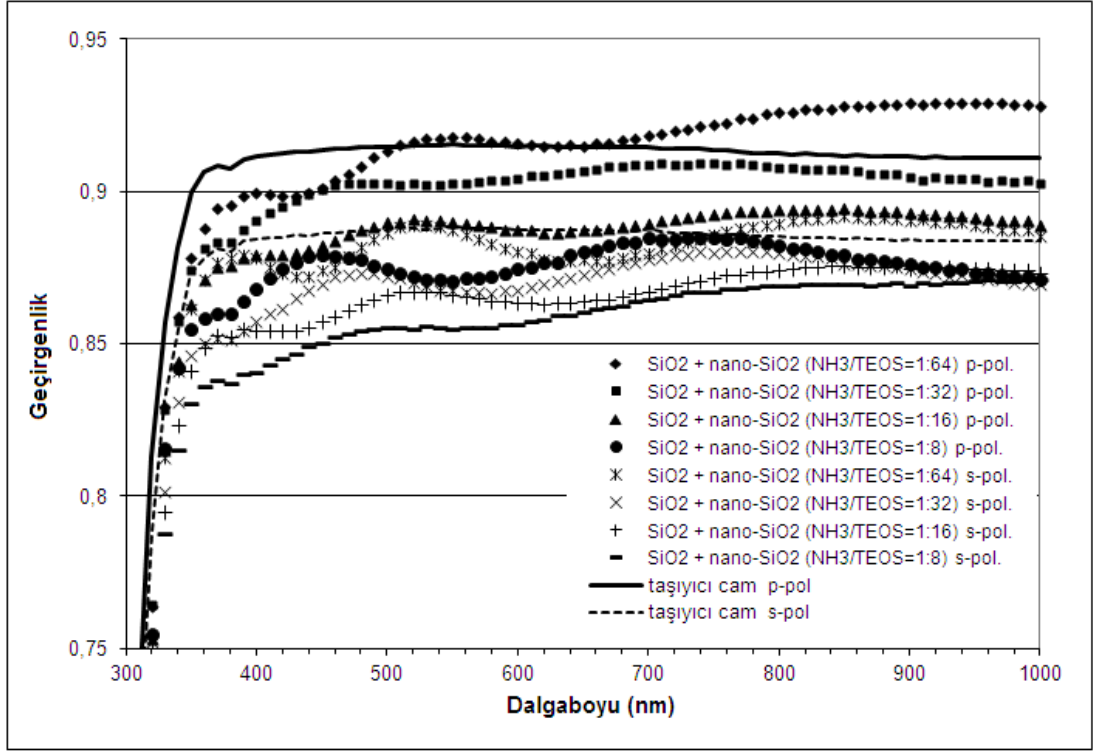
5.2.5 Hibrit-SiO₂ ince filmlerin optik özellikleri

Farklı NH₃/TEOS oranlarındaki nano-SiO₂ solünün 1:10 oranında SiO₂ solüne katılmasıyla hazırlanan 450°C’de ısıtılma tabi tutulan ve NH₃/TEOS oranı 1:32 olacak şekilde hazırlanan hibrit-SiO₂ sollerden elde edilen filmlerin 450, 650, 900 ve 1100°C’lerde ısıtılma uygulanması sonucu oluşan filmlerin optik özellikleri NKD ve uv- vis spektrofotometreler ile incelenmiştir.

5.2.5.1 Hibrit-SiO₂ filmlerde NH₃/TEOS oranının optik özelliklere etkisi

Hibrit-SiO₂ filmin NH₃/TEOS oranına göre geçirgenlik spektrumlarının değişimi Şekil 5.26’da gösterilmektedir. NKD spektrometre cihazı ile 30° geliş açısı ile s ve p-polarizasyon durumları için 300-1000 nm dalgaboyu aralığında ölçüm alınmıştır. Buna göre, her iki polarizasyon modunda da NH₃/TEOS oranı azaldığında geçirgenlik değeri artmaktadır.

Hibrit-SiO₂ filmin geçirgenlik değerleri NH₃/TEOS oranı 1:8’den 1:64’e azaldığı durumda, s-polarizasyon modunda %85’ten %89’a değişirken p-polarizasyon modunda %87’den %92’ye artmaktadır.

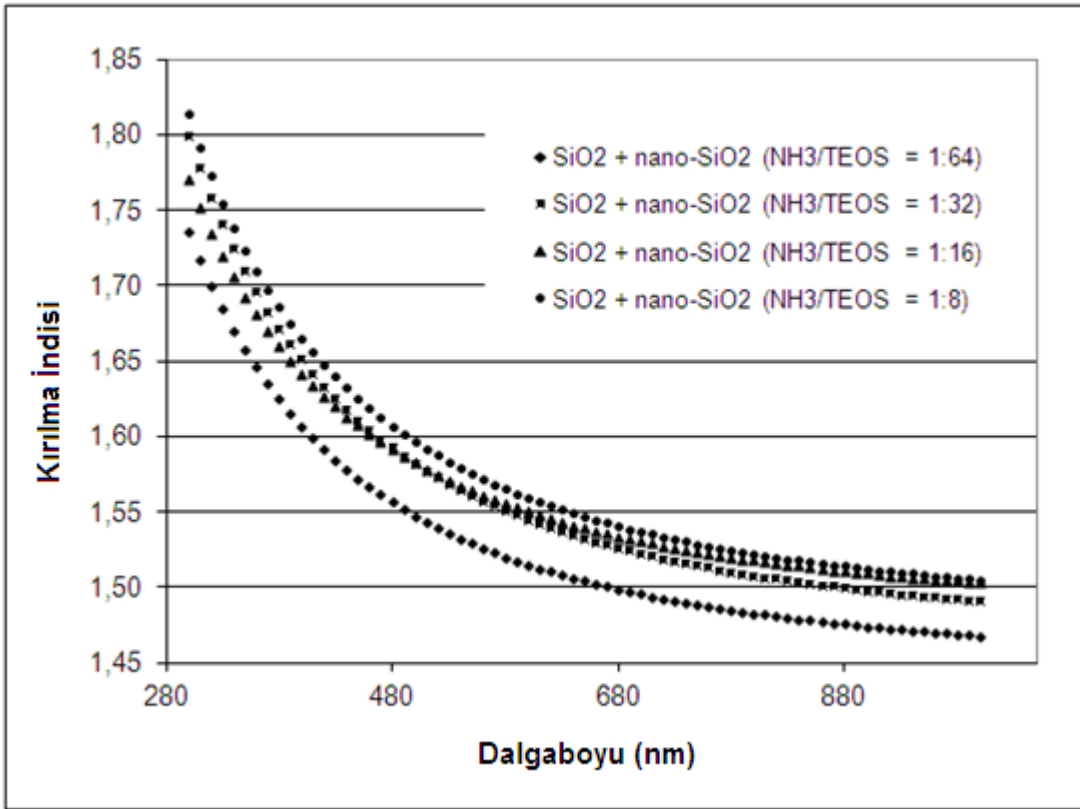


Şekil 5.26 : Farklı NH_3/TEOS oranına sahip hibrit- SiO_2 filmlerin s ve p polarizasyondaki geçirgenlik grafikleri.

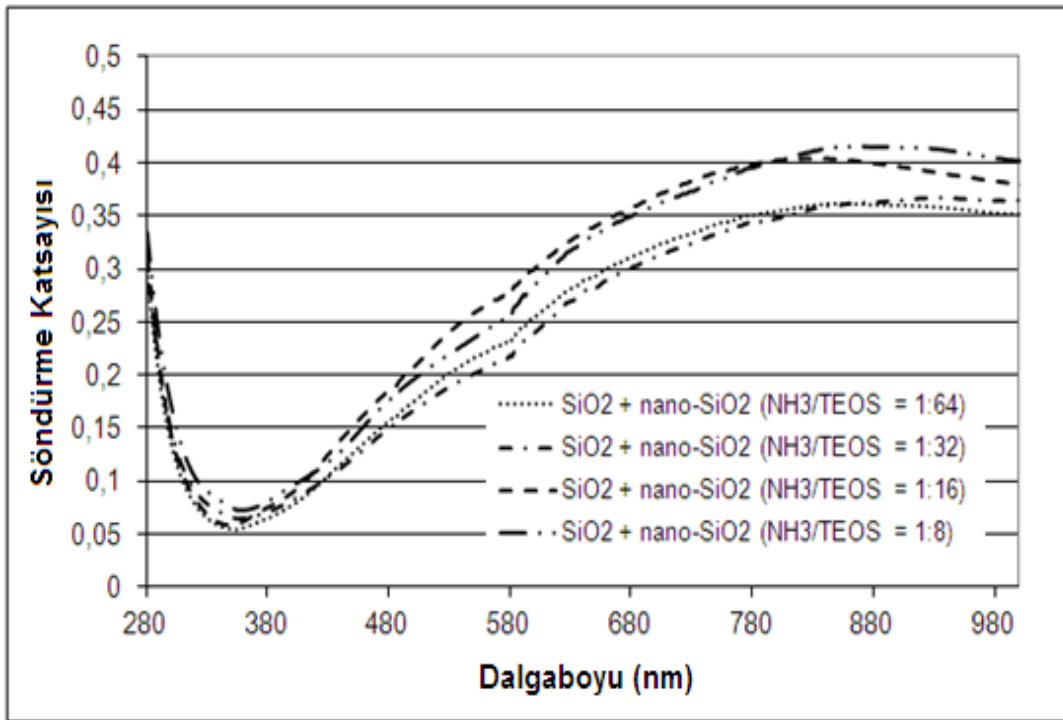
Şekil 5.26'daki geçirgenliğin dalgaboyuna göre değişim verileri kullanılarak Pro-optix Programı ile filmlerin kırılma indisi ve söndürme katsayıları tespit edilebilmektedir.

550 nm dalgaboyunda NH_3/TEOS oranı 1:8'den 1:64'e azalırken hibrit- SiO_2 filmin kırılma indisinin değeri Şekil 5.27'de görüldüğü üzere 1.58'den 1.53'e düşmektedir. Filmlerin içerdiği nanoparçacıkların boyutu azaldıkça kırılma indisi de azalmaktadır. Kırılma indisi eğrilerini oluşturan veriler 1.45-1.85 kırılma indisi aralığında bulunmaktadır. Nanoparçacıklar ihtiva etmeyen normal taşıyıcı malzemeye göre düşük dalgaboylarındaki kırılma indisi değerleri oldukça yüksektir.

Şekil 5.28'de verilen hibrit- SiO_2 filmin söndürme katsayısının dalgaboyuna göre değişim eğrileri incelendiğinde 350 nm dalgaboyu civarında farklı NH_3/TEOS oranına sahip tüm hibrit- SiO_2 filmlerin tamamının minimum bir söndürme katsayısına sahip olduğu ve daha büyük dalgaboyları için ise tüm filmlerin söndürme katsayılarının arttığı görülmektedir.



Şekil 5.27 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren hibrit-SiO₂ filmin kırılma indisi grafiği.

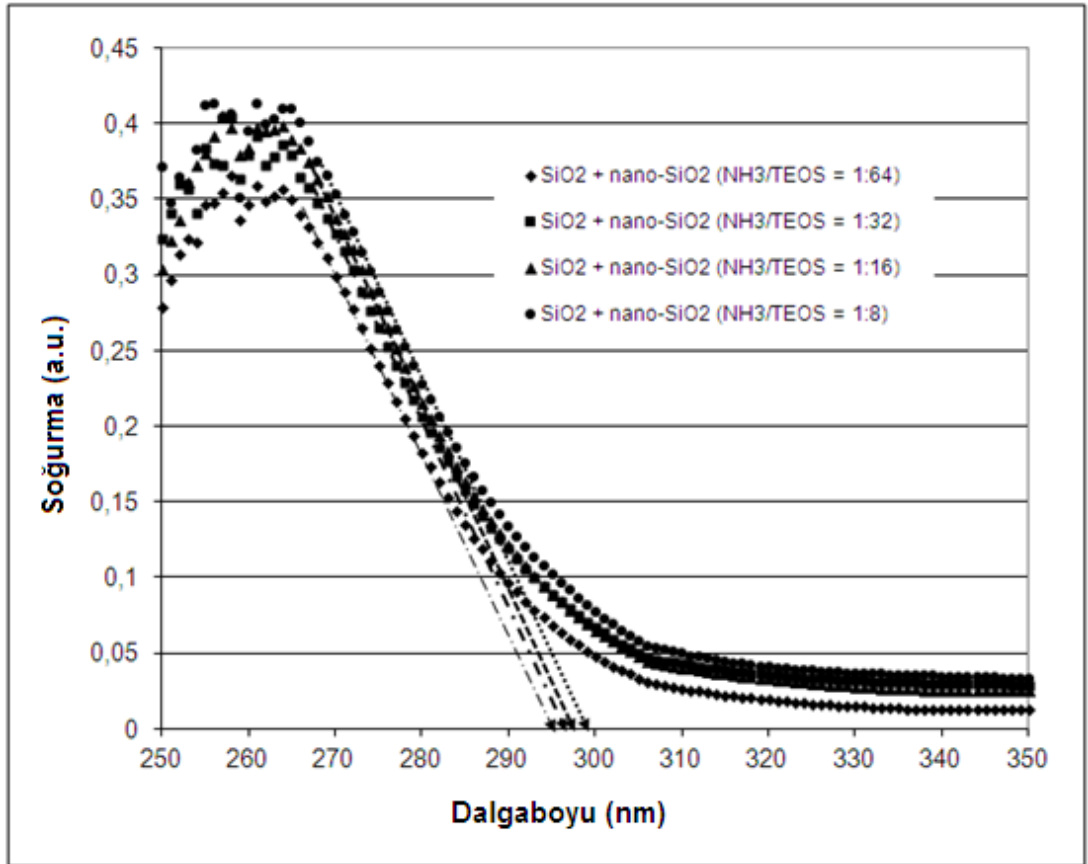


Şekil 5.28 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren hibrit-SiO₂ filmin söndürme katsayısı grafiği.

Şekil 5.29’da farklı NH_3/TEOS oranlarında corning cam üzerine döndürme yöntemi ile kaplandıktan sonra 450°C sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulmuş olan hibrit filmlerin uv-vis spektrofotometre kullanılarak ölçülen soğurma davranışları görülmektedir.

Soğurma spektrumlarının dalgaboyuna göre ekstrapolasyonları kesim dalgaboyu hakkında bilgi içermektedir. Buna göre kesim dalgaboyu değerleri filmin kompozisyonundaki NH_3/TEOS oranı azaldığı taktirde kesim dalgaboyu da azalmaktadır.

Soğurma sınırı olarak da ifade edilen dalgaboyu değeri filmin ihtiva ettiği silisyumdioksit nanoparçacıklarının boyutu arttıkça uzun dalgaboylarına doğru kaymaktadır. Literatürde bu kayma kırmızıya kayma (red-shift) olarak isimlendirilmektedir. Sonuç olarak, parçacık boyutu ile kesim dalgaboyu doğru orantılı olarak değişmektedir ki bu kuantum sınırlanma etkisinin getirdiği bir sonuçtur.



Şekil 5.29 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren hibrit-SiO₂ filmin soğurma grafiği.

5.2.5.2 Hibrit-SiO₂ filmlerde ısıt ışlem sıcaklığının optik özelliklere etkisi

NH₃/TEOS oranı 1:32 olan nano-SiO₂ solü ile SiO₂ solünün karışımından oluşan hibrit solün kuartz cam taşıyıcı üzerine döndürme yöntemi ile kaplanmasıyla oluşan hibrit filmlere 450, 650, 900 ve 1100°C’lerde ısıt ışlem yapılarak s ve p polarizasyonlarda geçirgenliğin dalgaboyuna göre değişimlerine bakılmıştır.

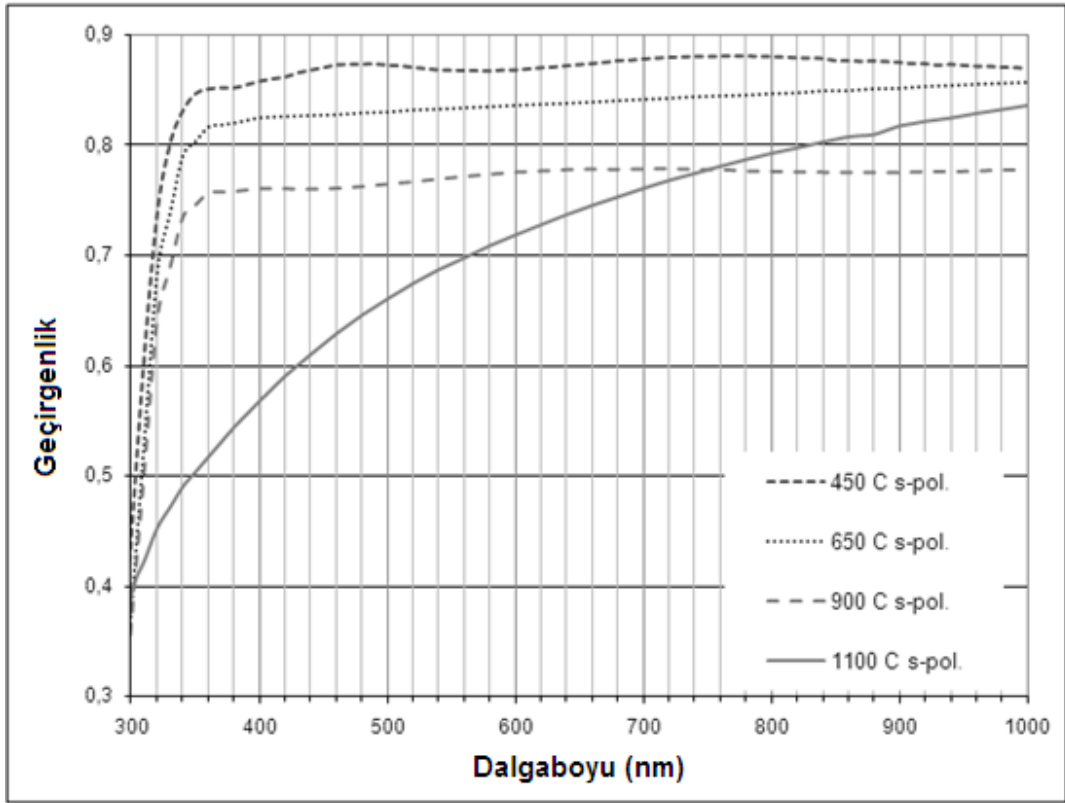
Farklı sıcaklıklarda ısıt ışleme tabi tutulan hibrit-SiO₂ filmlerin NKD cihazı ile ölçülen geçirgenlik spektrumlarının s ve p-polarizasyon durumları sırasıyla şekil 5.30 ve şekil 5.31’de verilmektedir. Her iki polarizasyon modunda da ısıt ışlem sıcaklığı arttığında geçirgenlik azalmaktadır. Bu azalma, Ostwald olgunlaşması nedeniyle parçacık boyutunun büyümesi ile boşluklu yapının azalması ve yapının sıkılaşması ile açıklanabilmektedir. Diğer bir deyişle, sıcaklık arttıķa film kalınlığı azalmakta ve oluşan daha sıkı yapı içindeki küçük parçacıklar birleşerek büyük parçacıkları oluşurmaktadır.

Temel soğurma davranışı olarak bilinen küçük dalga boylarında geçirgenlik değerindeki keskin düşüş $\lambda < 320$ nm dalgaboylarında gözlenmektedir. şekil 5.30 ve şekil 5.31’den de görülebileceği gibi bu keskin düşüş taşıyıcı malzemenin özelliğinden kaynaklanmaktadır.

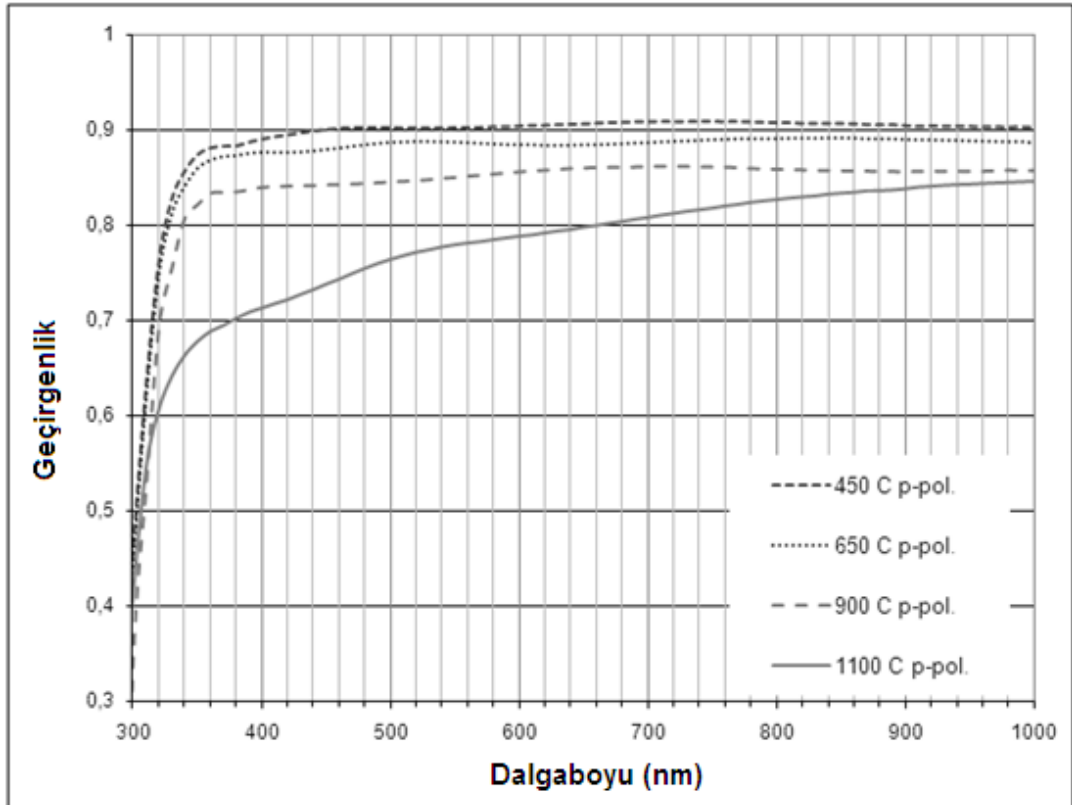
550 nm dalgaboyu değerindeki hibrit-SiO₂ filmin geçirgenlik değerleri ısıt ışlem sıcaklığı 1100°C’den 450°C’ye azaldığında, s-polarizasyon modunda %66’dan %87’ye değişirken p-polarizasyon modunda %77’den %90’a artmaktadır.

En yüksek geçirgenlik değerinin gözlendiği 450°C ısıt ışlem sıcaklığındaki film için büyük dalgaboyu bölgesinde ($\lambda > 320$ nm) saçılma ve soğurma etkisinin azaldığı şekil 5.30 ve şekil 5.31’de açıkça görölmektedir.

Hibrit-SiO₂ filmin aynı koşullarda hazırlanmış olan nano-SiO₂ filme göre farklı bir optik davranış sergilediği ve geçirgenliğinin daha büyük olduğu görölmektedir. Bunun yanısıra hibrit-SiO₂ filmde girişim olayı geçirgenlik grafiklerinde kendini göstermektedir. Girişim olayı nano-SiO₂ filmin geçirgenlik eğrilerinde gözlenmediğinden, hibrit filmde nanosilisyumdioksit parçacıkları çevreleyen silisyumdioksit jel yapısından kaynaklandığı ve hibrit filmin kalınlığının da girişim olayı için yeterli olduğu düşünölebilir.



Şekil 5.30 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış hibrit-SiO₂ filmin s-polarizasyon modunda NKD cihazı ile ölçülen geçirgenlik grafikleri.

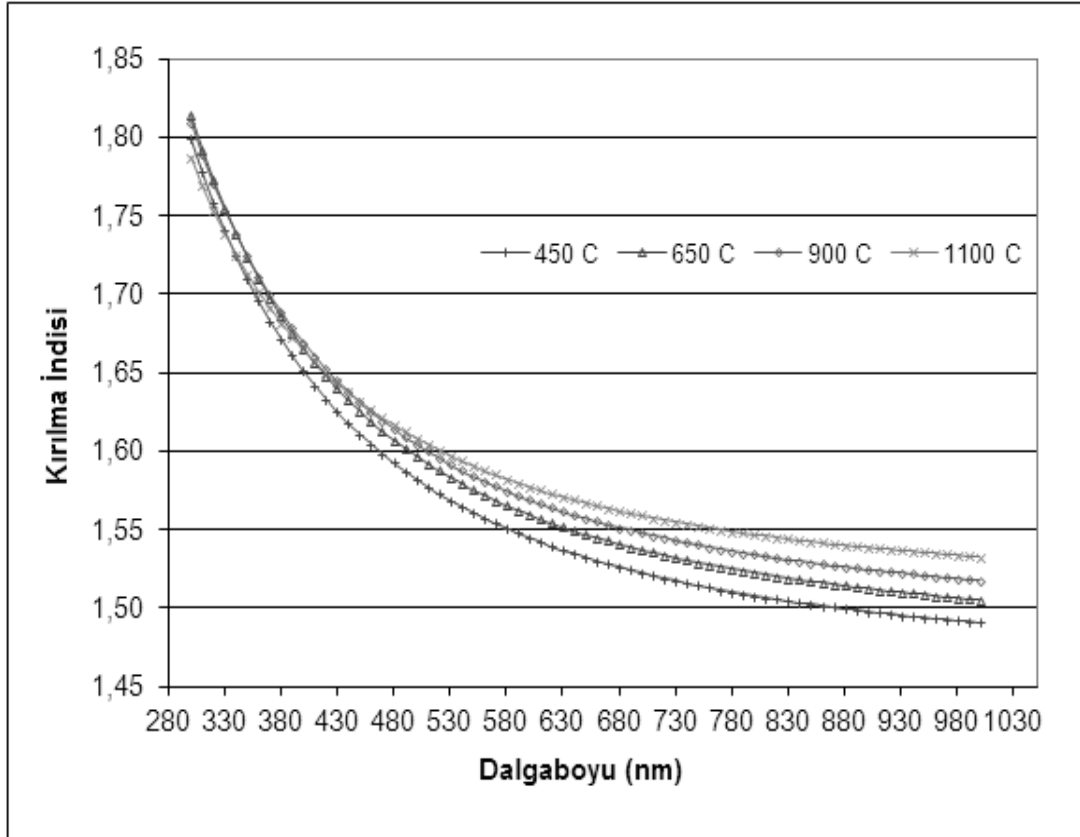


Şekil 5.31 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış hibrit-SiO₂ filmin p-polarizasyon modunda NKD cihazı ile ölçülen geçirgenlik grafikleri.

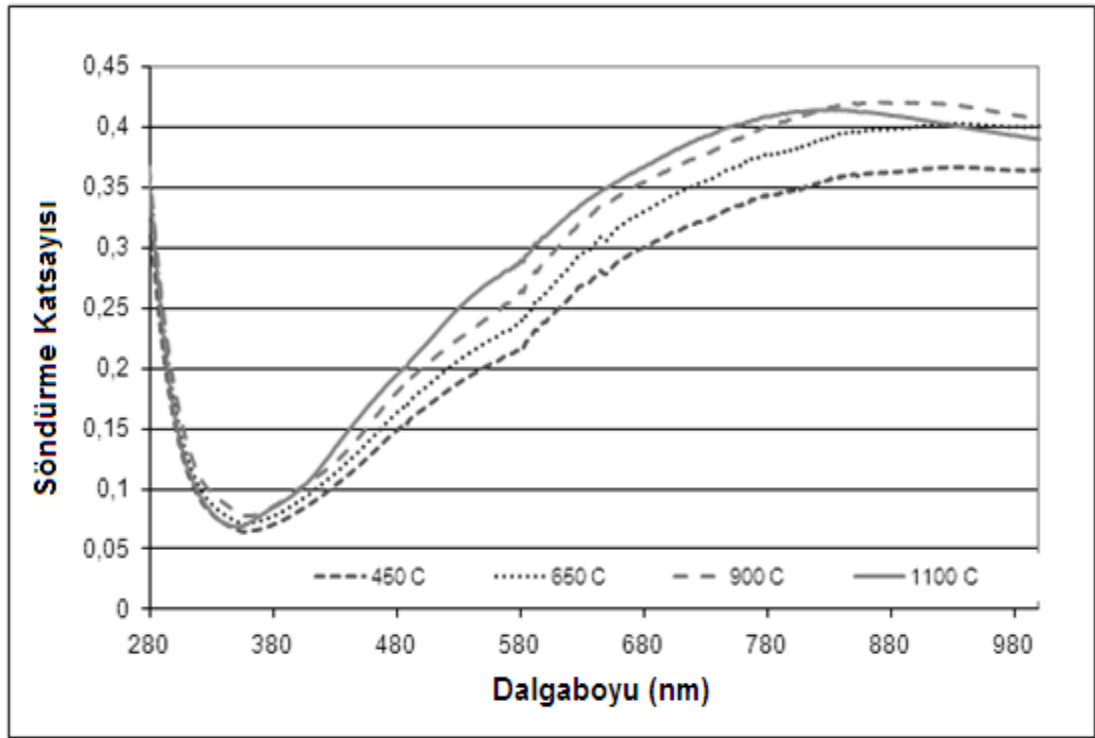
Hibrit-SiO₂ filmlerin ısıtım işlem sıcaklığına göre s ve p-polarizasyon modunda geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna göre değişim verileri (Şekil 5.30 ve Şekil 5.31) kullanılarak Pro-optix Programı ile hesaplanan kırılma indisi ve söndürme katsayıları Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'te gösterilmektedir.

Isıtım işlem sıcaklığı arttırıldığı takdirde 550 nm dalga boyundaki kırılma indisi değerleri 1.56'dan 1.59'a artmaktadır. Filmlerin içerdiği nanoparçacıkların boyutu ısıtım işlem sıcaklığına bağlı olarak arttıkça kırılma indisi de artmaktadır. Kırılma indisi eğrilerini oluşturan veriler 1.49-1.81 aralığında bulunmaktadır.

Şekil 5.33'te gösterilen söndürme katsayısı grafikleri hibrit-SiO₂ filmlerin farklı sıcaklıklarda benzer davranışı sergilediklerini ortaya koymaktadır. Örneğin, 280 nm dalga boyu değerine karşılık gelen söndürme katsayısı değeri tüm hibrit filmler için aynı (0.35) olmaktadır. Daha sonra dalga boyu ile azalan söndürme katsayısı değerleri 350-360 nm dalga boyu aralığında bir minimum oluşturmaktadır. Ayrıca ısıtım işlem sıcaklığı 450°C'den 1100°C'ye arttığında daha uzun dalga boylarında söndürme katsayıları da artmaktadır.



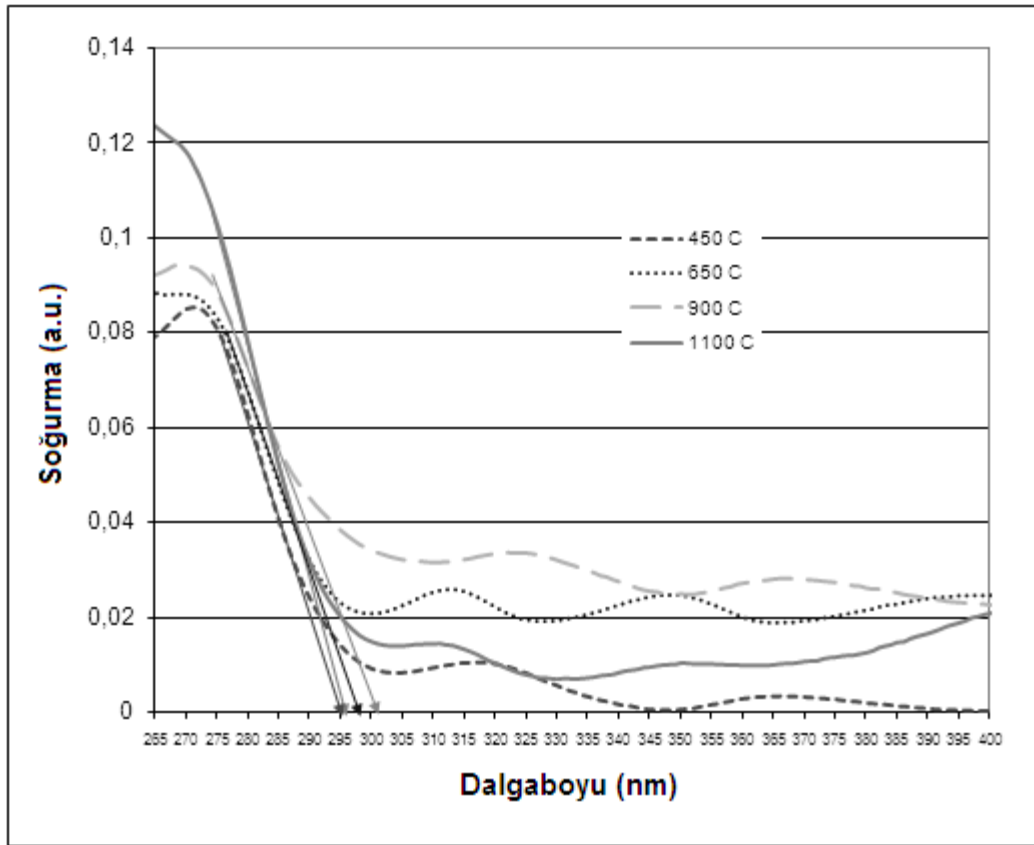
Şekil 5.32 : Hibrit-SiO₂ filmin ısıtım işlem sıcaklığı ile kırılma indisinin değişim eğrileri.



Şekil 5.33 : Farklı ısıtım sıcaklıklarında hazırlanmış hibrit-SiO₂ filmlerin söndürme katsayısı grafikleri.

Hibrit-SiO₂ filmlerin farklı ısıtım sıcaklıkları için uv-vis spektrofotometre ile ölçülen soğurma spektrumlarının dalgaboyuna göre değişim eğrileri Şekil 5.34'te görülmektedir.

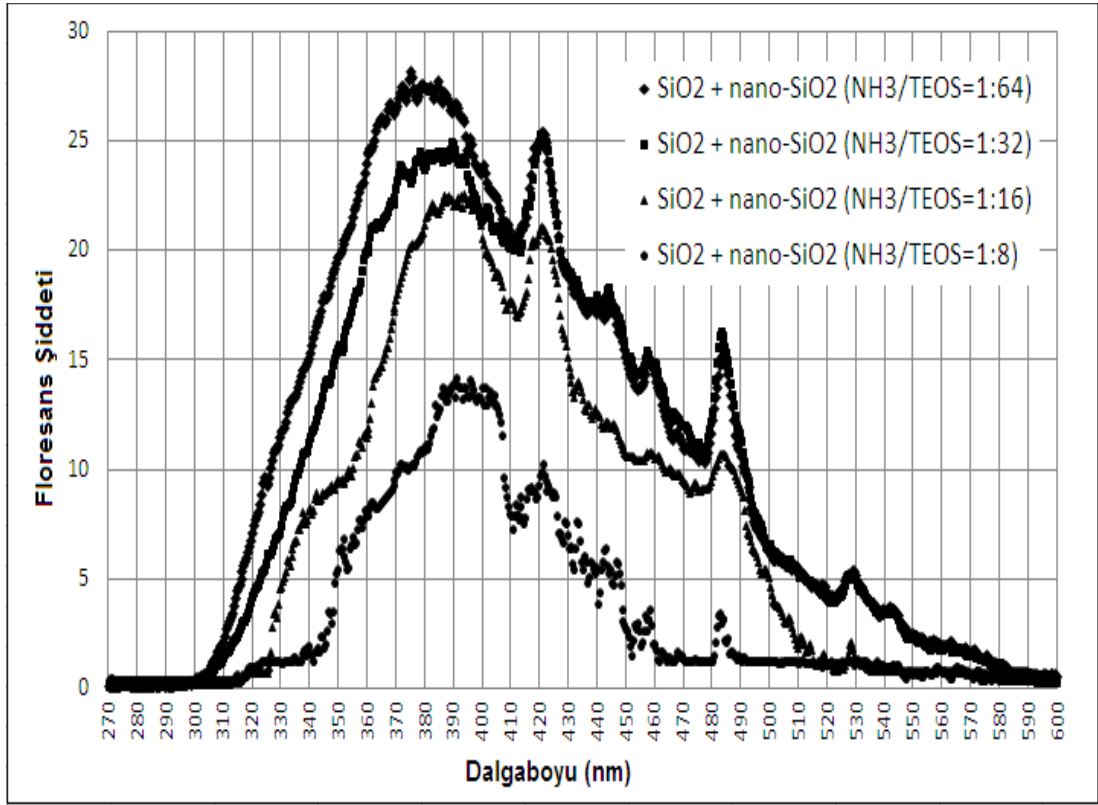
Isıtım sıcaklığı 450°C'den 900°C'ye arttığında soğurma eğrisinin ekstrapole edildiği dalgaboyu değeri artmaktadır. Çünkü ısıtım sıcaklığı arttıkça parçacık boyutu da arttırmaktadır. Ancak 1100°C sıcaklığında ısıtım gören filmin soğurma spektrumunun ekstrapolasyonu ile verilen dalgaboyu değeri hemen hemen 450°C ısıtım sıcaklığına sahip film ile aynı olmaktadır. Bu durum 1100°C sıcaklığında hibrit-silisyumdioksit filmin içerdiği nano-SiO₂ yapının kristal faza geçmesinden kaynaklanmakta ve bu sıcaklıkta hibrit filmin içerdiği nanoparçacıkların boyutu 900°C sıcaklığındaki filme göre azalmaktadır.



Şekil 5.34 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş olan hibrit-silisyumdioksit filmlerin soğurma spektrumları.

5.2.6 Hibrit-SiO₂ ince filmlerin floresans spektrumları

Farklı NH₃/TEOS oranlarında hazırlanmış farklı boyutlarda silisyumdioksit nanoparçacıkları ihtiva eden hibrit-SiO₂ filmlerin 242 nm ışık ile uyarılmış floresans spektrumları Şekil 5.35'te gösterilmektedir. Eğrilerin maksimumdan geçtiği emisyonun büyük olduğu dalga boyu değerleri NH₃/TEOS oranı azaldığında yani hibrit filmin içerdiği silisyumdioksit nanoparçacıkları küçüldüğünde daha kısa dalga boylarına kaymaktadır (maviye kayma). Bu kayma Şekil 5.29'da gösterilen uv-vis soğurma sınırındaki kayma ile uyum içindedir. 484 nm dalga boyu civarında tüm hibrit-SiO₂ filmlerin sergiledikleri floresans emisyon tepelerinin ise 242 nm dalga boyluk uyarılmanın ikinci harmoniği oldukları görülmektedir. Floresans spektrumundaki diğer tepeler ise katı haldeki filmin enerji seviyelerinin titreşim etkisinden kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir. Floresans şiddeti filmin kompozisyonundaki NH₃/TEOS oranı ile ters orantılıdır ki nanoparçacıklı yapıda parçacık boyutu azalmasıyla birlikte birim alana düşen parçacık sayısı artması nedeniyle şiddetin arttığı yorumu yapılabilir.

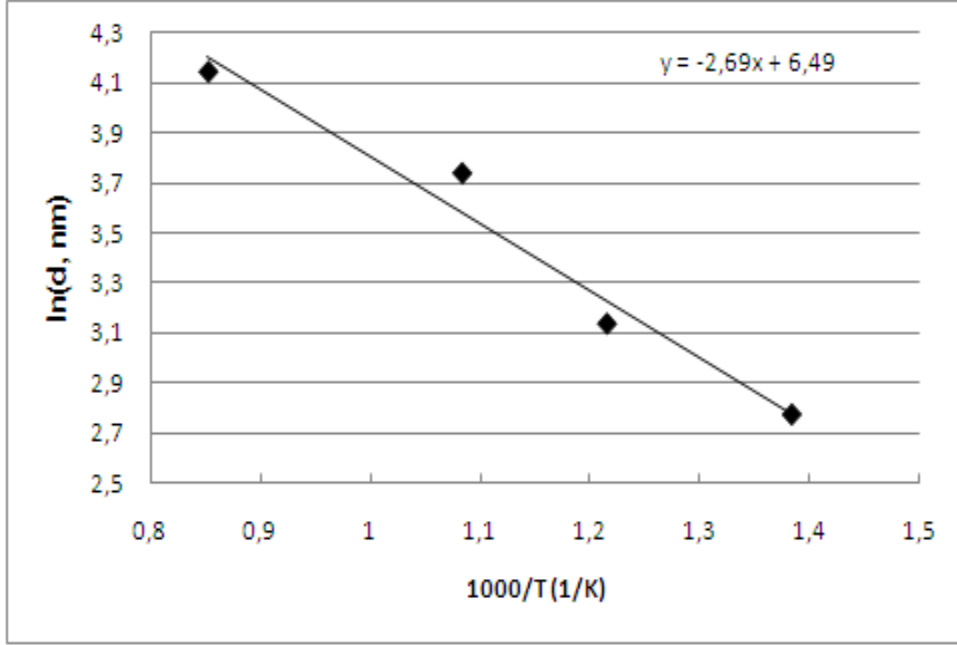


Şekil 5.35 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren hibrit-SiO₂ filmlerin floresans emisyonu spektrumları.

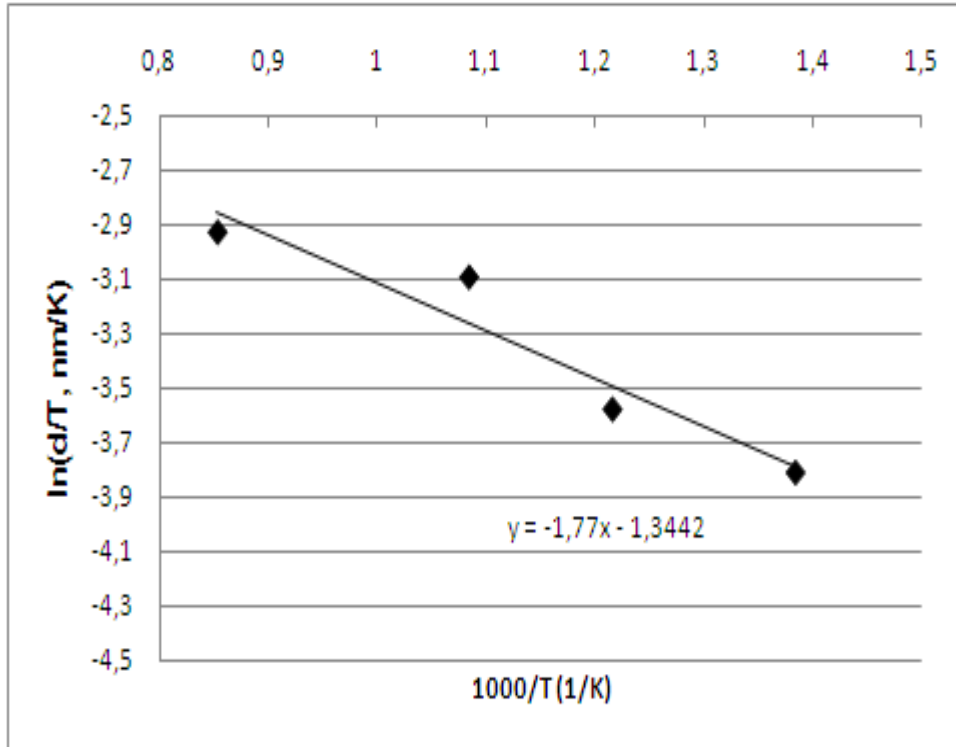
5.2.7 Hibrit-SiO₂ film içinde parçacıkların büyüme kinetiği, aktivasyon enerjisi ve aktivasyon entalpisi

Şekil 5.36’da hibrit-SiO₂ filmin Çizelge-5.5’teki parçacık boyutu verileri kullanılarak oluşturulan $\ln(d) - 1000/T$ grafiği gösterilmektedir. Bölüm 2.5’te verilen Denklem 2.10’dan grafiğin eğiminin gaz sabiti ile çarpılmasıyla aktivasyon enerjisini vereceği bilinmektedir. Hibrit silisyumdioksit film için aktivasyon enerjisi değeri 22.3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Silisyumdioksit malzemesi için literatürde aktivasyon enerjisi değerleri 51 ve 55 kJ/mol (Flesch ve diğ., 2008; Rimer ve diğ., 2007) olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerle kıyaslandığında hesapladığımız aktivasyon enerjisi değeri oldukça düşüktür. Nanoparçacıklı filmler daha büyük yüzey alanına sahip olduklarından toplam yüzey enerjileri de artmaktadır. Bu nedenle, nanoparçacıklar içeren hibrit-SiO₂ filmlerin parçacık büyümesini sağlamak için daha az enerjiye gereksinim duyulmaktadır. Şekil 5.37’de ise farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi gören hibrit-SiO₂ filmlerin aynı parçacık boyutu verileri kullanılarak hazırlanan $\ln(d/T) - 1000/T$ grafiği görülmektedir. Grafiğin eğiminin gaz sabiti ile çarpılması sonucu elde edilen

değer Eyring denklemi (Bölüm 2.5, Denklem 2.13)'ne göre aktivasyon entalpisini vermektedir. Bu değer, hibrit-SiO₂ film için 14.7 kJ/mol olarak bulunmuştur ki literatürde kıyaslama yapılacak bir veri bulunamamıştır.



Şekil 5.36 : Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş hibrit-SiO₂ filmlerin Arrhenius grafiği.



Şekil 5.37 : Hibrit-SiO₂ filmlerin Eyring grafiği.

5.3 Nano-SiO₂-Al₂O₃ Kompozit İnce Filmler

Farklı parçacık boyutuna sahip nanotanecikler içeren Bölüm 5.1’de hazırlanma aşaması detayları ile verilen farklı NH₃/TEOS oranlarında sentezlenen nano-silisyumdioksit solları ile Al₂O₃ solünün 1:10 oranında karıştırılması sonucu oluşan solların sol-jel döndürme yöntemi ile taşıyıcı üzerine kaplanması ile oluşan ve değişik sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulan filmlerin yüzey morfolojileri ve optik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen nanokompozit ince filmlerin özelliklerine, nanotanecikler içeren solün içerdiği NH₃/TEOS oranının etkisi bu bölümde irdelenmektedir.

5.3.1 Alüminyumoksit solün hazırlanması

45 cc saf su 70 C’ye kadar ısıtılıp 2 ml alüminyumbutoksit ilave edilmiş ve 30 dakika kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Yaklaşık 8 ml kadar asetik asit ilave edilen solüsyon 2 saat süre ile rengi açılıncaya kadar karıştırılarak alüminyumoksit çözeltisi elde edilmiş olur.

5.3.2 Nano-SiO₂ –Al₂O₃ kompozit ince filmlerin hazırlanması

Alüminyumoksit sol ile farklı NH₃/TEOS oranlarında hazırlanmış olan nano-silisyumdioksit sollarının 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan yeni sol, corning ve kuartz cam üzerine döndürme yöntemiyle 1000 devir/dakika’da 5 saniye beklemeli olarak 30 saniye süreyle kaplanmıştır. Bu şekilde oluşan filmler, çeşitli sıcaklıklarda (450, 550, 650, 900°C) 1 saat kristalleşme sıcaklığı olan 1100°C’de ise 48 saat süreyle ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

5.3.3 Nano-SiO₂ –Al₂O₃ kompozit ince filmlerde tanecik boyutunun belirlenmesi

İnce filmlerin içerdiği nanoparçacıkların boyutlarının belirlenebilmesi için öncelikle yüzeyleri AFM ve SEM kullanılarak görüntülenmiş daha sonra SEM kullanılarak kesit resimlerinde parçacıkların dizilimleri incelenmiş ve son olarak da daha detaylı ve yüksek çözünürlükte görüntüleme yapmak üzere toz haline getirilen kompozit solların TEM ile ölçümleri yapılmıştır.

5.3.3.1 Nano-SiO₂ –Al₂O₃ kompozit ince filmlerde NH₃/TEOS oranının tanecik boyutuna etkisi

Farklı parçacık boyutlu kompozit filmler elde etmek üzere NH₃/TEOS oranı 1:8, 1:16, 1:32 ve 1:64 olacak şekilde hazırlanan nano-SiO₂ solların Al₂O₃ sol içine karıştırılması ile oluşan kompozit sollar taşıyıcı cam üzerine döndürme yöntemi ile kaplandıktan sonra 450°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Elde edilen kompozit filmlerin ihtiva ettikleri nanoparçacıkların boyutlarını irdelenmek üzere yüzey morfolojileri AFM ve SEM ile incelenmiştir.

Nano-SiO₂–Al₂O₃ kompozit solların taşıyıcı üzerine kaplanmadan jelleşme süreci beklenip ısıtılma işlemi görmeleri ile ise toz numuneler elde edilmiştir. Toz numunelerin de TEM ile içerdikleri nanoparçacıkların boyutları gözlemlenmiştir.

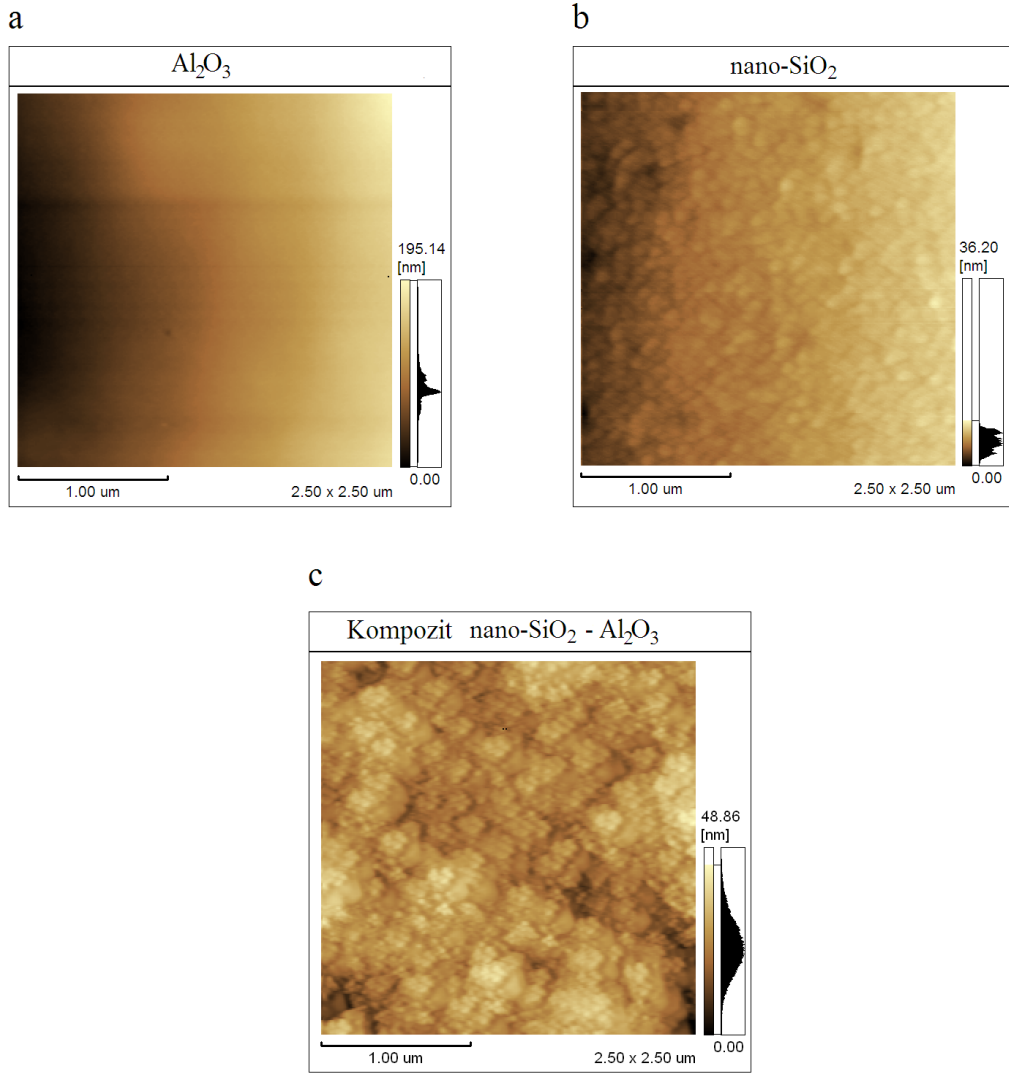
Elde edilen tüm ince filmlerin, öncelikle SPM Manager Programı kullanılarak profil analizi yapılmış ve AFM resimleri kaydedilmiştir.

Şekil 5.38’de alüminyumoksit, NH₃/TEOS=1:32 olan nano-silisyumdioksit ve nano-SiO₂ –Al₂O₃ kompozit filmlerin AFM ile çekilmiş yüzey görüntüleri verilmektedir.

Al₂O₃ filmin AFM resminde nanoparçacıklara rastlanmamakta iken nano-SiO₂ film birbirleri arasında neredeyse mesafe bulunmayan nanoparçacıklardan oluşan sıkı granüllü bir yapı sergilemektedir.

Nano-SiO₂ ve Al₂O₃ sollarının 1:10 oranında karışımından oluşan kompozit filmde ise çiçek benzeri düzenli bir yapıya sahip homojen dağılmış durumdaki silisyumdioksit nanoparçacıkları açık bir şekilde görülmektedir.

Parçacık boyutu açısından incelenecek olursa, nano-SiO₂ filmin ortalama parçacık boyutu 50 nm iken kompozit filmin içerdği nanoparçacıkların ortalama boyutu 12 nm olmaktadır. Bu durumda, kompozit yapının parçacıkların büyümesini engellediği ve parçacık boyutunun bu nedenle nanosilisyumdioksit filme göre daha küçük olduğu düşünülmektedir.

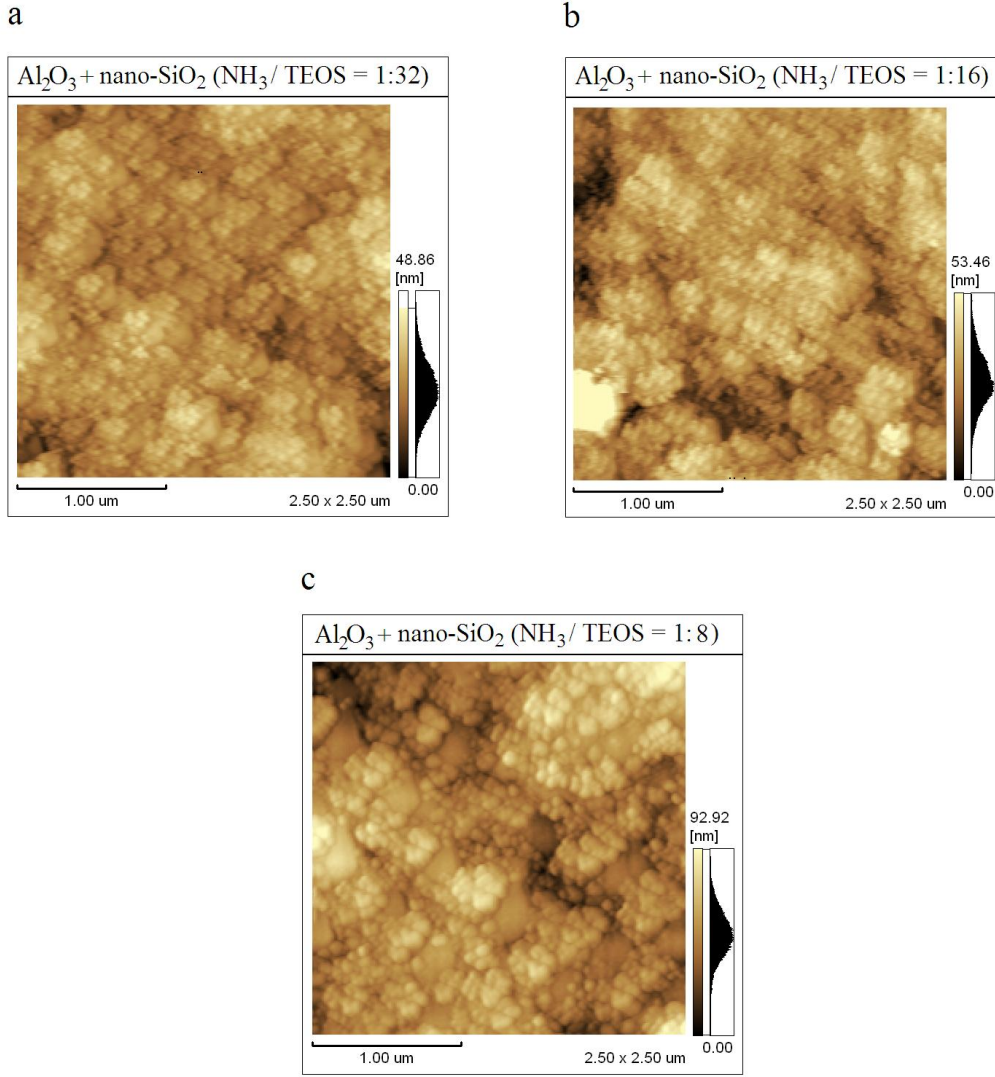


Şekil 5.38 : 450°C sıcaklıkta ısıtılmış ve ısıtılma tabii tutulmuş olan (a) Al_2O_3 film, (b) nano- SiO_2 film (NH_3/TEOS oranı=1:32), (c) nano- SiO_2 - Al_2O_3 kompozit filmin (NH_3/TEOS oranı=1:32) AFM ile çekilmiş yüzey görüntüleri.

Şekil 5.39’da NH_3/TEOS (baz/öncü malzeme) oranı 1:32, 1:16 ve 1:8 olan nano- SiO_2 solların 1/10 karışım oranında Al_2O_3 sole eklenmesi ile elde edilen yeni solların corning ve kuartz cam üzerine kaplanması ve 450°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtılma işlem görmesi ile oluşan kompozit ince filmlerin AFM fotoğrafları görülmektedir.

Filmlerin içerdiği parçacıklar genel olarak homojen ve düzgün dağılmaktadır. Bunun yanında Çizelge 5.7’de NH_3/TEOS oranı arttıkça parçacıklar arası mesafenin arttığı ve aynı yüzey alanına düşen parçacık miktarının azaldığı gözlenmektedir.

Hazırlanan kompozit filmlerde daha küçük parçacık boyutunu elde edebilmek için hazırlanan solün içindeki NH_3/TEOS oranını azaltmak gerektiği AFM resimlerinden görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki benzer çalışmalarla da doğrulanmaktadır.



Şekil 5.39 : Al_2O_3 solünün içine farklı NH_3/TEOS oranına sahip nano SiO_2 sollarının 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan sollar kullanılarak hazırlanan 450°C 'de ısıtılma tabi tutulan filmlerin AFM ile çekilmiş görüntüleri.

SPM Manager programında yapılan parçacık analizine göre, 1:8, 1:16, 1:32 oranlarında hazırlanan nano SiO_2 sollarının içeren sollarla hazırlanan kompozit ince filmlerin içerdiği nanoparçacıkların maksimum çapları sırasıyla 94 nm, 37 nm, 12 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.7). Ancak daha küçük parçacık boyutu elde etmek üzere hazırlanan filmlerin (NH_3/TEOS oranı 1:32'den daha küçük olan sollarla hazırlanan filmler) AFM ile görüntülenmesi mümkün olmadığından yüksek çözünürlüğe sahip SEM ile ölçülmesi gerekmektedir. Dolayısıyla AFM'nin görüntüleme ve hesaplamada yetersiz kaldığı parçacık boyutuna sahip filmler için parçacık boyutu dağılımına yönelik olarak daha sağlıklı incelemeler yapmak üzere SEM ile ölçüm yapılmıştır.

Çizelge 5.7 : İnce filmlerin SPM Manager programı ile yapılan profil analizi sonuçları.

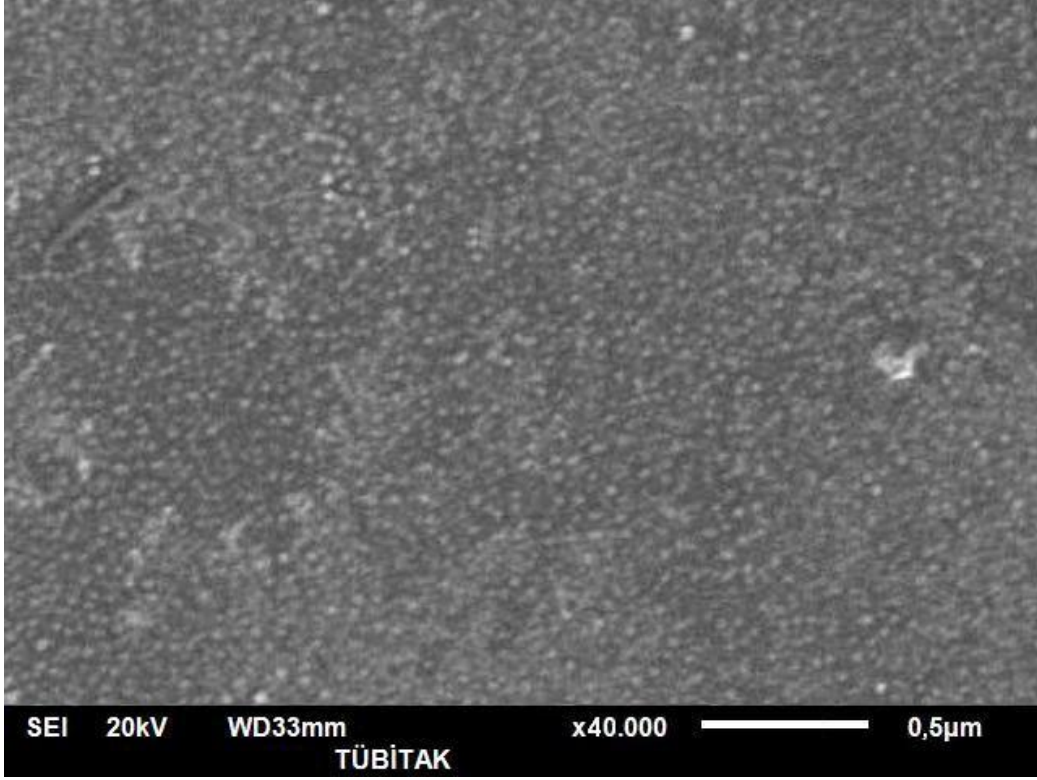
NH ₃ /TEOS oranı	maksimum çap (nm)
1/32	12
1/16	37
1/8	94

Oluşan nano-SiO₂ –Al₂O₃ kompozit filmlerin farklı büyütme oranları (30.000 ve 40.000) ile çekilmiş SEM resimlerine bakıldığında ise film yüzeyinde parçacıklar açık şekilde görülmektedir (Şekil 5.40, 41 ve 42).

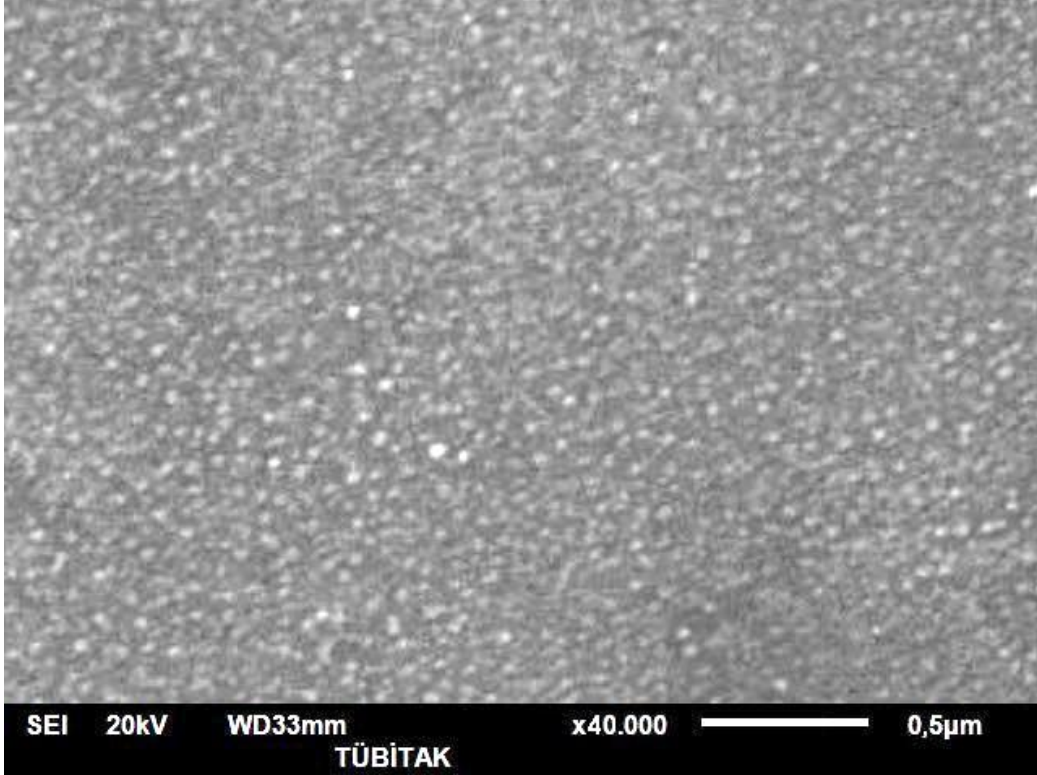
Şekil 5.40’da gözlenen parçacıkların boyutu yaklaşık 8 nm iken, Şekil 5.41’deki filmin içerdiği ortalama parçacık boyutu 14 nm olarak tespit edilmiştir. Şekil 5.41 için NH₃/TEOS oranının 1:32 olduğu durumda hazırlanan nanokompozit filmin içerdiği nanoparçacıkların boyutu aynı filmin AFM ölçümlerini doğrulamaktadır. Her iki resimde de parçacıkların küresel olduğu gözlenmektedir.

Benzer şekilde, Şekil 5.41 ve Şekil 5.42’de gösterilen SEM resimleri incelendiğinde NH₃/TEOS oranı ile parçacık boyutunun doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmektedir.

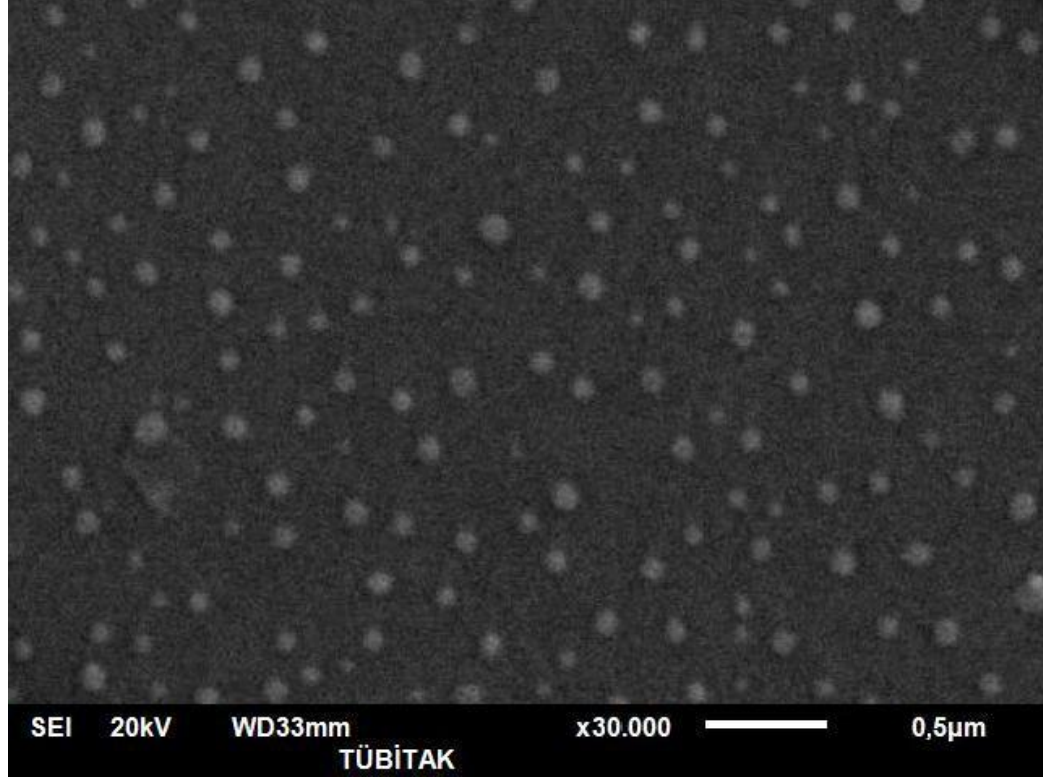
Filmlerin ihtiva ettikleri nanoparçacıkların gözlenen yaklaşık ortalama parçacık boyutu değerleri Çizelge 5.8’de verilmektedir.



Şekil 5.40 : 450°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş olan kompozit filmin (NH_3/TEOS oranı= 1:64) SEM görüntüsü.



Şekil 5.41 : Al_2O_3 solü ile NH_3/TEOS oranı 1:32 olacak şekilde hazırlanmış olan nano SiO_2 solünün 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan, 450°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi görmüş kompozit filmin SEM ile çekilmiş resmi.



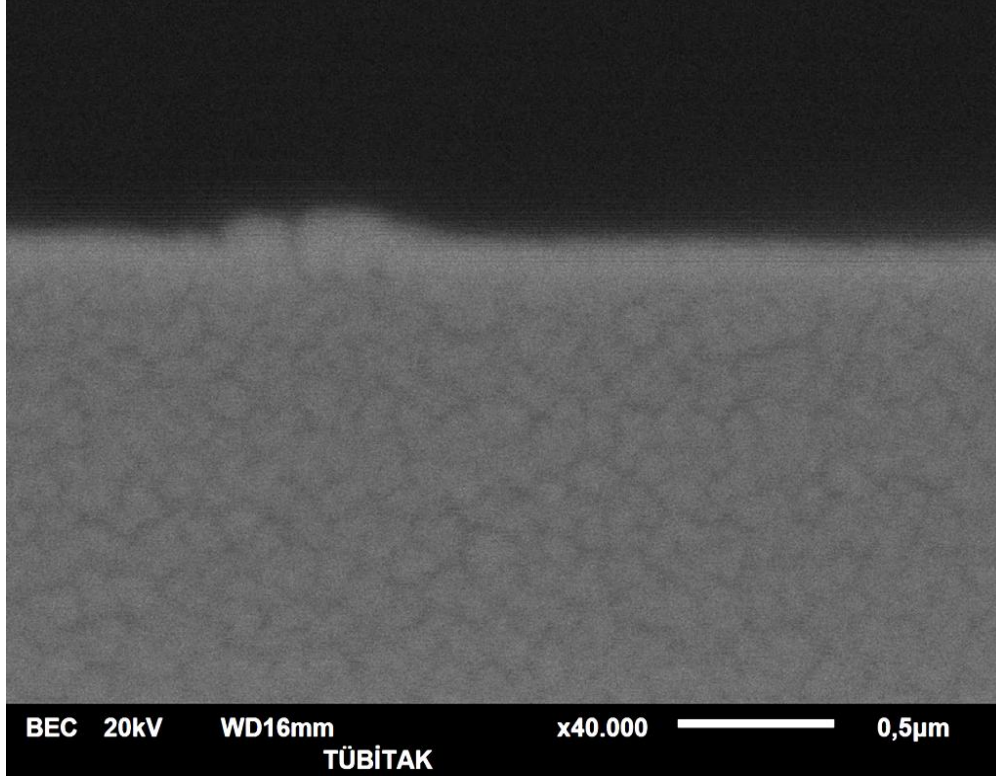
Şekil 5.42 : Nano-SiO₂ solü (NH₃/TEOS=1:8) ile katkılandırılmış Al₂O₃ solü ile hazırlanmış olan kompozit filmin SEM görüntüsü.

NH₃/TEOS oranı 1:16 olacak şekilde hazırlanan 450°C sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulmuş kompozit filmin kenarından düzgün olarak kesilen bir parçanın SEM ile kesit ölçümü yapılmıştır (Şekil 5.43).

Şekil 5.43'te filmin ihtiva ettiği parçacıkların boyutlarının yaklaşık 35 nm olduğu gözlemlenmektedir, bu sonuç yüzeyden ölçülen parçacık boyutu ile uyumludur.

Çizelge 5.8 : Kompozit filmlerin SEM ile gözlemlenen, filmleri oluşturan Al₂O₃ sol içine katkı yapılan nano-SiO₂ sollarındaki NH₃/TEOS oranına göre parçacık boyutu değişimleri.

NH ₃ /TEOS oranı	Ortalama Parçacık Boyutu (nm)
1/64	8
1/32	14
1/16	35
1/8	89



Şekil 5.43 : Al_2O_3 solü ile NH_3/TEOS oranı 1:16 olacak şekilde hazırlanmış olan nano SiO_2 solünün 1/10 oranında karıştırılması ile oluşan kompozit filmin SEM ile çekilmiş kesit resmi.

5.3.3.2 Nano- SiO_2 – Al_2O_3 kompozit ince filmlerde ısıtma sıcaklığının tanecik boyutuna etkisi

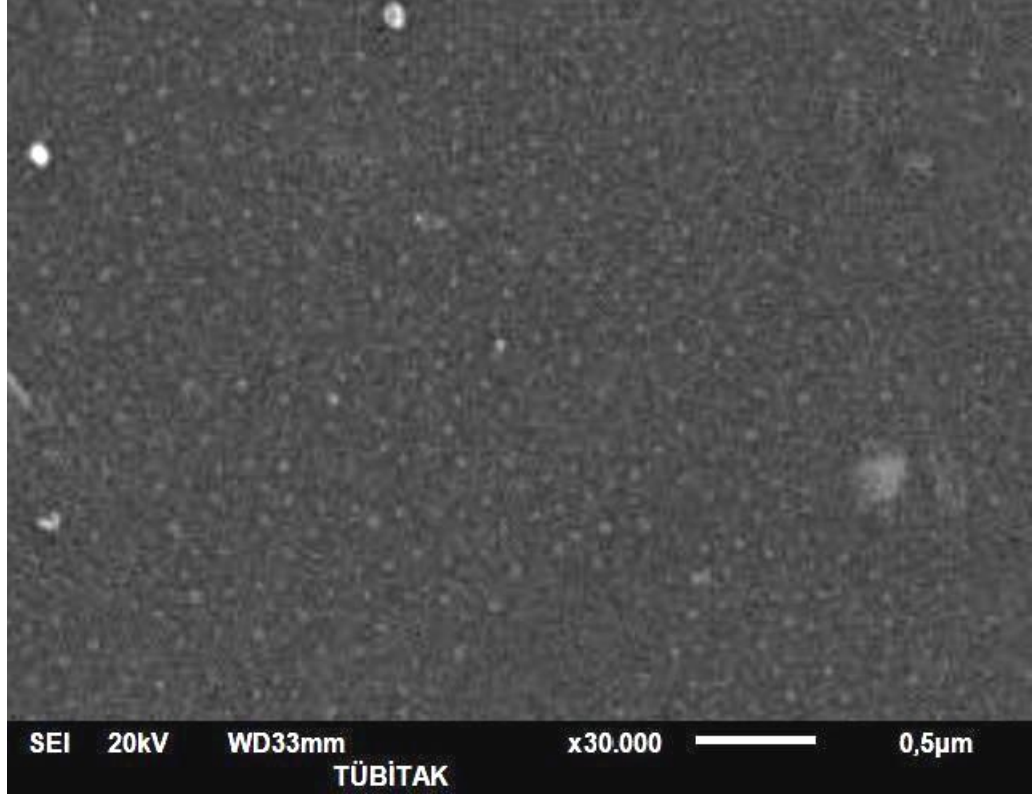
NH_3/TEOS oranı 1:64 olan nano- SiO_2 solü 1:10 oranında Al_2O_3 solüne karıştırılarak hazırlanan nanokompozit sol, döndürme yöntemi ile taşıyıcı cam üzerine kaplandıktan sonra 450, 650, 900 ve 1100°C’de ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Şekil 5.44’te 550°C’de ısıtma işlemi gören filmin SEM resmi yer almaktadır.

Aynı koşullarda hazırlanan solün Şekil-5.40’da verilen 450°C’de ısıtma işlemi görmüş filminin SEM resmi ile kıyaslandığında, sıcaklık artışı ile nanokompozit filmin ihtiva ettiği parçacıkların boyutlarının 8 nm’den 15 nm’ye büyüdüğü gözlenmektedir.

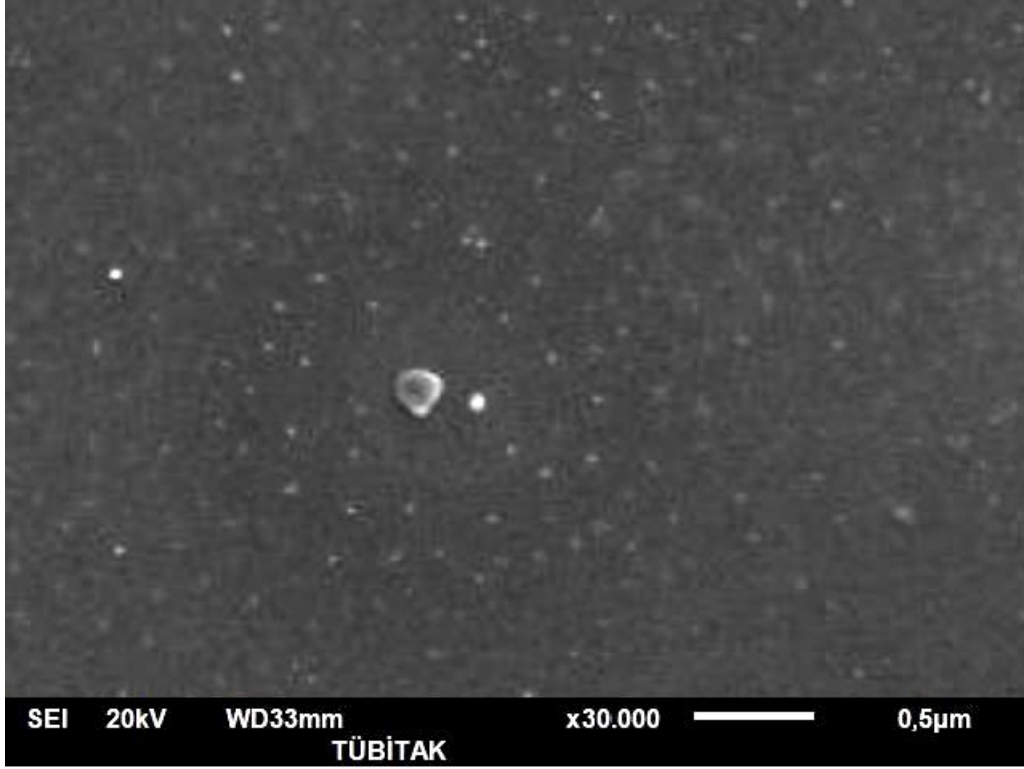
Filmin daha yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi görmesi ile açığa çıkan fazla ısı nedeniyle filmin kalınlığı azalmakta ve küçük parçacıklar birleşerek büyük parçacıkları oluşturarak daha sıkı yapıya geçmektedir.

Benzer tablo, Şekil 5.45 ve 5.46’da gösterilen ısıtma sıcaklığı 650°C ve 900°C olan filmler için de gözlenmektedir. Isıtma sıcaklığı arttıkça filmlerin içerdikleri parçacıkların boyutları yaklaşık 20 nm’den 55 nm’ye artmaktadır.

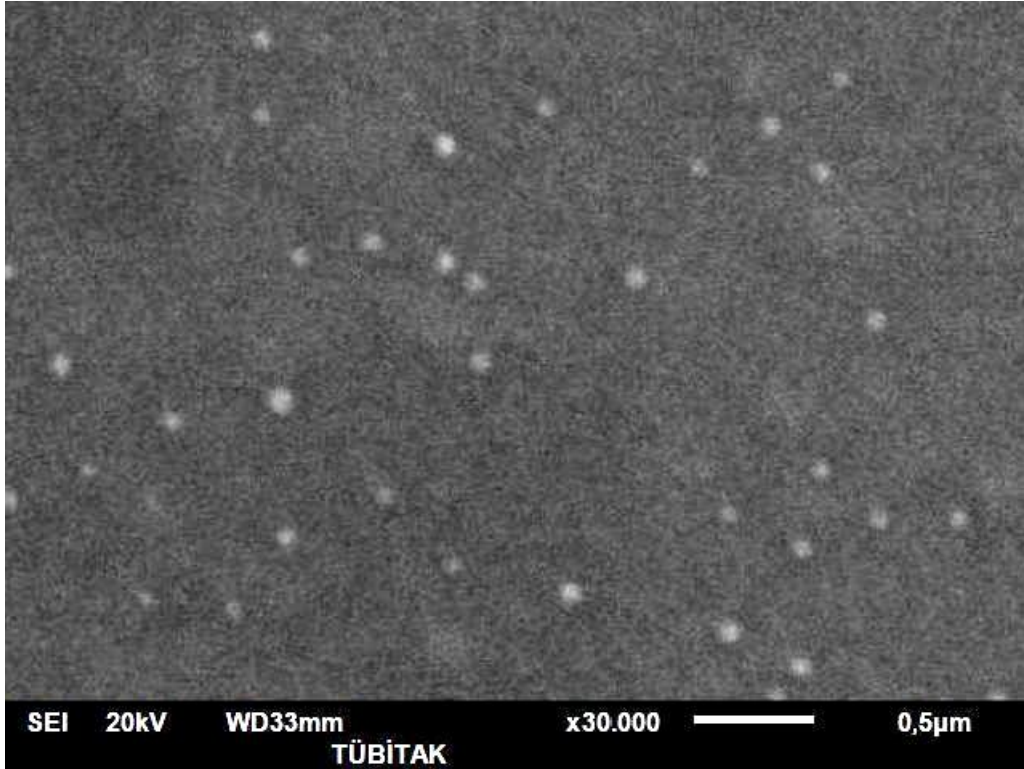
Filmlere ait SEM resimleri, nanokompozit filmin ihtiva ettiği parçacıkların büyüklüklerinin ısıt işlem sıcaklığı ile değiştirilebileceğini göstermektedir. Bunun yanında, ısıt işlem sıcaklığının artması ile filmlerin içerdiği parçacıkların film yüzeyine daha homojen dağıldığı, mikrometrekareye düşen parçacık sayısının azaldığı ve kümelenmenin de kısmen önlendiği gözlenmiştir.



Şekil 5.44 : 550°C sıcaklıkta 1 saat ısıt işleme tabi tutulmuş olan kompozit filmin (NH_3/TEOS oranı= 1:64) SEM görüntüsü.



Şekil 5.45 : 650°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş olan kompozit filmin (NH_3/TEOS oranı= 1:64) SEM görüntüsü.



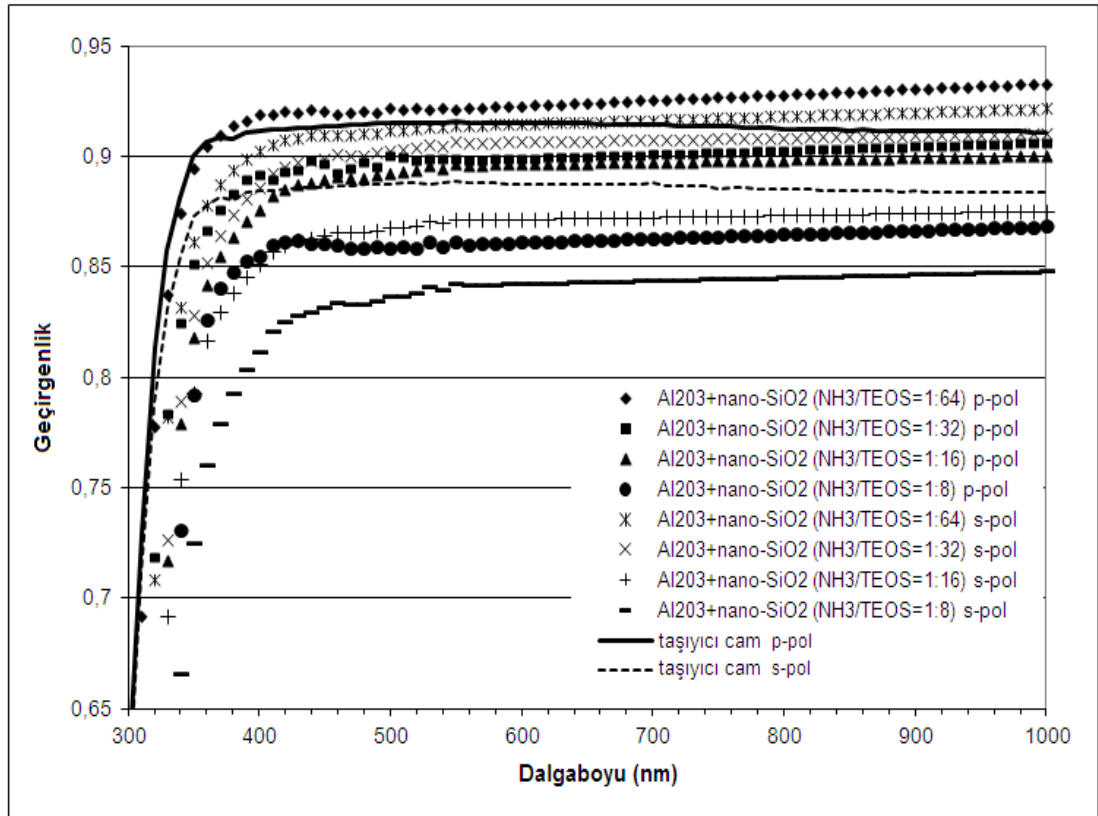
Şekil 5.46 : 900°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş olan kompozit filmin (NH_3/TEOS oranı= 1:64) SEM görüntüsü.

5.3.4 Nano-SiO₂ –Al₂O₃ kompozit ince filmlerin optik özellikleri

Farklı NH₃/TEOS oranlarındaki nano-SiO₂ solünün 1:10 oranında Al₂O₃ solüne katılmasıyla hazırlanan 450°C’de ısıtılma tabi tutulan filmlerin optik özellikleri NKD ve uv- vis spektrofotometreler ile incelenmiştir.

Kompozit filmin NH₃/TEOS oranına göre geçirgenlik spektrumlarının değişimi Şekil 5.47’de gösterilmektedir. NKD spektrometre cihazı ile 30° geliş açısı ile s ve p-polarizasyon durumları için 300-1000 nm dalgaboyu aralığında ölçüm alınmıştır. Buna göre, her iki polarizasyon modunda da NH₃/TEOS oranı azaldığında geçirgenlik değeri artmaktadır.

Kompozit filmin geçirgenlik değerleri NH₃/TEOS oranı 1:8’den 1:64’e azaldığı durumda, s-polarizasyon modunda %84’ten %92’ye değişirken p-polarizasyon modunda %86’dan %93’e artmaktadır.



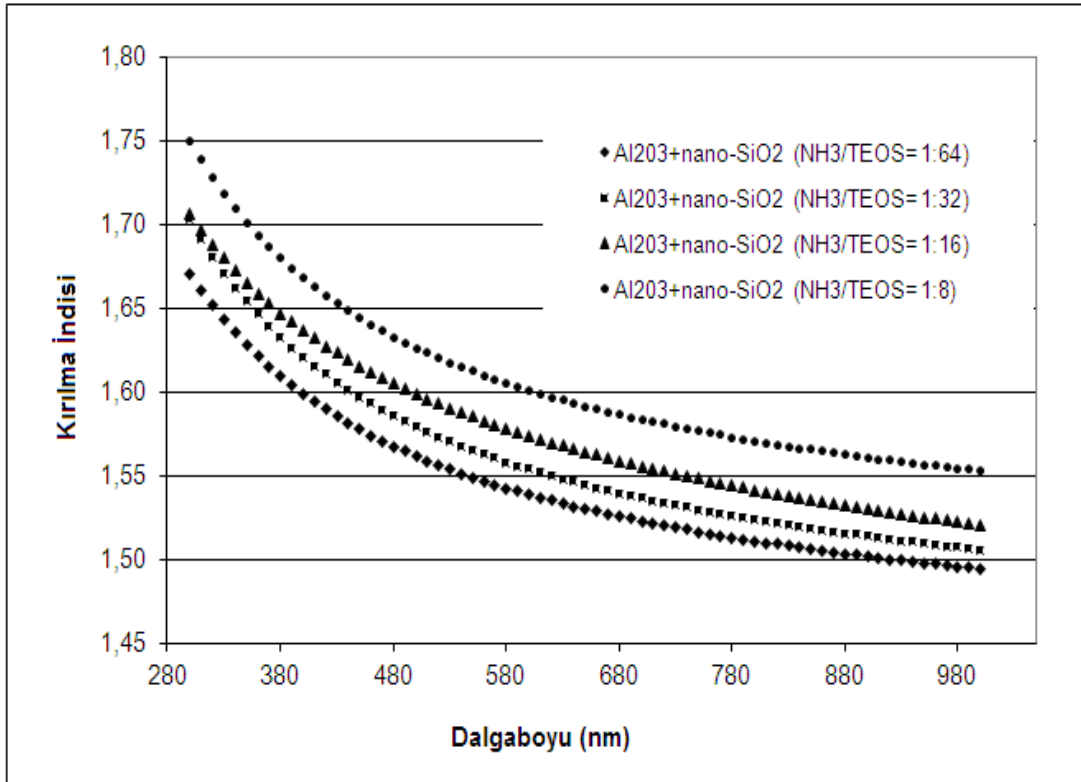
Şekil 5.47 : Farklı NH₃/TEOS oranına sahip kompozit filmlerin s ve p polarizasyondaki geçirgenlik grafikleri.

Şekil 5.47’deki geçirgenliğin dalgaboyuna göre değişim verileri kullanılarak Pro-optix Programı ile filmlerin kırılma indisi ve söndürme katsayıları tespit edilmiştir.

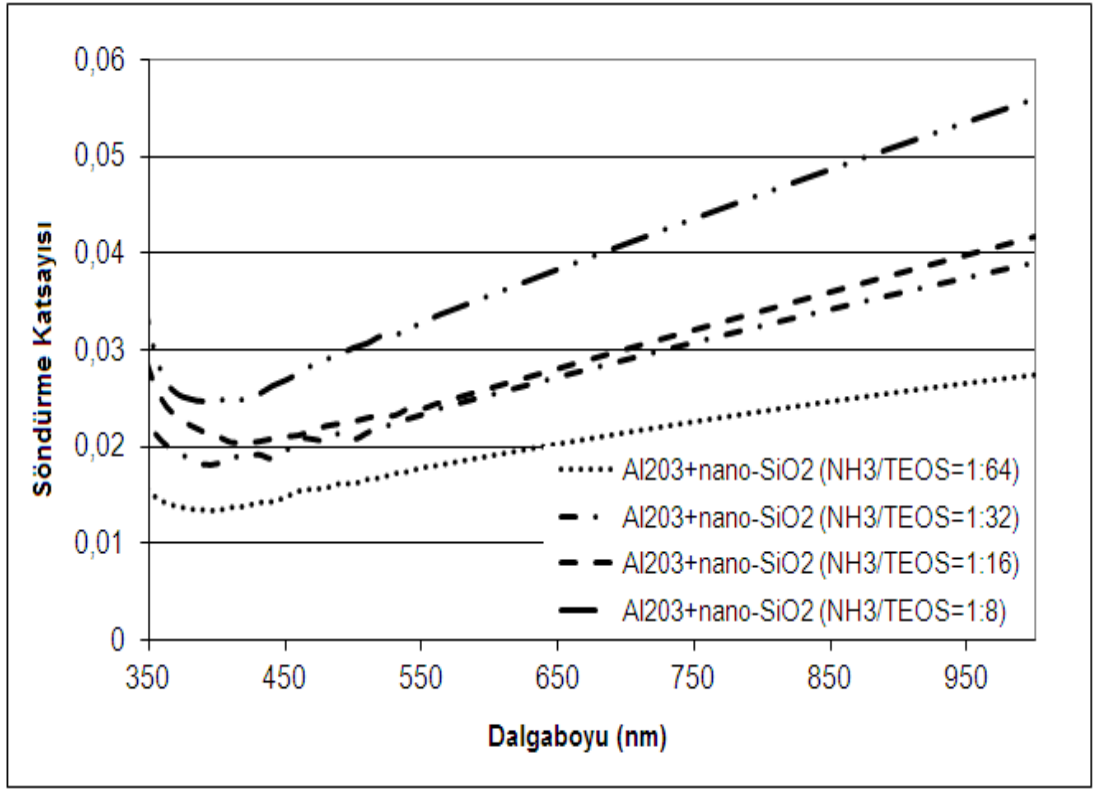
550 nm dalgaboyunda NH_3/TEOS oranı 1:8'den 1:64'e azalırken kompozit filmin kırılma indisinin değeri Şekil 5.48'de görüldüğü üzere 1.62'den 1.55'e düşmektedir.

Filmlerin içerdiği nanoparçacıkların boyutu azaldıkça kırılma indisi de azalmaktadır. Kırılma indisi eğrilerini oluşturan veriler 1.49-1.75 kırılma indisi aralığında bulunmaktadır.

Normal taşıyıcı malzemeye göre düşük dalgaboylarındaki kırılma indisi değerleri daha yüksektir. Şekil 5.49'da verilen kompozit filmin söndürme katsayısının dalgaboyuna göre değişim eğrileri incelendiğinde 380-420 nm dalgaboyu aralığında farklı NH_3/TEOS oranına sahip tüm kompozit filmlerin tamamının minimum bir söndürme katsayısına sahip olduğu ve daha büyük dalgaboyları için ise tüm filmlerin söndürme katsayılarının arttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra NH_3/TEOS oranı 1:8'den 1:64'e azalırken kompozit filmin söndürme katsayısı değerleri de azalmaktadır. Genel olarak nano- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kompozit ince filmler son derece düşük söndürme katsayısı değerlerine sahiptirler.



Şekil 5.48 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren kompozit filmin kırılma indisi grafiği.



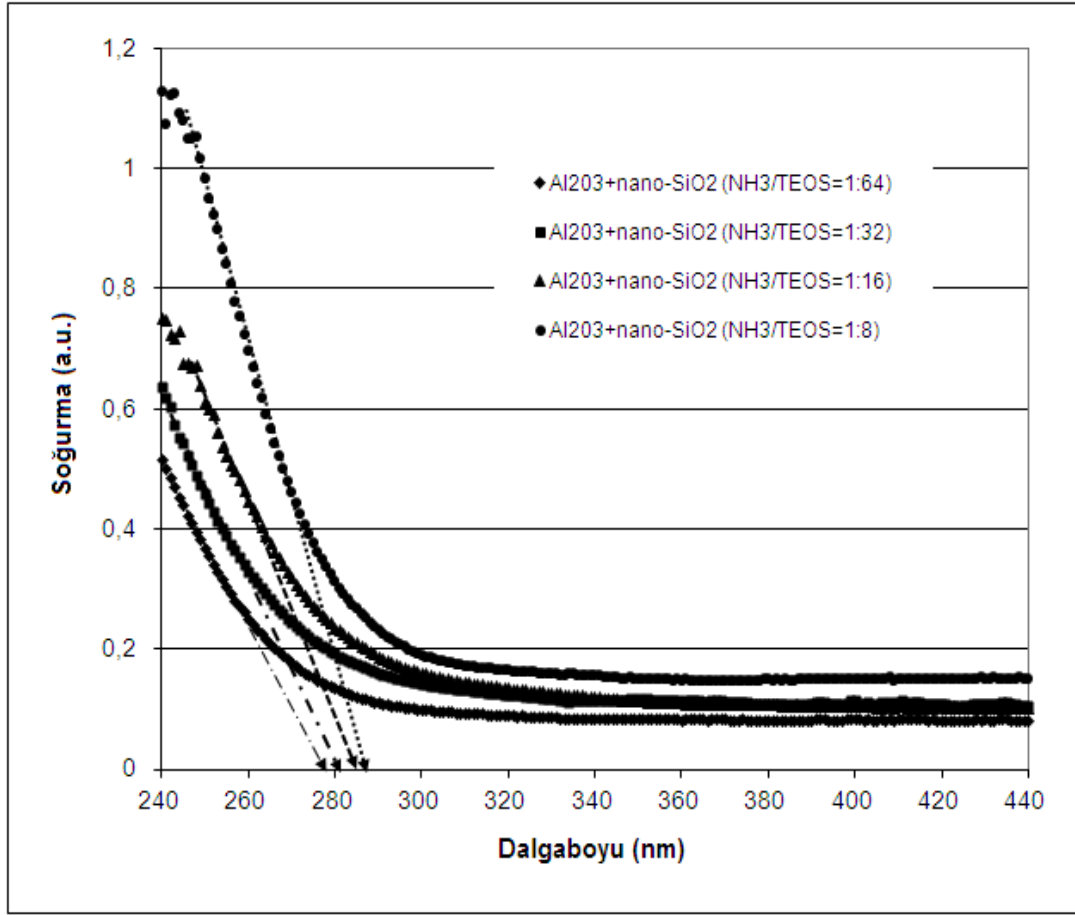
Şekil 5.49 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren kompozit filmin söndürme katsayısı grafiği.

Şekil 5.50’de farklı NH_3/TEOS oranlarında hazırlanmış olan $\text{nano-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kompozit solün corning cam üzerine döndürme yöntemi ile kaplandıktan sonra 450°C sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulmuş olan filmlerinin uv-vis spektrofotometre ile ölçülen soğurma davranışları görülmektedir.

Soğurma spektrumlarının dalgaboyuna göre ekstrapolasyonları kompozit filmlere ait kesim dalgaboyu değerlerini vermektedir.

Filmin kompozisyonundaki NH_3/TEOS oranı azaldığında kesim dalgaboyu değerleri de azalmaktadır. Bu durumda $\text{nano-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kompozit ince filmin ihtiva ettiği silisyumdioksit nanoparçacıklarının boyutu arttıkça ekstrapolasyon değeri de uzun dalgaboylarına doğru kaymaktadır. Literatürde 278-288 nm aralığında gerçekleşen bu kayma kırmızı ışığın dalgaboyuna kayma (red-shift) olarak isimlendirilmektedir.

Sonuç olarak, parçacık boyutu ile kesim dalgaboyu doğru orantılı olarak değişmektedir ki bu kuantum sınırlanma etkisinin getirdiği bir sonuçtur.



Şekil 5.50 : Farklı parçacık boyutuna sahip silisyumdioksit nanoparçacıkları içeren kompozit filmin soğurma grafiği.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmaların sonunda derlenen veriler aşağıdaki gibi maddelenerek irdelenmiştir.

- 1) Nano-SiO₂ sollerinin içerdiği NH₃/TEOS oranının değiştirilmesi ile tanecik boyutunu kontrol etmek mümkündür. Söz konusu solden hazırlanan filmler üzerinde yapılan ölçümlerde NH₃/TEOS oranının 1/32'den 1/8'e değişirken 450°C'de 1 saat ısıtılma işlemi yapılmış film örneklerde tanecik boyutu 50 nm'den 110 nm'ye kadar değişmiştir.
- 2) Sollerden hazırlanan tozlar farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen toz numunelerin TEM ile yüksek çözünürlükteki görüntüleri incelendiğinde filmlere benzer davranışlar sergiledikleri görülmüştür. Sabit ısıtılma işlem sıcaklığında hazırlanan tozlar için NH₃/TEOS oranı azaldığında parçacık boyutu da azalmaktadır. 450-900°C sıcaklık aralığında ısıtılma işlemi görmüş olan toz numunelerin ısıtılma işlem sıcaklığı arttıkça parçacık boyutu da artmaktadır. Ancak 1100°C sıcaklığında boyutunun azaldığı görülmektedir.
- 3) Nano-silisyumdioksit filmlerin 1100°C ısıtılma işlem sıcaklığına kadar amorf yapıda olduğu, bu sıcaklıkta 36 saat ısıtılma işlemi yapılan örneklerin alfa-cristobalite faza geçtiği XRD ölçümleri ile belirlenmiştir.
- 4) Söz konusu filmlerin XRD spektrumlarından Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristal boyutları NH₃ / TEOS oranının 1/64'ten 1/16'ya değiştiğinde 8,9 nm'den 33,8 nm'ye değişmektedir.
- 5) Nano-silisyumdioksit filmlerin amorf yapıdan kristal yapıya geçerken tanecik boyutlarının küçüldüğü tespit edilmiştir. 900°C sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulan numunenin parçacık boyutu 150 nm iken 1100°C ısıtılma işlem sıcaklığına sahip numunenin içerdiği parçacıkların ortalama boyutu 30 nm civarındadır. Bunun nedeni, kristal yapıya geçiş sıcaklığına tabi tutulan malzemenin

moleküler geometrisinin ve bağ yapılarının değişmesi olarak izah edilmektedir.

- 6) Nano-SiO₂ solün içindeki NH₃/TEOS oranı arttırıldığında (parçacık boyutları büyüdüğünde), FTIR spektrumundaki geçirgenlik eğrileri incelendiğinde silisyumdioksit malzemeler için karakteristik olarak 1080 cm⁻¹ dalgasayısında ortaya çıkması beklenen AS1 (Si-O-Si) bağlarındaki gerilme durumu 1027 cm⁻¹ dalgasayısından 1059 cm⁻¹ dalgasayısı değerine doğru artmaktadır. (Si-O-Si) bağlarının gerilmesindeki bu kayma literatürde filmin içerdiği nanoparçacıkların boyutlarının artması şeklinde açıklanmaktadır. Çünkü, katalizör olarak kullanılan malzemenin (NH₃ çözeltisi) miktarındaki azalma sol içindeki parçacık dağılımını etkilemektedir ve bu da tanecikli ortamda koagülasyona neden olmaktadır. Nanoparçacıkların sonlu boyutlarının etkisine yol açan temel neden, yüzey atomlarının bağlarının kırılmasıdır. Bu yüzden, yüzeydeki parçacıklara ait inlokalize olan elektronların yeniden düzenlenmekte ve simetri değişimi gibi latis bozuklukları oluşmaktadır.
- 7) Nano-silisyumdioksit filmlerin uv-vis spektrofotometre ile ölçülen soğurma eğrilerinin ekstrapolasyonundan elde edilen kesim dalgaboyu değerlerinin parçacık boyutu azaldığında (filmi oluşturan solün içerdiği NH₃/TEOS oranı küçüldüğünde) daha küçük dalgaboyuna doğru kaydığı gözlenmektedir. Bu kayma literatürde mavi ışığın dalgaboyuna doğru kayma anlamında “blue shift” olarak tanımlanmaktadır ve kuantum sınırlandırma etkisinin bir sonucudur.
- 8) SiO₂ solü ile nano-silisyumdioksit solünün ile 1:10 oranında karıştırılması sonucu elde edilen sollardan oluşturulan hibrit-SiO₂ filmlerinde de nano-SiO₂ filmlere benzer şekilde NH₃/TEOS oranının değiştirilmesi ile silisyumdioksit nanoparçacıklarının büyüklükleri kontrol edilebilmektedir. NH₃/TEOS oranı 1/32’den 1/8’e geçirirken tanecik boyutu 16 nm’den 60 nm’ye kadar değişmiştir. Bu değerler, AFM ve SEM ölçümleri ile belirlenmiştir. Aynı NH₃/TEOS oranı için nano-SiO₂ filmler için bu değerler 50 nm’den 110 nm’ye değişmektedir. Bu durumda SiO₂ ortamının nanoparçacıkların büyümesini engellediği söylenebilir.

- 9) Hibrit-SiO₂ filmlerinde ısıtıl işlem sıcaklığı 450°C'den 900°C'ye arttığında NH₃/TEOS oranı 1/32 olan örnekte tanecik boyutu 16 nm'den 63 nm'ye artmaktadır. Çünkü küçük boyuttaki parçacıklar sıcaklığın etkisiyle topaklanmaya başlamakta ve Ostwald mekanizması ile büyümektedir. 1100°C'de 36 saat ısıtıl işlem yapılan örnekte malzeme kristal yapıya geçmekte ve tanecik boyutu da 18 nm olmaktadır. Parçacık boyutunun sıcaklık artmasına rağmen azalmasının sebebi kristal yapıya geçen malzemenin latis geometrisi, simetrisi ve bağ yapılarının değişmesidir.
- 10) Gerek SPM ile yapılan incelemelerde hesaplanan ortalama çap değeri etrafındaki parçacık dağılımı grafiklerinden, gerekse SEM ve AFM resimlerinden nanoparçacıkların SiO₂ film içinde homojen ve düzgün dağıldığı görülmektedir. Parçacıkların çaplarının azalması ile filmin yüzey alanında artış olmaktadır.
- 11) SiO₂ sol ile nano-SiO₂ solünün karışımından elde edilen hibrit solün ısıtıl işleme tabi tutulması ile oluşturulan hibrit-SiO₂ filmin aynı koşullarda hazırlanmış olan nano-SiO₂ filme göre farklı bir optik davranış sergilediği ve geçirgenliğinin daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun yanısıra hibrit-SiO₂ filmde girişim olayı geçirgenlik grafiklerinde kendini göstermektedir. Girişim olayı nano-SiO₂ filmin geçirgenlik eğrilerinde gözlenmediğinden, hibrit filmde nanosilisyumdioksit parçacıkları çevreleyen silisyumdioksit jel yapısından kaynaklandığı ve hibrit filmin kalınlığının da girişim olayı için yeterli olduğu düşünülebilir. 350 nm'den büyük dalgalarda ise hibrit-SiO₂ film yüksek geçirgenliğe sahip olduğundan saçılma ve soğurma etkilerinin nispeten azaldığı gözlenmektedir.
- 12) Filmlere ait kırılma indisi ve söndürme katsayılarının grafiklerinin elde edilebilmesi için NKD cihazı ile hem s hem de p polarizasyonu durumlarında geçirgenlik değerlerinin dalgalı boyuna göre değişim eğrileri ölçülmüş, bu sayede filmlerin saçılma etkisinden bağımsız olarak optik özellikleri belirlenmiştir. Nano-SiO₂ solün içindeki NH₃/TEOS oranı arttırıldığında, yani parçacık boyutu büyüdüğünde, filmlerin hem s-polarizasyon hem de p-polarizasyon durumlarındaki geçirgenlik değerleri azalmaktadır. Bu azalma, parçacık boyutunun büyümesi ile boşluklu yapının azalması ile açıklanabilmektedir.

- 13)** 550 nm dalgalıboyunda NH_3/TEOS oranı 1:8'den 1:64'e azalıırken hibrit- SiO_2 filmin kırılma indisinin değeri 1.58'den 1.53'e düşmektedir. Filmlerin içerdığı nanoparçacıkların boyutu küçüldükçe kırılma indisi azalmaktadır. Hibrit- SiO_2 filmin söndürme katsayısının dalgalıboyuna göre değışim eğrileri incelendiğinde ise 350 nm dalgalıboyu civarında farklı NH_3/TEOS oranına sahip tüm hibrit- SiO_2 filmlerin tamamının minimum bir söndürme katsayısına sahip olduğu ve daha büyük dalgalıboyları için ise tüm filmlerin söndürme katsayılarının arttığı görülmektedir.
- 14)** Isıl işlem sıcaklığı artırıldığı taktirde ise 550 nm dalgalıboyundaki kırılma indisi değeri 1.56'dan 1.59'a artmaktadır. Filmlerin içerdığı nanoparçacıkların boyutu ısı işlem sıcaklığına bağılı olarak arttıkça kırılma indisi de artmaktadır. Isıl işlem sıcaklığı 450°C'den 1100°C'ye arttığında uzun dalgalıboylarındaki söndürme katsayıları da artmaktadır.
- 15)** Hibrit silisyumdioksit filmlerin uv-vis spektrofotometre ile ölçülen soğurma eğrilerinin ekstrapolasyonundan kesim dalgalıboylarındaki kayma ile floroseans spektrumlarındaki kaymaların birbirleriyle tutarlı olduğu söylenebilir.
- 16)** FTIR ölçümleri hazırlanan ince filmlerin kimyasal bağları hakkında bilgi vermektedir. Parçacık boyutuna göre bağların oluşma durumlarındaki özellikle 1080 cm^{-1} dalgalısayısında gözlenen (Si-O-Si) gerilme hareketine ait olan kaymalar literatürdeki bilgilerle uyum içindedir.
- 17)** Hibrit silisyumdioksit filmlere ait aktivasyon enerjisi 22.3 kJ/mol olarak bulunmuştur, bu değeri literatürdeki değeri (51-55 kJ/mol) göre daha düşüktür. Daha önce silisyumdioksit filmler için yapılmamış olan aktivasyon entalpisi hesabı bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Hibrit silisyumdioksit filmin aktivasyon entalpisi 14.7 kJ/mol olarak bulunmuştur.
- 18)** Al_2O_3 solüne nano- SiO_2 solünün karıştırılması ile elde edilen kompozit filmlerin SEM fotograflarından NH_3/TEOS oranının artması ile parçacık boyutunun da arttığı gözlenmektedir. NH_3/TEOS oranı 1:64'ten 1:8'e artarken kompozit filmlerin ihtiva ettiği parçacıkların boyutları 8 nm'den 89 nm'ye artmaktadır.

- 19)** Isıl işlem sıcaklığının artması da nano-SiO₂-Al₂O₃ nanokompozit filminin içerdiği parçacıkların boyutunun büyümesine neden olmaktadır. Isıl işlem sıcaklığı 450°C'den 900°C'ye arttığında NH₃/TEOS oranı 1/64 olan örnekte tanecik boyutu 8 nm'den 55 nm'ye artmaktadır. Sıcaklık arttıkça film kalınlığı azalmakta ve oluşan daha sıkı yapı içindeki küçük parçacıklar birleşerek büyük parçacıkları oluşturmaktadır.
- 20)** 550 nm dalgaboyunda NH₃/TEOS oranı 1:8'den 1:64'e azalırken kompozit filmin kırılma indisinin değeri 1.62'den 1.55'e düşmektedir. Filmlerin içerdiği nanoparçacıkların boyutu azaldıkça kırılma indisi de azalmaktadır. Kompozit filmin söndürme katsayısının dalgaboyuna göre değişim eğrileri incelendiğinde 380-420 nm dalgaboyu aralığında farklı NH₃/TEOS oranına sahip tüm kompozit filmlerin tamamının minimum bir söndürme katsayısına sahip olduğu ve daha büyük dalgaboyları için ise tüm filmlerin söndürme katsayılarının arttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra NH₃/TEOS oranı 1:8'den 1:64'e azalırken kompozit filmin söndürme katsayısı değerleri de parçacık boyutunun küçülmesine bağlı olarak azalmaktadır.
- 21)** Nano-SiO₂-Al₂O₃ kompozit ince filmin ihtiva ettiği silisyumdioksit nanoparçacıklarının boyutu arttıkça uv-vis spektrometre ile ölçülen soğurma spektrumundaki ekstrapolasyon değeri uzun dalgaboylarına doğru kaymaktadır. Parçacık boyutu ile kesim dalgaboyu doğru orantılı olarak değişmektedir ki bu kuantum sınırlanma etkisinin getirdiği bir sonuçtur.
- 22)** Özetle bu çalışmada solün hazırlanmasında NH₃/TEOS oranı, filmlerde ısı işlem sıcaklığının değişmesi ile parçacık boyutu kontrol edilebilen filmler hazırlanmıştır. Bu filmlerin içerdiği nanoparçacıkların boyutlarının optik özellikleri değiştirdiği gösterilmiştir. Elde edilen nanosilisyumdioksit solünün silisyumdioksit ve alüminyumoksit soler ile karıştırılması sonucu hibrit ve kompozit filmler sentezlenerek parçacık boyutunun büyümesinin kontrol edilmesi sağlanmıştır. Bu filmlerde de ısı işlem sıcaklığı ve parçacık boyutunun değişimine göre optik özelliklerin değişimi incelenmiştir. Özellikle 1.53-1.62 aralığında bir kırılma indisi gradientinin elde edilebilmesi, yansıtımayıcı kaplama olarak bu filmlerin kullanılmasına imkan sağlayacaktır. Ayrıca hibrit silisyumdioksit filmlere ait büyüme kinetiği denkleminde hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri literatürdeki çalışmalara

göre daha düşük bulunmuştur. Nanoparçacıklar içeren hibrit-SiO₂ filmlerin parçacık büyümesini sağlamak için daha az enerjiye gereksinim duyulmaktadır. Hesaplanan aktivasyon entalpisi değeri ise aktivasyon enerjisi mertebesinde.

KAYNAKLAR

- Alvarez-Herrero, A., Ramos, G., del Monte, F., Bernabeu, E. ve Levy, D.** (2004). Water adsorption in porous $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol-gel films analyzed by spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films*, **455**, 356–360.
- Battisha, I.K., Afify, H.H. ve Badr, Y.** (2002). Structural and photoluminescence behaviors of nano-structure thin film and bulk silica gel derived glasses, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **25**, 5-15.
- Brinker C.J. ve Scherer, G.W.,** (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York: Academic Press.
- Cahay, M.** (2001). *Quantum Confinement VI: Nanostructured Materials and Devices*. New Jersey: Electrochemical Society, ISBN: 9781566773522.
- Chakrabarti, S., Das, D., Ganguli, D. ve Chaudhuri, S.** (2003). Tailoring of room temperature excitonic luminescence in sol-gel zinc oxide-silica nanocomposite films, *Thin Solid Films*, **441**, 228–237.
- Chiappini, A., Armellini, C., Chiasera, A., Ferrari, M., Jestin, Y., Mattarelli, M., Montagna, M., Moser, E., Nunzi Conti, G., Pelli, S., Righini, G.C., Clara Gonçalves, M. ve Almeida, R.M.** (2007). Design of photonic structures by sol-gel-derived silica nanospheres, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, 674–678.
- Coutier, C., Audier, M., Fick, J., Rimet, R. ve Langlet, M.** (2000). Aerosol-gel preparation of optically active layers in the system $\text{Er SiO}_2\text{-TiO}_2$, *Thin Solid Films*, **372**, 177-189.
- Criston, S., Armelao, L., Tondello, E. ve Traldi, P.** (1999). Electrospray ionization in the study of polycondensation of $\text{Si}(\text{OEt})_4$, *Journal of Mass Spectrometry*, **34**, 1380-1382.
- De Andrade, M.J., Dias Lima, M., Stein, L., Pérez, C. ve Roth, S.** (2007). Single-walled carbon nanotube silica composites obtained by an inorganic sol-gel route, *Physica Status Solidi (b)*, **244**, No.11, 4218-4222.
- Dey, D. ve Bradt, R.C.** (1992). Grain Growth of ZnO during Bi_2O_3 Liquid-Phase Sintering, *Journal of American Ceramics Society*, **75**, 2529-2534.
- Dutta, S.K. ve Spriggs, R.M.** (1970). Grain Growth in Fully Dense ZnO, *Journal of American Ceramics Society*, **53**, 61-62.
- Feng, Y.S., Zhou, S.M., Li, Y. ve Zhang, L.D.** (2003). Preparation of the $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ xerogel with a large specific surface area, *Materials Letters*, **57**, 2409– 2412.

- Ferneer, M.J., Thomsen, E., Jensen, P. ve Rubinsztein-Dunlop, H.** (2006). Highly efficient luminescence from a hybrid state found in strongly quantum confined PbS nanocrystals, *Nanotechnology*, **17**, 956-962.
- Flesch, J., Kerner, D., Riemenschneider, H. ve Reimert, R.** (2008). Experiments and modeling on the deacidification of agglomerates of nanoparticles in a fluidized bed, *Powder Technology*, **183**, 467–479.
- Garcia-Heras, M., Rinco'n, J.M., Romero, M. ve Villegas, M.A.** (2003). Indentation properties of ZrO₂–SiO₂ coatings on glass substrates, *Materials Research Bulletin*, **38**, 1635–1644.
- Glasstone, S., Laidler, Z.Q. ve Eyring, H.** (1941). *The Theory of Rate Processes*. New York: McGraw-Hill.
- Haug, H. ve Koch, S. W.** (1994). *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. New Jersey: World Scientific Pub. ISBN: 9789810218645.
- Hsiung, T.L., Wang, H.P. ve Wang, H.C.** (2006). XANES studies of photocatalytic active species in nano TiO₂–SiO₂, *Radiation Physics and Chemistry*, **75**, 2042–2045.
- Jang, J. ve Yoon, H.** (2004). Novel Fabrication of Size-Tunable Silica Nanotubes Using a Reverse-Microemulsion-Mediated Sol-Gel Method, *Advanced Materials*, **16**, No:9-10, 799-802.
- Jung, J.H., Lee, S.H., Yoo, J.S., Yoshida, K., Shimizu, T. ve Shinkai, S.** (2003). Creation of Double Silica nanotubes by Using Crown-Appended Cholesterol Nanotubes, *Chemistry*, **9**, 5307-5313.
- Kim, H.W.** (2007). Characteristics of SiO_x nanowires synthesized via the thermal heating of Cu-coated Si Substrates, *Physica E*, **37**, 163-167.
- Kim, J. M., Chang, S.M., Kim, S., Kim, K.-S., Kim, J. ve Kim, W.S.** (2009). Design of SiO₂/ZrO₂ core-shell particles using the sol-gel process, *Ceramics International*, **35**, 1243–1247.
- Klein, L.C.** (1985). Sol-Gel Processing of Silicates, *Annual Review of Materials Science*, **15**, 227-248.
- Li, G., Wang, Z., Yu, M., Quan, Z. ve Lin, J.** (2006). Fabrication and optical properties of core-shell structured spherical SiO₂@GdVO₄:Eu³⁺ phosphors via sol-gel process, *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 2698–2706.
- Li, G., Wang, Z., Yu, M., Quan, Z., Liu, X., Yu, M., Wang, R. ve Lin, J.** (2006). Sol-gel growth of Gd₂MoO₆:Eu³⁺ nanocrystalline layers on SiO₂ spheres (SiO₂@Gd₂MoO₆:Eu³⁺) and their luminescent properties, *Surface Science*, **600**, 3321–3326.
- Li, L., Zhang ve L., Yao, X.,** (2004). Preparation and characterization of thick porous SiO₂ film for multilayer pyroelectric thin film IR detector, *Ceramics International*, **30**, 1843–1846.
- Li, X., Yin, X., Zhang, L. ve He, S.** (2008). The devitrification kinetics of silica powder heat-treated in different conditions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 3254–3259.

- Lucovsky, G., Mantini, M. J., Srivastava, J. K. ve Irene, E. A.** (1987). Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **5** (2), 530-537.
- Massera, J., Choi, J., Petit, L., Richardson, M., Obeng, Y. ve Richardson, K.** (2008). Formation and dissolution of copper-based nanoparticles in SiO₂ sol-gel film using heat treatment and/or UV light exposure, *Materials Research Bulletin*, **43**, 3130-3139.
- Meng, G. W.** (1998). Synthesis of a beta-SiC Nanorod Within a SiO₂ Nanorod One Dimensional Composite Nanostructures, *Solid State Communications*, **106**, No:4, 215-219.
- Muraza, O., Rebrov, E.V., Khimyak, T., Johnson, B.F.G., Kooyman, P.J., Lafont, U., de Croon, M.H.J.M. ve Schouten, J.C.** (2008). Mesoporous silica films as catalyst support for microstructured reactors: Preparation and characterization, *Chemical Engineering Journal*, **135S**, 99-103.
- Nussbaumer, R.J., Caseri, W.R., Smith, P. ve Tervoort, T.** (2003). Polymer-TiO₂ nanocomposites: A route towards visually transparent broadband UV filters and high refractive index materials *Macromolecular Materials and Engineering*, **288**, 44-49.
- Pinto, R. J. B., Marques, P.A.A.P., Barros-Timmons, A. M., Trindade, T. ve Neto, C.P.** (2008). Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly, *Composites Science and Technology*, **68**, 1088-1093.
- Rimer, J. D., Vlachos, D. G. ve Lobo, R. F.** (2007). Kinetics of silicalite-1 crystallization, *Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference*, 133-144.
- Suzuki, H., Yamaguchi, K. ve Miyazaki, H.** (2007). Fabrication of thermochromic composite using monodispersed VO₂ coated SiO₂ nanoparticles prepared by modified chemical solution deposition, *Composites Science and Technology*, **67**, 3487-3490.
- Thompson, J., Vasquez, A., Hill, J. ve Pereira-Almao, P.** (2008). The Synthesis and Evaluation of Up-scalable Molybdenum Based Ultra Dispersed Catalysts: Effect of Temperature on Particle Size, *Catalysis Letters*, **123**(1-2): 16-23.
- Vollath, D.** (2008). *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*, Weinheim: Wiley-VCH, 145-207, ISBN:978-3-527-31531-4.
- Wang, H., Yu, M., Lin, C.K. ve Lin, J.** (2006). Core-shell structured SiO₂@YVO₄:Dy³⁺/Sm³⁺ phosphor particles: Sol-gel preparation and characterization, *Journal of Colloid and Interface Science*, **300**, 176-182.

- Weber, A.P. ve Friedlander, S.K.** (1997). In Situ Determination of the Activation Energy for Restructing of Nanometer Aerosol Agglomerates, *Journal of Aerosol Science*, **28**, 179-192.
- Wu, G., Wang, J., Shen, J., Yang, T., Zhang, Q., Zhou, B., Deng, Z., Bin, F., Zhou, D., Zhang, F.,** (2000). Properties of sol-gel derived scratch-resistant nano-porous silica films by a mixed atmosphere treatment, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **275**, 169-174.
- Zhang, T.S., Ma, J., Kong, L.B., Zeng, Z.Q., Hing, P., Kilner, J.A.** (2003). Final-stage sintering behavior of Fe-doped CeO₂, *Materials Science and Engineering B*, **103**, 177- 183.
- Yamanda, N., Yoshinaga, I., Katayama, S.** (1998). Processing and properties of inorganic-organic hybrids containing various inorganic components, *Journal Sol-Gel Science and Technology*, **13**, 445-449.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Bengü Özüğür

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmir, 20.07.1980

E-Posta: benguozeugur@yahoo.com

Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : Marmara Üniversitesi, Fizik ABD.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Makale

- **Özüğür Uysal, B.,** Tepehan, F.Z., 2012: Controlling the growth of particle size and size distribution of silica nanoparticles by the thin film structure, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **63**, 177–186.

Konferans Bildirisi

- **Özüğür Uysal, B.,** Tepehan, F.Z., 2011: Preparation and Characterization of Silica Based Sol-Gel Hybrid Thin Film Coatings, *8th International Conference on Nanosciences&Nanotechnologies (NN11)*, July 12 – 15, 2011 Aristotle University of Thessaloniki, Yunanistan.
- **Özüğür Uysal, B.,** Tepehan, F.Z., 2009: Preparation and Characterization of Nanostructured SiO₂ thin films, *NanoMat 2009 : International Conference on Nanomaterials and Nanosystems*, August 10-13, 2009 ITU Ayazağa Campus, İstanbul, Türkiye.
- **Özüğür Uysal, B.,** Tepehan, F.Z., 2008: Sol - Jel Döndürme Yöntemi ile Hazırlanan SiO₂ Nanoparçacıkları İçeren İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özellikleri, *NanoTr4 : 4. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, 9 - 13 Haziran 2008.
- **Özüğür Uysal, B.,** Tepehan, F.Z., Tepehan, G.G., 2006: *IME-7 : 7th International Meeting on Electrochromism*, Program Committee Member, September 3-7, 2006 Kadir Has University, İstanbul, Türkiye.

