

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OPTİK BİYOSENSÖRLERDE ALTLIK OLARAK KULLANMAK AMACIYLA
ZnO:TiO₂ NANOPORLU FİMLERİN SOL-JEL TEKNİĞİYLE ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

ONUR ALP AKSAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OPTİK BİYOSENSÖRLERDE ALTLIK OLARAK
KULLANMAK AMACIYLA ZnO:TiO₂ NANOPORLU
FİMLERİN SOL-JEL TEKNİĞİYLE ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

ONUR ALP AKSAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET YAVUZ ORAL

GEBZE
2021

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZnO:TiO₂
NANOPOROUS FILMS BY SOL-JEL METHOD FOR
USE AS A BASE IN OPTICAL BIOSENSORS**

ONUR ALP AKSAN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AHMET YAVUZ ORAL

**GEBZE
2021**



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/06/2021 tarih ve 2021/27 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Onur Alp AKSAN'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet Yavuz ORAL

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Sadiye VELİOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Ersin KAYAHAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada, optik biyosensörlerde altlık olarak kullanılmak amacıyla yüksek yüzey alanına sahip ZnO:TiO₂ ince filmlerin üretimi amaçlanmıştır. Çinko kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ((CH₃COO)₂Zn.2H₂O), titanyum kaynağı olarak ise titanyum izopropoksit (C₁₂H₂₈O₄Ti) tercih edilmiştir. Kaplama işlemi için farklı derişimlerde ve yaşlandırma sürelerinde 4 farklı çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler, ultrasonik banyo içerisinde temizlenen cam altlıklar üzerine Sol-jel daldırarak kaplama yöntemi ile 150mm/dk çekme hızıyla kaplanmıştır. Elde edilen filmlere 550°C 10dk ara tavlama işlemi uygulanmış ve son kat kaplama işleminden sonra ise 550°C de 30dk tavlama işlemi uygulanmıştır. Üretilen ince filmlerin faz analizleri X-ışını kırınımı (XRD), mikroyapıları Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel analizleri Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile yapılmıştır. Filmlerin kırılma indisi ve kalınlıkları prizma çiftleyici cihazı ile ölçülmüştür. Ölçüm sonrasında elde edilen kırılma indisleri, filmlerin teorik kırılma indisleri ile karşılaştırılarak ortalama porozite hesabı yapılmıştır. Bulunan porozite miktarı, ImageJ yazılımı ile SEM yüzey görüntülerinden hesaplanan porozite oranları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, çinko oksit ince filmlerin mikroyapı ve faz analizlerinin titanyum oksit katkısı ile önemli ölçüde etkilendiğini ve ZnO:TiO₂ ince filmlerin biyoalgılayıcı cihazlar için potansiyel bir aday olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO, TiO₂, İnce Film, Sol-jel.

SUMMARY

In this study, it was aimed to produce ZnO:TiO₂ thin films with high porosity for potential uses in biosensor applications. Zinc acetate dihydrate ((CH₃COO)₂Zn.2H₂O) and titanium isopropoxide (C₁₂H₂₈O₄Ti) were chosen as zinc and ti sources, respectively. For the coating process, 4 different solutions were prepared at different concentrations and aging times. The prepared solutions were coated using the Sol-gel dip coating method with a withdrawing speed of 150 mm/min on glass substrates, which had cleaned in an ultrasonic bath. The resulting films were annealed for 10 minutes at 550°C, and then for 30 minutes at 550°C after the final layer coating. After the deposition process, the thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Energy dispersion spectroscopy (EDS), and Scanning electron microscopy (SEM). The refractive index and thickness of the films were measured with a prism coupler device. Average porosity was calculated by comparing the measured refractive indices to the theoretical refractive indices of the films. In addition, surface porosity was calculated using ImageJ software from scanning electron microscope images. The obtained results were compared to the porosity results from the prism coupler. The results indicated that titanium oxide doping has a significant impact on the microstructure and crystal structure of zinc oxide thin films, and ZnO:TiO₂ thin films can be a strong candidate for biosensing devices.

Key Words: ZnO, TiO₂, Thin Film, Sol-gel.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında bana daima yol gösteren ve gerekli tüm imkanları sağlayan hocalarım Prof. Dr. Ahmet Yavuz ORAL ve Dr. Öğr. Üyesi Zehra Banu BAŐŐİ ORAL' a,

Çalıőmalarım boyunca bana yardımcı olan ve yol gösteren Arő. Gör. Seda KOL Arő. Gör. Gamze SEKİCEK ve Arő. Gör. Mehmet SEZER'e,

Deneysel sonuçlarımın eldesinde Adem ŐEN ve Ahmet NAZIM'a,

Hayatım boyunca her koşulda bana destek veren ve yanımda olan aileme teőekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. BİYOSENSÖRLER	2
2.1. Biyosensörün Tanımı ve Tarihçesi	2
2.2. Biyosensörlerin Özellikleri	3
2.3. Biyosensörlerin Sınıflandırılması	4
2.3.1. Elektrokimyasal Biyosensörler	6
2.3.2. Piezoelektrik Biyosensörler	6
2.3.3. Termal Biyosensörler	7
2.3.4. Optik Biyosensörler	7
3. İNCE FİMLER	11
3.1. İnce Film Üretim Yöntemleri	12
3.1.1. Gaz Fazda İnce Film Üretim Yöntemleri	13
3.1.2. Sıvı Fazda İnce Film Üretim Yöntemleri	13
3.1.3. Katı/ Yarı Eriyik fazda İnce Film Üretim Yöntemleri	14
3.2. İnce Film Oluşumu	14
3.2.1. Tabaka Büyümesi	15
3.2.2. Adacık Büyümesi	16
3.2.3. Stranski-Krastanov	16
3.3. TiO ₂ İnce Filmler	16
3.4. ZnO İnce Filmler	18
4. SOL-JEL	20
4.1. Sol-Jel Metodunun Basamakları	21
4.1.1. Hidroliz ve Yoğunlaşma	21

4.1.2. Jelleşme	22
4.1.3. Kurutma	23
4.1.4. Isıl İşlem	23
4.2 Sol-Jel Metodunu Etkileyen Faktörler	24
4.3. Sol-jel Kaplama Yöntemleri	25
4.3.1. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating)	25
4.3.2. Daldırarak Kaplama Yöntemi (Dip Coating)	26
5. DENEYSEL YÖNTEMLER	28
5.1. Altlıkların Temizlenmesi	28
5.2. İnce Filmlerin Hazırlanması	29
5.2.1. Çözelti Hazırlama	29
5.2.2. İnce Film Kaplanması ve Isıl İşlem	31
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	32
5.3.1. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)	33
5.4. X-Işını Kırınımı (XRD)	33
5.5. Prizma Çiftleyici Analizi (Prism Coupler)	34
5.5.1. Efektif indis (β)	36
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
6.1 İnce Filmlerin Mikroyapı ve Faz Analizleri	37
6.1.1 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri	37
6.1.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) Analizi	41
6.1.4. Üretilen Tozların ve Filmlerin XRD Analizleri	43
6.2. DTA-TGA Analizi	46
6.3 Kırılma indisi ölçümü ve Porozite hesapları	47
6.3.1 Prizma Çiftleyici Ölçümleri	47
6.3.2 Porozite Hesaplamaları	50
7. SONUÇLAR	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°C	: Celcius
ρ	: Yoğunluk
β	: Efektif indis
η	: Sıvının viskozitesi
θ	: Işığın fibere giriş açısı
mm	: Milimetre
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
g	: Yerçekimi ivmesi
gr	: Gram
dk	: Dakika
n	: Kırılma indisi
n_{theory}	: Teorik kırılma indisi
n_1	: Işığın geldiği ortamın kırılma indisi
n_2	: Işığın girdiği ortamın kırılma indisi
θ_c	: Kritik açı
θ_1	: Gelen açının derecesi
θ_2	: Yansıyan açının derecesi
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$: Çinko asetat
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: 2-propanol
$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$: dietanolamin
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$: Titanyum izopropoksit
Cu	: Bakır
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
eV	: Elektrovolt

IUPAC	: Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
H ₂ O	: Su
LOD	: Algılama limiti
M	: Molar
MBE	: Moleküler ışın epitaksi
O	: Oksijen
PLD	: Darbeli lazer biriktirme
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si	: Silisyum
SiCl ₄	: Siliyum tetraklorür
SiO ₂	: Silisyum dioksit
SPR	: Yüzey plazmon rezonansı
TGA	: Termogravimetrik analiz
Ti	: Titanyum
TiCl ₄	: Titanyum tetraklorür
TiO ₂	: Titanyum oksit
UV	: Ultraviyole
V	: Taşıyıcı hızı
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko oksit
XRD	: X-Işınları kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Biyosensörün şematik gösterimi.	3
2.2: Biyosensörlerin sınıflandırılması.	5
2.3: Piezoelektrik biyosensörün çalışma mekanizması.	7
2.4: Dönüştürücüsüne göre biyosensörlerin gösterimi.	8
2.5: SPR sensörün şematik gösterimi.	9
2.6: Işığın ortam yoğunluğuna bağlı tam iç yansıma görüntüsü.	9
3.1: İnce film Kaplama yöntemleri şeması.	12
3.2: a) Tabaka büyümesi b) Adacık büyümesi c) Stranski-Krastanov büyümesi	15
3.3: Titanyum oksit için a) Anataz (tetragonal) b) Rutil (tetragonal) c) Brookit (ortorombik) faz yapıları .	17
3.4: Çinko Oksit (ZnO) Faz yapıları .	18
3.5: Çinko oksit Nanorod büyümesi gösterimi .	19
4.1: Sol-jel prosesi şematik gösterimi .	21
4.2: Sol-jel hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları.	22
4.3: Sol-jel jelleşme prosesi şematik gösterimi.	22
4.4: Sol-jel metodu ve adımları .	24
4.5: Döndürerek kaplama yöntemi akış şeması.	26
4.6: Daldırarak kaplama yöntemi adımları.	27
5.1: Cam altlık temizleme basamakları.	28
5.2: Çözelti hazırlama akış şeması.	31
5.3: ZnO:TiO ₂ İnce film üretim yöntemi.	32
5.4: Prizma çiftleyici şematik gösterimi.	34
5.5: Prizma çiftleyici ışığın şiddetine karşı açı ilişkisi.	35
6.1: ZnO:TiO ₂ İnce Filmlerin Sem Yüzey Görüntüleri a) 1:1 Molar 7gün yaşlandırma b) 1:0.5 Molar 7gün yaşlandırma c) 1:0.1 Molar 7gün yaşlandırma d) 1:0.1 Molar 14gün yaşlandırma.	39
6.2: ZnO:TiO ₂ İnce filmlerin Sem kesit Görüntüleri a) 1:1 Molar 7gün yaşlandırma b) 1:0.5 Molar 7gün yaşlandırma c) 1:0.1 Molar 7gün yaşlandırma d) 1:0.1 Molar 14gün yaşlandırma.	41

6.3:	a) 14 gün yaşlandırılmış 1/0.1 molar oranlı ZnO:TiO ₂ 10 kat ince film'in yüzey SEM görüntüsü, b) Elementel haritalama c) Kimyasal analiz grafiği.	42
6.4:	550°C'de ısı işlem gören tozların XRD sonuçları.	44
6.5:	ZnTi4 Numunesine ait toz XRD Sonucu.	45
6.6:	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış filmlerin XRD sonuçları.	46
6.7:	ZnTi4 Numunesine ait DTA-TGA analizi.	47
6.8:	a) ZnTi1, b) ZnTi2, c) ZnTi3, d) ZnTi4 ince filmlerinin prizma çiftleyici eğrileri.	48
6.9:	SEM yüzey görüntüleri ve bu görüntülere ait ImageJ porozite görüntüleri. a) ZnTi1 b) ZnTi2 c) ZnTi3 d) ZnTi4.	51



TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Dönüştürücülerine göre biyosensörler.	5
3.1: İnce film kaplama ile kazandırılabilen özellikler.	11
5.1: Kullanılan kimyasallar ve saflık oranları.	29
5.2: Hazırlanan çözeltilerin molar oranları.	30
6.1: Elementel analiz değerleri.	43
6.2: Prizma çiftleyici ile hesaplanmış kırılma indisi ve kalınlık değerleri.	49
6.3: ImageJ ve Prizma çiftleyici porozite değerleri.	50

1. GİRİŞ

Biyosensörler, tespit edilmek istenilen analitin biyoalgılayıcı eleman ile gerçekleştirdiği biyolojik veya kimyasal reaksiyonları dönüştürücü yardımıyla okunabilecek elektrik sinyallere dönüştüren cihazlardır. Burada biyoalgılayıcı eleman, analit ile reaksiyona girerek bulunan ortamda, optik, ısı veya elektrokimyasal bir değişikliğe yol açar. Bu değişiklik ise dönüştürücü sayesinde elektrik sinyaline dönüştürülerek algılama işlemi gerçekleştirilir.

Biyosensörler, kullanılan dönüştürücüye veya biyoalgılayıcı elemana bağlı olmak üzere temelde 2 ana grup altında sınıflandırılabilir. Optik biyosensörler, dönüştürücüye bağlı olarak sınıflandırılan biyosensörler içerisinde kategorize edilebilir. Günümüzde optik biyosensörler:

- Tıp, klinik ve teşhis uygulamaları.
- Çevre kirliliğinin izlemesi.
- Gıda endüstrisi, gibi alanlarda sıkça kullanılmaktadır.

Çinko oksit ince filmler biyo-uyumluluğu, kimyasal kararlılıkları ve çeşitli yöntemlerle kolay sentezlenebilmeleri sayesinde biyosensör uygulamalarında büyük potansiyele sahiplerdir. Aynı zamanda, çinko oksidin TiO_2 gibi diğer metal oksitlerle bir araya getirilmesi, bu bileşiklerin istenilen özelliklerini olumlu yönde etkileyebilmektedir.

Bu çalışmada, biyosensörlerde altlık olarak kullanılarak yüksek hassasiyet sağlayabilecek $ZnO:TiO_2$ ince filmler, düşük maliyetli ve yüksek homojenlik sağlayan sol-jel daldırarak kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen filmlerde yüzey porozitesi artırılarak yüzeye bağlanabilecek biyoalgılayıcı eleman miktarının artırılması amaçlanmıştır. Optik dönüştürücü olarak, ince filmlerin kırılma indislerini ve kalınlıklarını yüksek hassasiyet ile ölçebilen prizma çiftleyici cihazının kullanımı amaçlanmıştır. Bu çalışma, yüksek hassasiyete sahip ve taşınabilir biyosensörlerin geliştirilmesi için bir ön aşama teşkil etmektedir.

2. BİYOSENSÖRLER

2.1. Biyosensörün Tanımı ve Tarihçesi

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'ne göre biyosensörler, biyolojik sinyali bir elektrik sinyaline dönüştürebilen analitik cihazlardır. Biyosensörlerin ilk örneklerinden biri Clark ve Lyons tarafından ameliyat sırasında kan gaz seviyelerini izlemek için 1962'de kullanıldı. Clark'ın ardından Guilbault ve Montalvo, Jr., 1969'da üreyi tespit eden ilk potansiyometrik biyosensörü keşfetti. Bu gelişmelerle beraber ilk ticari biyosensör 1975'de Yellow Spring Instruments tarafından geliştirildi [1-3].

Yapıları gereği biyosensörler son derece spesifik, tekrar kullanılabilir ve pH, sıcaklık gibi fiziksel parametrelerden olabildiğince bağımsız olmalıdırlar. Biyosensörlerin üretimi, üretim sürecinde kullanılan malzemeler, dönüştürücüler, ve immobilize (immobilisation) metotlarının farklılıklarından dolayı fizik, kimya, mühendislik ve biyoloji gibi disiplinler arası araştırmalar gerektirmektedir [3-7]. Biyosensörler genelde 4 ana bileşenden oluşmak üzere aşağıdaki gibidir:

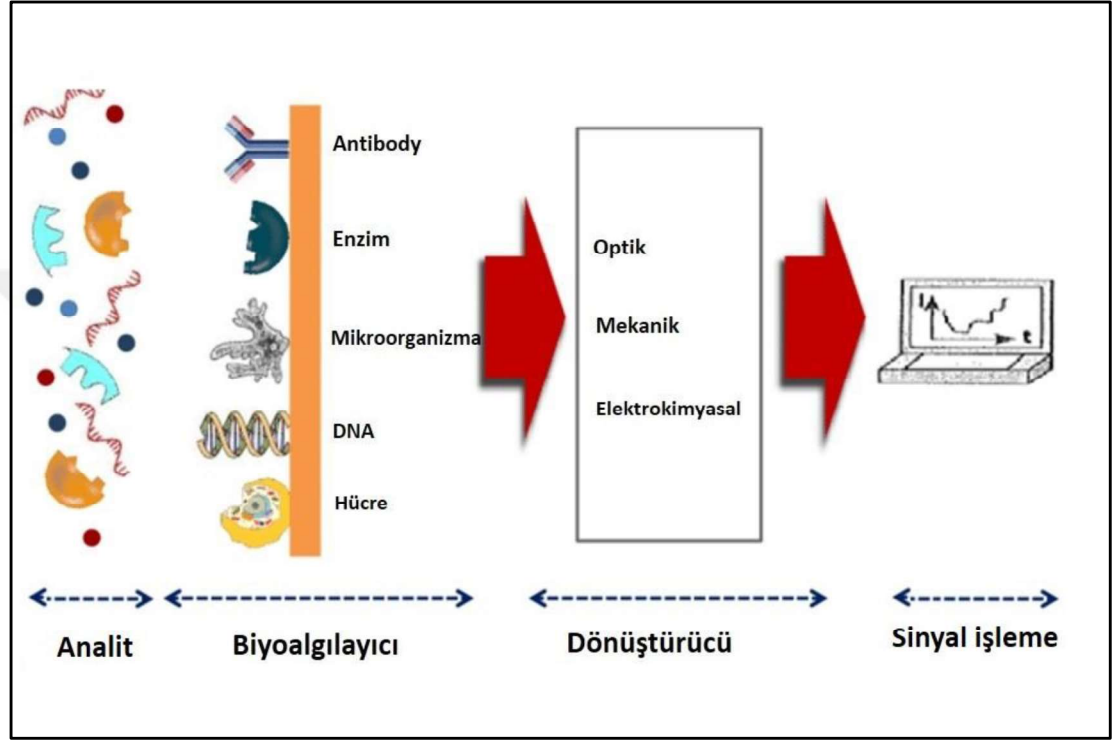
- Analit (Analyte)
- Biyoalgılayıcı (Biorecognition element)
- Dönüştürücü (Transducer)
- Sinyal (display)

Analit, E.coli ve glikoz gibi örnek verebileceğimiz tespit edilmesi istenen ilgi maddesine verilen isimdir. Örneğin bir E.coli tespit etmek için tasarlanmış bir biyosensörde "analit" olarak adlandıracağımız şey E.coli bakterileridir.

Biyoalgılayıcı/biyo reseptör ise bir analiti spesifik olarak tanıyan moleküle verdiğimiz isimdir. Enzimler, hücreler, antikolar, DNA biyoalgılayıcıların bazı örneklerindedir. Biyoalgılayıcılar analit ile doğrudan reaksiyona girerek ısı, ışık, pH, kütle değişimi gibi reaksiyonları açığa çıkarır.

Dönüştürücü ise, analit ve biyoalgılayıcı etkileşiminden sonra açığa çıkan ısı, pH gibi değişimleri genelde optik veya elektrik sinyaline dönüştüren cihazdır.

Sinyal ise kullanıcı tarafından anlaşılıp yorumlanabilecek sayısal, grafik veya tablo görüntüsü oluşturacak donanımsal ve yazılımsal olan kombinasyona verilen isimdir. Biyosensör komponentleri ve elemanları şekil 2.1’de görülmektedir [3-7].



Şekil 2.1: Biyosensörün şematik gösterimi.

2.2. Biyosensörlerin Özellikleri

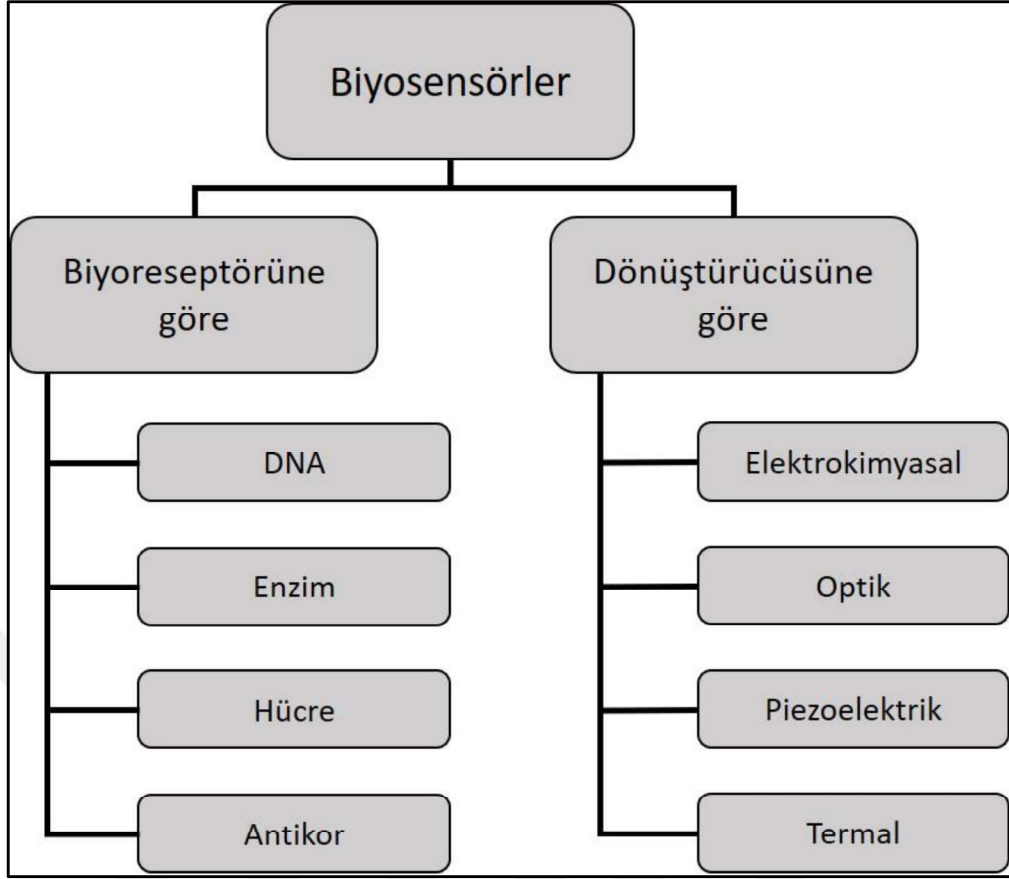
Her biyosensörün sahip olması gereken belirli özellikler vardır. Mikro ve nano ölçekteki son teknolojik gelişmeler biyosensörlerin karakteristik özellikleri ile yapılarını doğrudan etkileyip kullanım alanlarını ve performanslarını arttırmıştır. Bu özelliklerin optimizasyonu ve performansı, o biyosensörün verimliliğini ve kullanım alanlarını doğrudan etkilemektedir [8-9].

Bir biyosensörün sahip olması istenilen özellikler kısaca şu şekilde sıralanabilir [7,10,11]:

- Seçicilik, bir biyosensörün en önemli özelliklerinden biridir. Seçicilik, biyoalgılayıcı elemanın diğer katkı maddeleri içeren ve kontamine edilmiş bir yerde diğer moleküller ile etkileşime girmeden istenilen spesifik analiti doğrudan algılayabilmesidir. Genelde bir biyosensör üretilirken seçicilik göz önünde bulundurulmuş en önemli etkenlerden biridir.
- Kararlılık, bir biyosensörün içerisindeki veya çevresinden gelebilecek olan parazitlere/gürültüye duyarlılık derecesidir. Genelde bu parazitler sistemdeki sinyallerde kaymaya sebep olabilir ve biyosensörün hassasiyetini doğrudan etkileyebilir. Dönüştürücü ve elektronik parçalar sıcaklık, nem gibi belirli parametrelerden etkilenebilir. Bu sebeple elektronik parçalar kalibre edilmeli ve ölçümler uygun ortam koşullarında yapılmalıdır. Aynı zamanda kararlılığı etkileyen bir diğer faktörde biyoalgılayıcı elemanın zaman içerisinde bozulmasıdır.
- Hassasiyet, biyosensör tarafından tespit edilecek minimum analit miktarını tanımlamaktadır. Algılama limiti (limit of detection – LOD) olarak da adlandırılır. Biyosensörler de yüksek hassasiyet, yani algılanabilecek analit miktarının minimum seviyelerde de ölçülebilmesi tercih edilmektedir.
- Tekrarlanabilirlik, bir biyosensörün tekrarlı bir deney düzeninde aynı konsantrasyonlarda ölçüm yapıldığında aynı veya birbirine yakın sonuçları tekrar tekrar ölçebilmesidir.
- Tepki süresi, biyosensörün analiti algılayıp bir sinyal oluşturarak cevap verdiği süredir. Genelde medikal alanlar gibi analitin gerçek zamanlı izlenmesi gerektiği uygulamalarda büyük önem taşımaktadır.

2.3. Biyosensörlerin Sınıflandırılması

Biyosensörler fiziksel dönüştürücüsü veya biyoreseptörüne/biyoalgılayıcı elemana bağlı olarak iki grupta sınıflandırılır (Şekil 2.2). Biyoalgılayıcı elemana göre sınıflandırılan biyosensörlere DNA, enzim, antikor, hücre temelli biyosensör tiplerini örnek verilebilir.



Şekil 2.2: Biyosensörlerin sınıflandırılması.

Diğer yaygın olarak kullanılan sınıflandırma tipi olan dönüştürücü sınıflandırmasına ise örnek olarak Elektrokimyasal, optik, piezoelektrik ve termal biyosensörler verilebilir. Tablo 2.1’de dönüştürülen sinyallere bağlı olarak biyosensör tipleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Dönüştürücülerine göre biyosensörler.

Dönüştürülen Sinyal	Biyosensör Tipi
Kimyasal reaksiyon → Elektriksel sinyal	Elektrokimyasal biyosensör
Optik sinyal → Elektriksel sinyal	Optik biyosensör
Kütle değişimi → Elektriksel sinyal	Piezoelektrik biyosensör
Isı değişimi → Elektriksel sinyal	Termal biyosensör

2.3.1. Elektrokimyasal Biyosensörler

Elektrokimyasal sensörler askeri, gıda, çevre ve medikal alanlarda sıkça kullanılmaktadırlar. Basit, taşınabilir, hassas ve seçici olması gibi sebeplerden sayesinde elektrokimyasal biyosensörler optik, piezoelektrik ve termal biyosensörlere nazaran daha çok dikkat çekmektedir. Ayrıca ölçüm esnasında daha az analit ihtiyaç duymalarında elektrokimyasal sensörlerin bir diğer dikkat çeken özelliklerindedir [6-14]. Bir biyosensörün elektrokimyasal olarak adlandırılması için analit ile biyoalgılayıcı eleman arasında oluşan kimyasal reaksiyonun analit konsantrasyonuna bağlı olarak dönüştürücü tarafından elektrik sinyaline dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu tip biyosensörlerde dönüştürücü genelde gümüş, altın, bakır, karbon gibi elektrodlardan oluşmaktadır.

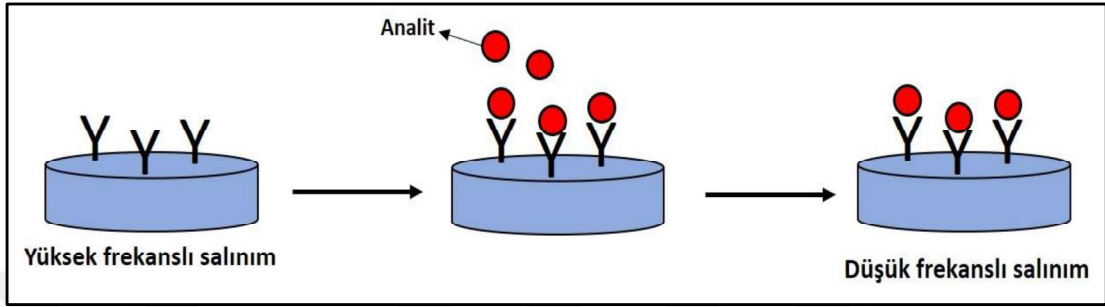
Elektrokimyasal biyosensörler genelde potansiyometrik ve amperometrik olmak üzere alt kademelere ayrılmaktadır. Amperometrik sensörler, sabit bir potansiyel fark uygulanırken, kimyasal reaksiyon sonucunda oluşacak olan akım değişikliğini ölçerler. Burada oluşacak olan akımdaki değişim miktarı çözültideki veya ölçümdeki analit miktarının konsantrasyonu ile bağlantılıdır. Potansiyometrik biyosensörler ise genelde spesifik bir analite duyarlı organik bir zar veya yüzeyden oluşmaktadır. Bu zar ve analitin reaksiyonu sonucunda ortaya bir potansiyel fark açığa çıkar. Ve bu açığa çıkan potansiyel referans elektrot potansiyeli ile karşılaştırılarak ölçüm gerçekleştirilir [17-18].

2.3.2. Piezoelektrik Biyosensörler

Piezoelektrik etki, bir malzemenin mekanik olarak bir gelirimeye maruz kaldığında voltaj üretmesini açıklayan fiziksel bir olaydır. Bu etki aynı zamanda ters olarak da etki göstermektedir. Piezoelektrik bir malzemenin üzerine bir voltaj uygulandığında mekanik bir gerilim ya da bir salınım oluşmaktadır. Alüminyum fosfat (berlinit), alüminyum nitrat, çinko oksit, quartz (SiO_2) gibi anizotropik kristaller genelde piezoelektrik özellik gösteren malzemelerdir [19-23].

Piezoelektrik biyosensörler genelde quartz kristalli mikroteraziler (Quartz Crystal Microbalance) ve yüzey akustik dalga (Surface Acoustic Wave) cihazı olmak

üzere iki tiptedirler [24,25]. Bu dönüştürücüler, genelde bioresptör ile analit reaksiyonunun kütle değişimine sebep olduğu yerlerde kullanılmaktadır. Bu tip biyosensörler, piko gram seviyesinde çok küçük kütle değişimlerini ölçmek için kullanılabilir. Şekil 2.3'te salınma bağlı olarak çalışan bir piezoelektrik biyosensörün şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3: Piezoelektrik biyosensörün çalışma mekanizması.

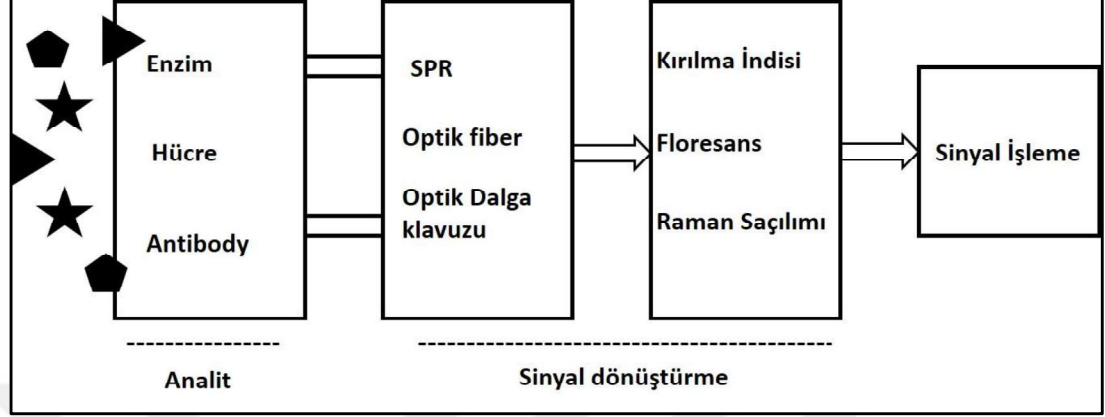
2.3.3. Termal Biyosensörler

Termal biyosensörler biyolojik reaksiyonların en temel özelliklerinden biri olan ısı farkının değişiminden yararlanırlar. Bir reaksiyon sonucu açığa çıkan veya absorbe edilen ısı miktarının farkının algılanmasıyla ölçüm gerçekleşir. Genelde sıcaklık sensörleri üzerine enzimlerin yerleştirilmesi ile ölçüm düzeneği oluşturulur. Ölçülmek istenilen analit enzim ile temas ettiğinde enzimin analite karşı gösterdiği ısı reaksiyonu ölçülür. Bu ölçülen değer ise bilinen analit konsantrasyonuna karşı kalibre edilir. Üretilen veya emilen ısı miktarı reaksiyondaki toplam molekül sayısı ve molar entalpi ile orantılıdır. Diğer dönüştürücülerin aksine termal biyosensörler sık sık kalibrasyonu ihtiyaç duymazlar ve elektrokimyasal ile optik özelliklere karşı duyarsızdırlar. Bu tip biyosensörler bakteri, patojen ve ilaç gibi moleküllerin ölçülmesinde sıkça kullanılmaktadır [26,27,28].

2.3.4. Optik Biyosensörler

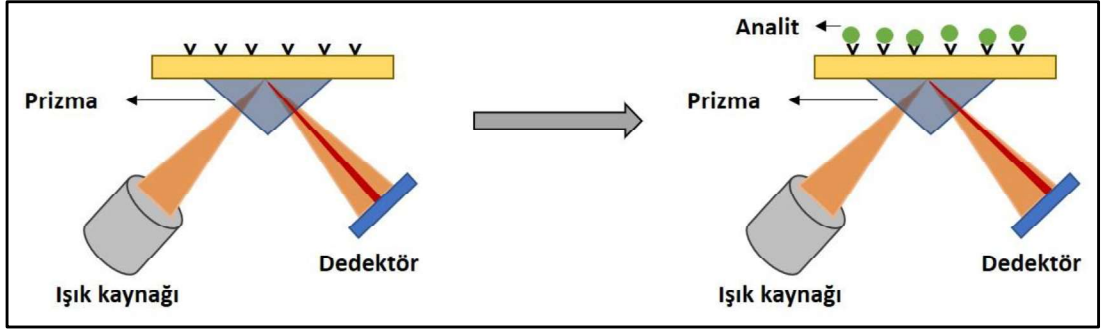
Bir optik biyosensörün çalışma prensibi, bir ışığın genliği, kırılma indisi, frekansı gibi özelliklerinin değişiminin ölçülmesine dayanmaktadır. Şekil 2.4'te de gösterildiği

gibi yüzey plazmon rezonansı (SPR), optik fiberler, dalga klavuzları gibi birçok optik ölçüm teknikleri bulunmaktadır. Optik biyosensörler arasında optik fiber ve yüzey plazmon rezonans uygulamaları hızla artmaktadır [29,30,31,32].



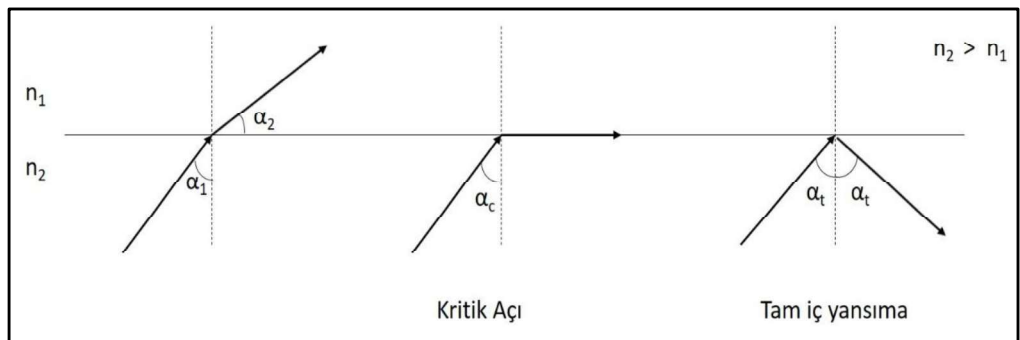
Şekil 2.4: Dönüştürücüsüne göre biyosensörlerin gösterimi.

SPR sensörleri yüzeye çok yakın bölgelerde (ortalama 300nm) değişimleri ölçme prensibiyle çalışırlar. Yüzeyde kırılma indisinde bir etkileşim tespit etmek için genelde altın olan sensör yüzeyine bir molekül sabitlenir. Ardından bir ışık kaynağı kullanılarak ışık altın yüzeye çarptırılır ve yüzeyden yansıyan ışık detektör ile algılanır. Işık rezonans açısı denilen belirli bir açıda metaldeki elektronlar tarafından emilerek elektronların salınım yapmalarına sebep olur. Aynı zamanda bu rezonans açısında emilen ışık, ışık şiddetinde (intensity) kayba sebep olarak detektörde gözlemlenir. Analit ise yüzeye sabitlenen molekül ile bağlandığında yüzeydeki kütle artar ve yüzeyde gerçekleşen salınımı bozarlar. Bu sayede salınımın gerçekleştiği rezonans açısında bir değişim meydana gelir ve kırılma indisindeki değişim ölçülür (Şekil 2.5). Prizma çiftleyiciler, dalga klavuzu çiftleyiciler ve fiber optik çiftleyiciler sıkça yüzey plazmon rezonanslarının oluşturulmasında kullanılmaktadır [24,33,34].



Şekil 2.5: SPR sensörün şematik gösterimi.

Optik fiberler çekirdek (core) olarak adlandırılan iç kısım ve dış bir kaplamadan meydana gelirler. Çekirdek denilen iç kısım dış katmandan daha yüksek bir kırılma indisine sahiptir. Bu sayede çekirdek kısmından yönlendirilen bir ışık Snell yasasına bağlı olarak tam yansıma gerçekleştirerek bu optik fiber içerisinde ilerleyebilmektedir (Şekil 2.6). Fiber optik biyosensörler ise biyolojik moleküllerin belirlenmesinde diğer optik yöntemlere göre bize alternatif bir ölçüm yöntemi sağlar. Genelde fiber optik biyosensörler bir ışık kaynağı, optik fiber ve detektörden oluşur. Analit ile biyoalgılayıcı eleman arasında bir tepkime meydana geldiğinde hem optik özelliklerde hem de fiziko-kimyasal özelliklerde bir değişim meydana gelir. Bu reaksiyon sonucunda doğrudan analit konsantrasyonuna bağlı olarak optik sinyaller meydana gelir. Meydana gelen bu optik sinyaller ile var olan optik sinyaller arasındaki fark, optik fiber aracılığıyla detektöre yönlendirilerek ölçüm gerçekleştirilir [17,29,35].



Şekil 2.6: Işığın ortam yoğunluğuna bağlı tam iç yansıma görüntüsü.

Fiber optik biyosensörler belirli avantajları da bulunmaktadır [36,37]. Bu avantajlar aşağıda gösterildiği verilebilir:

- Yüksek hassasiyet ve seçicilik.
- Elektromanyetik parazitlere karşı dayanıklılık.
- Elektrokimyasal sensörlere göre sıcaklıktan daha az etkilenirler.
- Minyatür hale getirebilmeye olanak sağladıkları için in-vivo ölçümlerde kullanılabilirler.
- Aynı anda farklı dalga boylarındaki ışığı yönlendirerek birden fazla analit için ölçüme izin verirler.



3. İNCE FİMLER

Tarihte ince filmlerin ilk kullanımı tuğla ve seramiklerin sırlarla kaplanmasına dayanmaktadır. Sır kaplamalar Asurlar tarafından keşfedilip tuğlalar üzerinde dekoratif amaçla kullanılmıştır. Sır kaplanan tuğlalar arkeolojik çalışmalarla günümüze kadar gelmektedir. Nimrud'ta bulunan bir parça M.Ö 890 yıllarına kadar dayanmaktadır.

İnce filmler geçmişten günümüze kadar incelendiğinde, malzemeler üzerinde sadece karakteristik ve optik özellikleri etkilemediği aynı zamanda mekanik, manyetik ve elektriksel özellikleri de etkilediği gözlemlenmiştir (Tablo 3.1). Bu özellikler sayesinde günümüzde ince filmler süper iletkenler, kapasitörler, manyetik depolama, dirençler, optik filtreler gibi birçok alanda teknolojik gelişmelere olanak sağlamıştır.

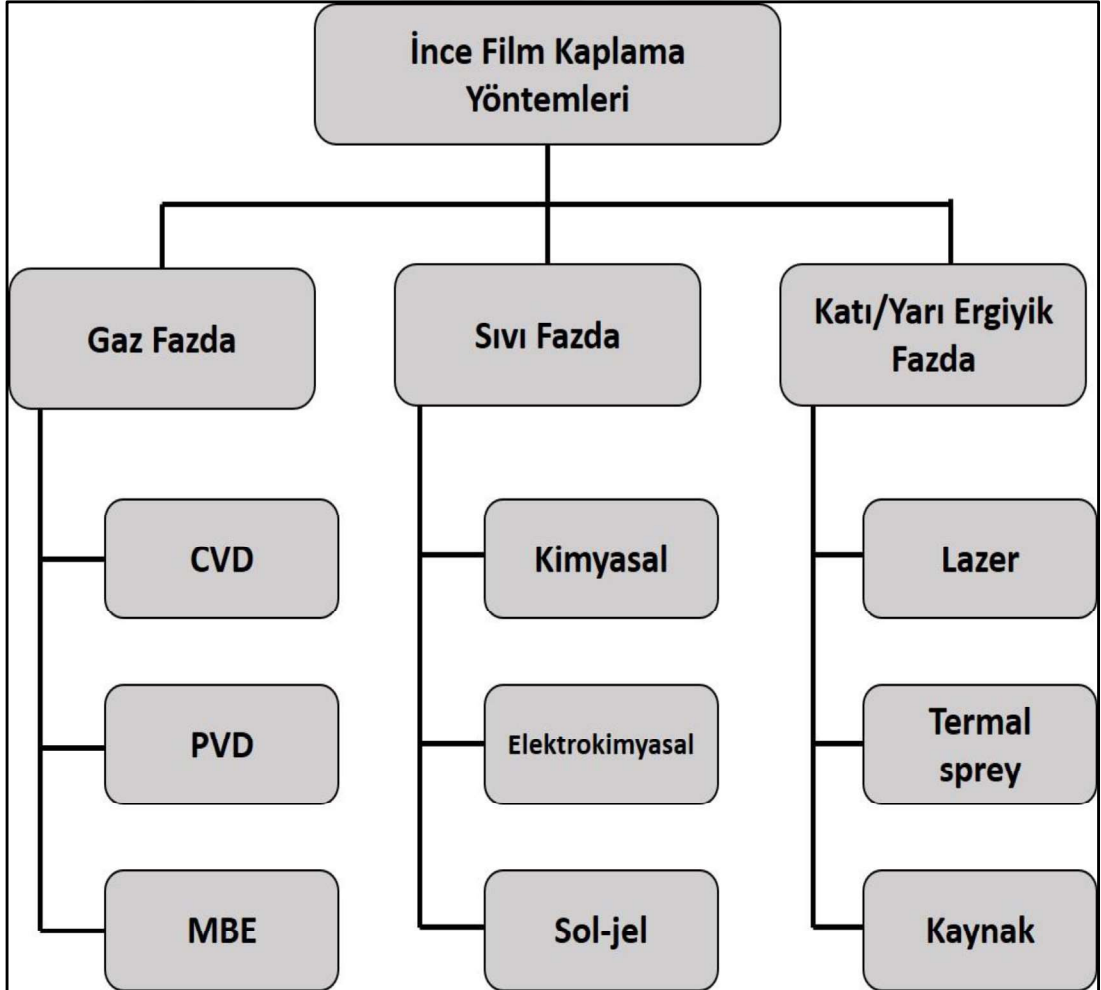
Tablo 3.1: İnce film kaplama ile kazandırılabilen özellikler.

Elektriksel	Kimyasal	Optik	Manyetik	Termal	Mekanik
İletkenlik, Dielektrik Sabit, Direnç	Korozyon direnci, Kararlılık	Kırılma indisi	Geçirgenlik	Termal iletkenlik,	Sertlik, Elastisite, Anizotropi

Genel olarak ince filmlerin kalınlıkları 1-2 μm altındaki boyutlardır. Aynı zamanda ince filmlerin performansları kendilerini oluşturan kütleli malzemeye (bulk) göre de farklılık göstermektedir. İnce filmin göstereceği performans ise üretim tekniğinde kullanılan yöntem ile değişebilmektedir [38]. İnce film kaplamaları yapılırken altlık ile film arasındaki yüzey kontaminasyonları, kristalografik yönelim, film büyümesi, ısı genleşme katsayıları gibi parametreler ince film in yüzeye tutunma performansını doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple ince film kaplama yöntemi, altlık malzeme, kaplanacak malzeme gibi parametreler ve seçenekler özenle belirlenmelidir.

3.1. İnce Film Üretim Yöntemleri

Malzemeler üzerinde ince film oluşturmak için birçok biriktirme yöntemi bulunmaktadır. Bu farklı metotlar ile malzeme yüzeyine birkaç nanometreden birkaç mikrometre kalınlıklara kadar ince film biriktirilebilmektedir. Genel olarak ince film biriktirme yöntemleri buhar fazda ince film biriktirme gibi tamamen fiziksel ya da sıvı fazda ince film biriktirme yöntemleri gibi kimyasal işlemler olarak ayrılmaktadır. Fakat belirli yöntemler ise hem kimyasal hem fiziksel reaksiyonları içerdiği için fiziko-kimyasal biriktirme yöntemleri olarak adlandırılabilir. İnce film kaplama yöntemleri şeması Şekil 3.1’de görülmektedir [39,40,41].



Şekil 3.1: İnce film Kaplama yöntemleri şeması.

3.1.1. Gaz Fazda İnce Film Üretim Yöntemleri

Gaz fazda ince film üretim yöntemleri kimyasal buhar biriktirme (CVD), Fiziksel buhar biriktirme (PVD) gibi yaygınca kullanılan ve bilinen üretim yöntemlerini içermektedir. Gaz fazında ince film üretim yöntemleri genelde kimyasal veya fiziksel olarak gerçekleştirilebilir. Bu yöntemlerde yüzeye kaplanacak malzeme genelde gaz fazında ortamda bulunup vakum veya püskürtme ile altlık malzemesine gönderilir. Ve belirli bir reaksiyon sonucunda (kimyasal veya fiziksel) altlık malzeme üzerine kaplama gerçekleştirilir [41,42,43].

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, gaz fazında bulunan malzememizin altlık üzerinde kimyasal reaksiyona girerek bir kaplama oluşturduğu ince film yöntemidir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin ana özelliği hem kompleks hem de basit yapıli bileşikleri genelde düşük sıcaklıklarda kolaylıkla sentezleyebilme yeteneğidir. Kimyasal bileşim ve fiziksel yapı reaksiyon koşullarının kontrolü ile esnek bir biçimde yüzeye istendiği şekilde uygulanabilir. Sıcaklık, basınç, gaz akış hızı gibi parametrelerin değiştirilmesi ile yüzey biriktirme hızı da kontrol edilebilir bir parametredir [41].

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD), kısmi vakum koşulları altında buhar haline getirilen malzememizin altlık malzeme üzerine yoğunlaştırılmasıyla elde edilen bir kaplama yöntemidir. PVD yöntemi ile yüzeye birkaç nanometre ile bir mikron arasında kalınlığa sahip ince filmler üretilebilmektedir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi sputter, katodik ark biriktirme (arc vapor deposition), iyon kaplama (ion plating) gibi yöntemleri de bünyesinde bulundurmaktadır [43,44,45].

3.1.2. Sıvı Fazda İnce Film Üretim Yöntemleri

Düşük sıcaklıklı sıvı çözeltilerden inorganik oksit ince filmlerin sentezlenmesi son yıllarda giderek daha fazla ilgi çekmektedir. Düşük sıcaklıklarda ince film kaplayabilmek, yüksek sıcaklıklarda mekanik veya kimyasal olarak stabil olmayan altlıklar üzerine ince film biriktirilmesine olanak sağlamaktadır [46,47].

Sıvı fazda ince film üretim yöntemleri ise düşük sıcaklıklarda altlık malzeme üzerine oksit malzemelerin kaplanmasına olanak sağlamaktadır. Sıvı faz ince film kaplamalarında, kaplanacak olan malzeme sıvı fazda bulunmaktadır. Sıvı halde

bulunan malzememiz kaplanacak yüzeyi ıslatarak yüzeye yapışmaktadır. Islanan altlık yüzeyinde ise buharlaşma veya sinterleme işlemleri yapılarak kaplama elde edilmektedir. Bu yöntemler kullanılarak, sadece sulu çözelti içerisine daldırılan altlıklar üzerine hidroksit veya metal oksit ince filmleri homojen bir şekilde oluşturmak mümkündür [46,47].

Sıvı fazda kaplama yöntemlerine ise elektrokimyasal yöntem veya sol-jel yöntemi örnek olarak gösterilebilir.

3.1.3. Katı/ Yarı Eriyik fazda İnce Film Üretim Yöntemleri

Belirli ısıtma yöntemleri kullanılarak erimiş ya da yarı ergiyik fazda bulunan malzemeler elde edilebilir. Bu elde edilen eriyik malzemelerin yüzeye püskürtülmesi gibi yöntemlerle iş parçası üzerinde bir kaplama tabakası oluşturulur. Genelde bu tip kaplamalar altlık yüzeyini ortamdan kaynaklı korozyondan koruma amaçlı yapılmaktadır [48].

Bu tip kaplama yöntemlerine kaynak, plazma püskürtme ve ark püskürtme gibi kaplama yöntemleri örnek olarak verilebilir.

3.2. İnce Film Oluşumu

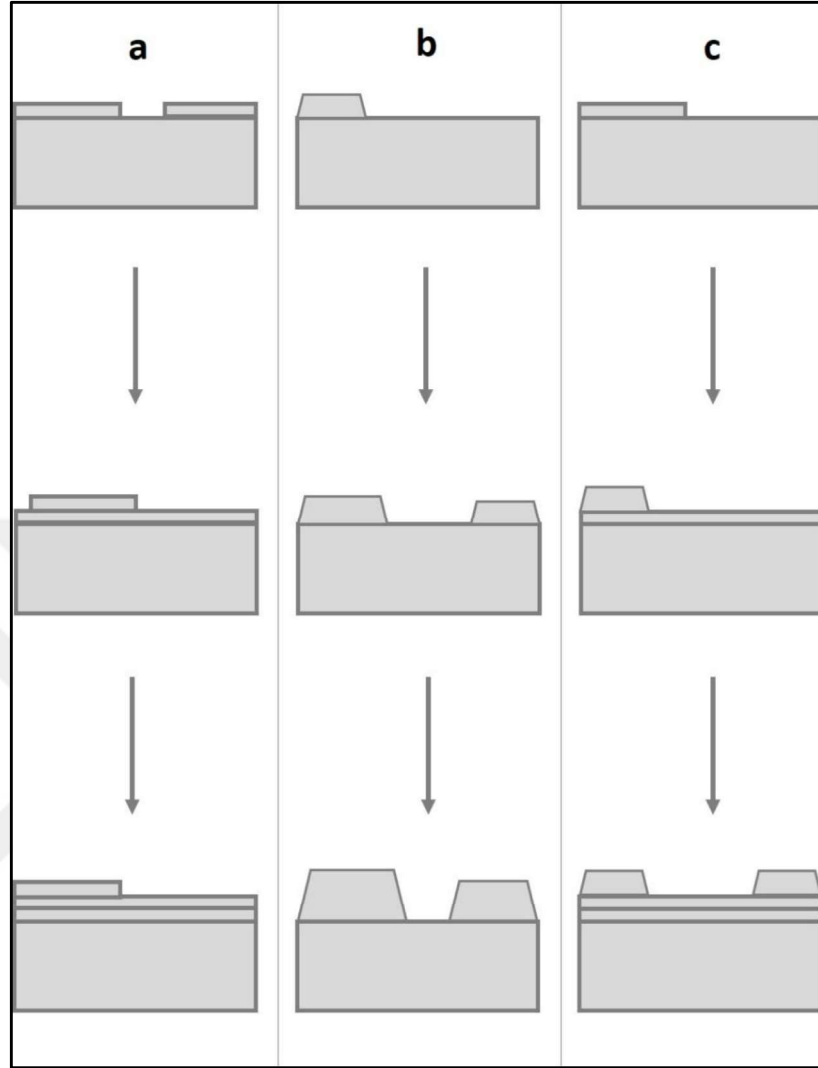
Kristal filmin, kristalin bir altlık üzerine yönlendirilmiş büyümesine epitaksi adı verilir. Epitaksi ise homoepitaksi (hem altlık hem de filmin aynı malzemeden oluştuğu) ve heteroepitaksi (film ve altlık farklı olduğunda) olarak ikiye ayrılır [49].

Film büyümesi, termodinamik ve kinetik etkileşimler ile kontrol edilebilir. Öte yandan, film büyümesi, hız sınırlayıcı olan adımların net büyüme miktarını etkilediği, kinetik olarak tamamen bir dengede olmayan bir işlemdir [49,50].

İnce filmlerin büyümesi üç farklı büyüme mekanizmasıyla açıklanmaktadır. Bu mekanizmalar:

- Adacık büyümesi (Volmer-Weber)
- Tabaka büyümesi (Frank-van der Merwe)
- Stranski-Krastanov büyümesi

şeklinde araştırmacılarının isimleri ile adlandırılır.



Şekil 3.2: a) Tabaka büyümesi b) Adacık büyümesi c) Stranski-Krastanov büyümesi

3.2.1. Tabaka Büyümesi

Tabaka büyümesinde büyüme iki boyutlu olup, sonraki katmanların büyümesinden önce tam film yüzeylerinin oluştuğu gözlemlenebilir (Şekil 3.2). Sonuç olarak, her katman bir sonraki katman büyümeye başlamadan önce tamamen tamamlanır. Bunun sebebi ise kaplanacak olan atomların altlık ile, birbirlerinden daha iyi bağ yapmalarından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple tabaka büyümesinde oluşan ilk tabaka kendinden sonra oluşacak tabakalara kıyasla altlık malzeme ile sıkıca bağlanmaktadır [49,51].

3.2.2. Adacık Büyümesi

Adacık büyümesinde ise tabaka büyümesinin tam tersine, filmi oluşturacak olan atomlar altlık malzemesine göre birbiri ile daha iyi bağ kurarlar. Bu ise atomların yüzeyde 3 boyutlu adalar şeklinde kümelenmesine ve kaba filmlerin büyümesine yol açar (Şekil 3.2) [49,51].

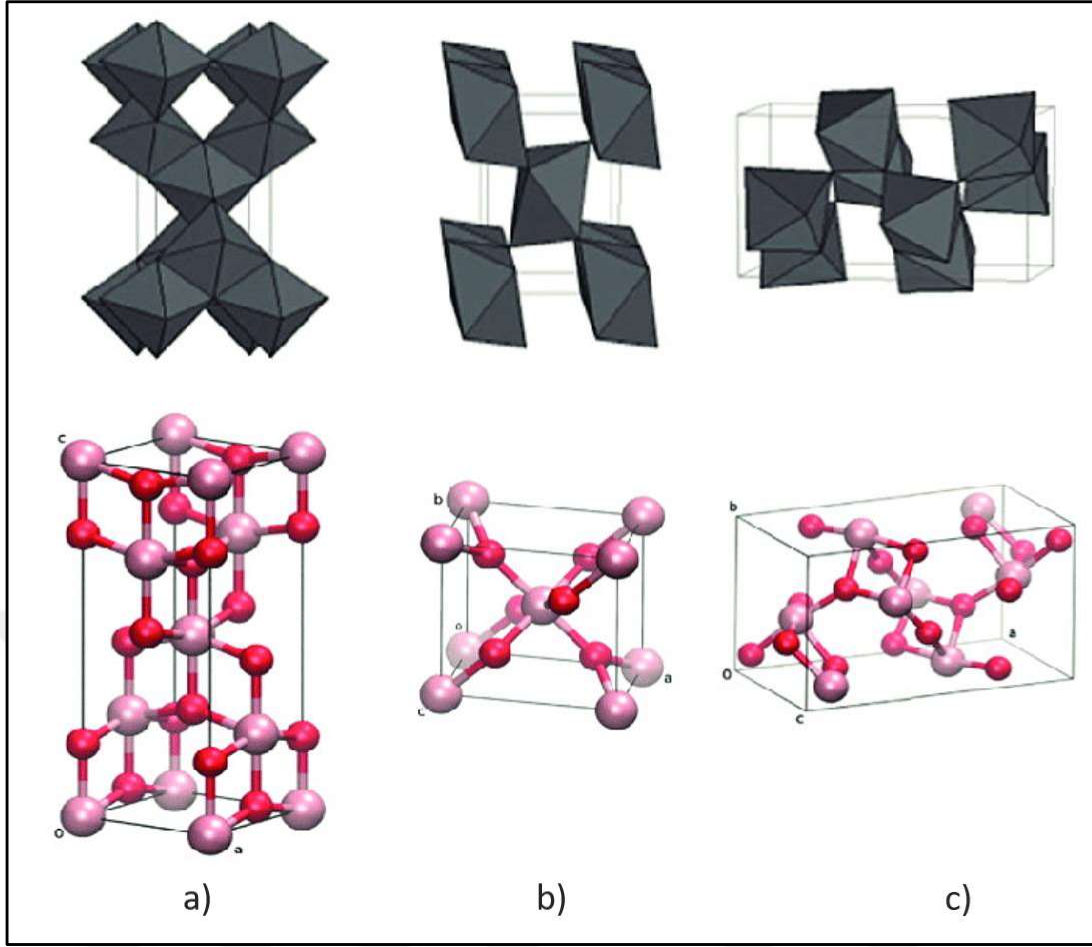
3.2.3. Stranski-Krastanov

Stranski-Krastanov ise adacık ve tabaka büyümesi arasındaki durumu temsil eder. Bu büyüme mekanizmasında önce kritik bir kalınlığa ulaşılan kadar iki boyutlu tabaka katmanı oluşur. Ardından ise üç boyutlu adaların büyümesi gerçekleşir [49,51].

3.3. TiO₂ İnce Filmler

Kristalin metal oksit malzemeler, silikatlara kıyasla, alışılmadık manyetik, optik, elektronik özellikleri ve değişken oksidasyon durumları sayesinde batarya elektrotları, yakıt hücreleri, opto-elektronik cihazlar ve fotovoltaiik cihazlar gibi uygulamalar için potansiyel adaylardır. Bir tür yarı iletken olan titanyum oksit, 1972’de Honda ve Fujishima’nın TiO₂ elektrotun da ultraviyole (UV) ışık altında suyun foto katalitik bölünmesini keşfettiklerinden beri büyük ilgi görmektedir [52,53,54]. Son yıllarda titanyum oksit, toksik olmaması, görünür bölgede şeffaf olması, biyo uyumlu olması ve ucuz yöntemlerle üretilebilmesi sayesinde dikkat çeken ve yaygınca kullanılan oksit malzemelerden biri haline gelmiştir [55-59]. Aynı zamanda, titanyum oksit’in çeşitli nano yapılarda bulunabilmesi, titanyum oksit’in geniş yüzey alanlarına sahip olup, özgün kimyasal, fiziksel ve elektriksel özelliklere sahip olabilmesine de olanak sağlar.

Titanyum IV. grup elementlerine ait olup, diğer birçok metal gibi birden fazla oksit fazlarda bulunabilmektedir. Titanyum oksit kristali üç yaygın fazda bulunmaktadır. Bu fazlar yarı kararlı olan anataz ve brookit, termodinamik olarak kararlı olan rutil fazlarıdır. Anataz ve rutil fazı tetragonal bir geometriye sahipken brookit fazı ortorombik geometride bulunmaktadır (Şekil 3.3) [60].



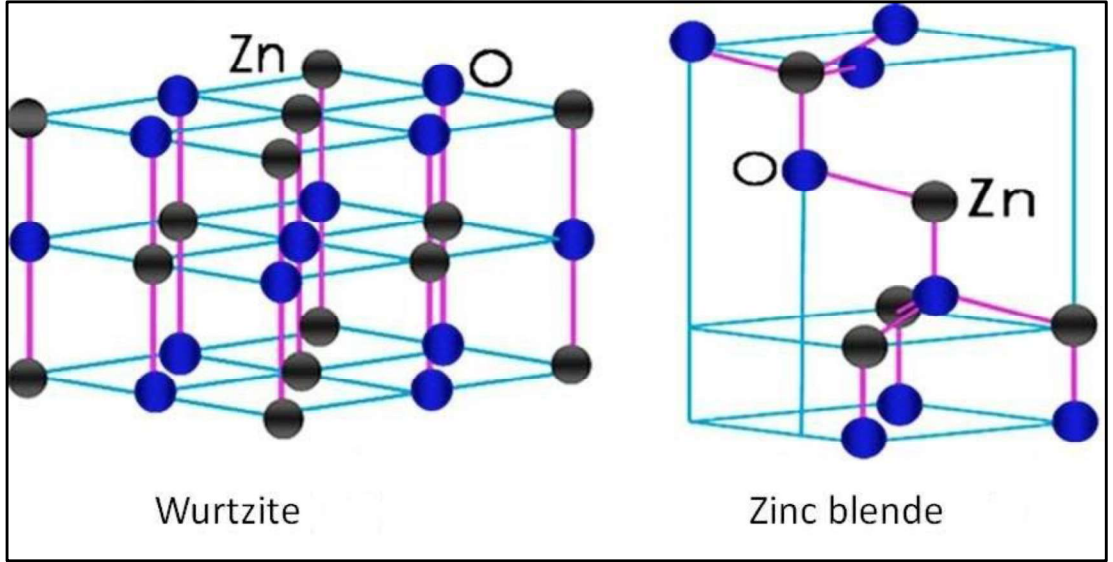
Şekil 3.3: Titanyum oksit için a) Anataz (tetragonal) b) Rutil (tetragonal) c) Brookit (ortorombik) faz yapıları.

Anataz ve rutil titanyum oksit fazları hidrotermal yöntemlerle rahatlıkla üretilibilsede, genelde amorf yapıda görülmektedir. Isıl işlem ise bu amorf fazın kristalin hale geçmesinde önemli bir rol oynayıp, ortalama 300-500 °C ye ulaşan sıcaklıklarda anataz fazına, 600-700°C aralığında ise rutil fazına dönüşmesine olanak sağlar [60,61]. Rutil fazına göre anataz fazındaki latis yapısında titanyum-titanyum atomları arasındaki mesafe daha uzun olup, titanyum-oksijen atomları arasındaki mesafe daha kısadır. Bu durum ise iki titanyum oksit fazı arasında farklı elektronik bant yapısına ve yoğunluğa sebep olur. Bu farklılık anataz fazını çeşitli uygulamalar için daha ilgi çekici hale getirmiştir [62,63].

Farklı nano yapıları ve kompozitleri sayesinde titanyum oksit ince filmler gaz sensörleri, optik sensörler ve elektronik sensörlerde alttaş olarak ilgi çekmiş ve kullanılmaya başlanmıştır.

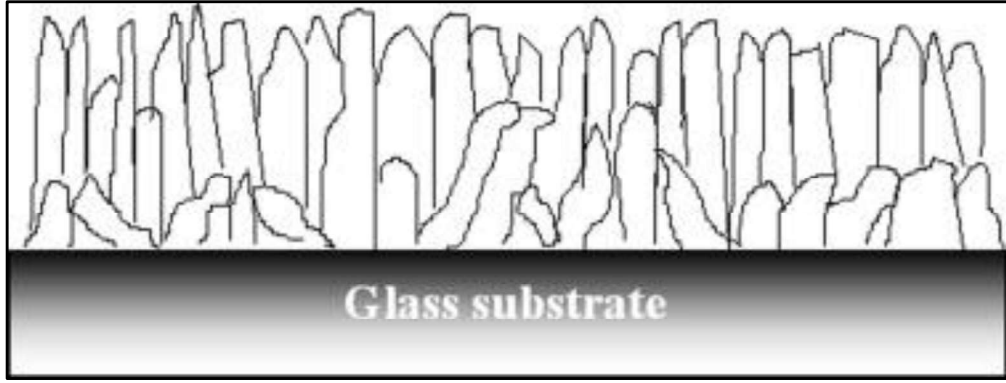
3.4. ZnO İnce Filmler

Biyosensörlerin verimliliğinin ve performansının artırılması için alternatif matrislere sahip metal oksit tabanlı nanomalzemelerin kullanımını ve araştırmalarında önemli ilerlemeler sağlanmıştır. Bu metal oksit malzemelerden biri olan ZnO, optik dalga kılavuzları, yüzey akustik dalga cihazları, piezoelektrik dönüştürücüler gibi potansiyel uygulama alanları sebebiyle de kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Çinko oksit, 3.37 eV değerinde geniş bir bant aralığına sahip olup yaygın kullanılan n tipi yarı iletkenlerden biridir. Geniş bant aralığı, ZnO yarı iletkenini, optoelektronik uygulamalar için iyi bir aday yapmaktadır [64-67].



Şekil 3.4: Çinko Oksit (ZnO) Faz yapıları.

ZnO, Şekil 3.4'te görüldüğü gibi wurtzite ve zinc-blend olmak üzere iki farklı kristal yapıda bulunur [68]. Oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında ise hexagonal yapıda olan wurtzite kristali halinde bulunur. Zıt kutuplara ve farklı yüzey gevşeme değerlerine sahip iki kristalografik yapısının bulunması sebebiyle ZnO c-ekseni boyunca daha hızlı bir büyüme oranına sahiptir. C-eksenindeki bu hızlı büyüme ise nano-çubuk benzeri dikey yapıların oluşumuna yol açar [69]. Oluşan ZnO nano-çubuk yapılarının şematik çizimi Şekil 3.5'te gösterilmektedir [70].



Şekil 3.5: Çinko oksit nanorod büyümesi gösterimi.

ZnO ince filmlerin sentezi için birçok metot ve teknik yaygın olarak kullanılmıştır. Sentezlenen ZnO ince filmlerin yapısı ve özellikleri kullanılan bu metotların koşullarından ve tekniklerinden doğrudan etkilenmektedir. ZnO ince filmler darbeli lazer biriktirme (PLD), moleküler ışın epitaksi (MBE), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve sol-jel metodu gibi birçok farklı yöntemle üretilebilmektedir. Fakat bu metotlar arasında sol-jel metodu stokiyometri üzerindeki kontrol kolaylığı, düşük sıcaklıklarda homojenlik sağlanması, parçacık boyutu ve fiziko kimyasal özellikler üzerinde kontrol sağlanması sebebiyle büyük bir avantaj sağlamaktadır [65,71,72].

4. SOL-JEL

Sol-jel, koloidal çözeltiler kullanılarak seramik, cam, inorganik-organik malzemeler hazırlamak için kullanılan ve bu malzemelerin hazırlanmasında esnek bir yaklaşım sunan bir üretim metodudur. Farklı konfigürasyonlardaki (ince film, fiberler...vb) ürünlerin vakum teknolojileri gibi pahalı işleme teknolojileri kullanılmadan üretilebilmesine olanak sağlar. Sol-jel, metal alkoksitlerin hidrolizi ve yoğunlaşmasından ortaya çıkarak, ilk olarak silikon tetraklorür (SiCl_4)'ün atmosfere maruz kalarak jelleşmesini gözlemleyen Ebelman tarafından silikon tetraklorür (SiCl_4) ve alkolden hazırlandı. Buna rağmen bu malzemeler 1930 yılına kadar Geffcken'in alkoksitlerin oksit filmlerin üretiminde kullanılabileceğini keşfedene kadar ilgi uyandırmadı. Bu süreç ardından Almanya'daki "Schott cam şirketi" tarafından tamamen kabul gördü ve geliştirilmeye başlandı [73,74].

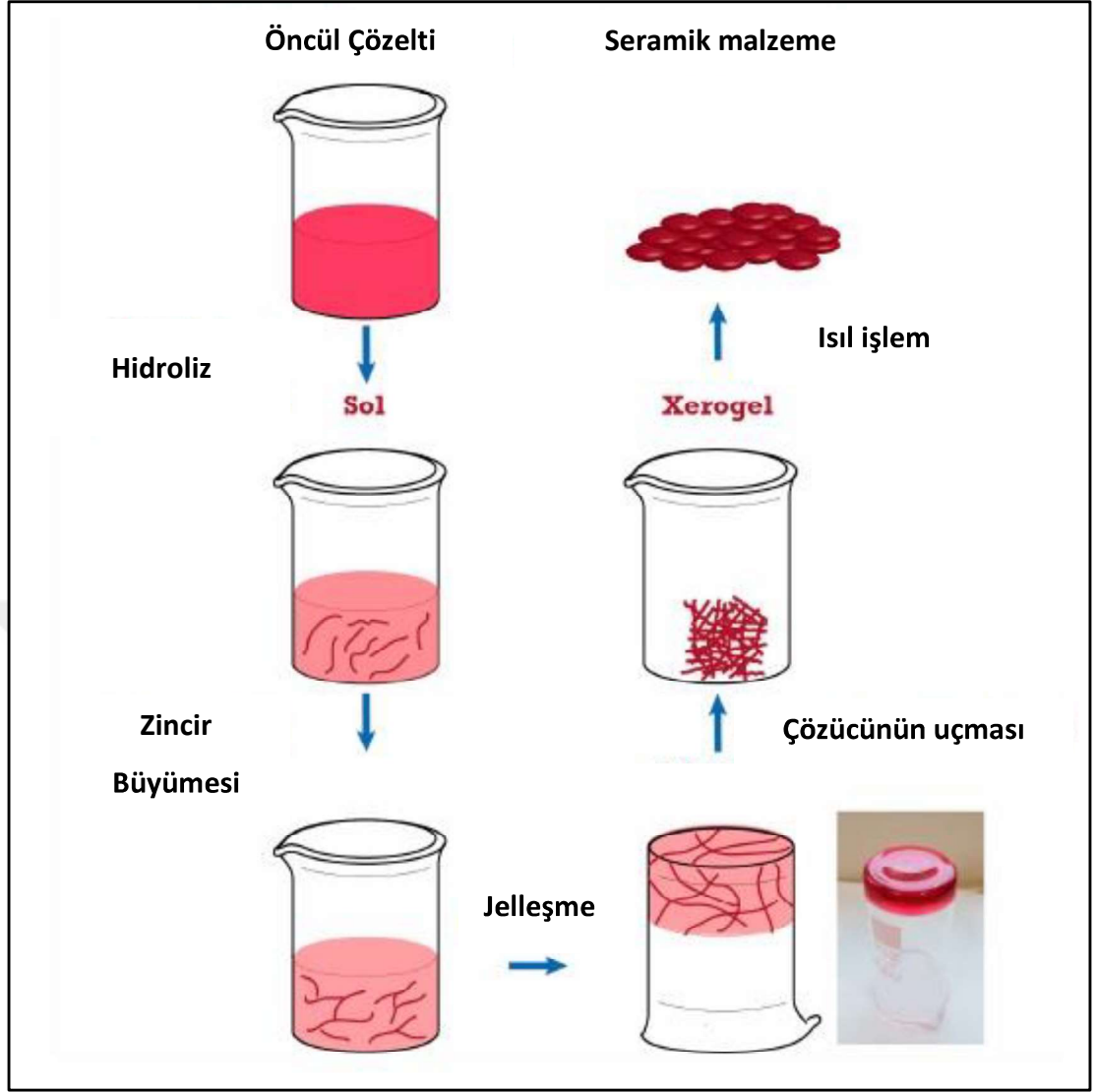
Suda çözülmüş tuz çözeltilerinden hazırlanan inorganik jeller uzun bir süredir incelenmektedir. Graham silika jellerdeki suyun organik çözücülerle yer değiştirebileceğini göstererek, jelin gözenekli bir ağdan yapıldığı teorisini destekledi. Ardından bu teori ise 1930'da Hurd'ın silika jelleri sıvı bir faz içerisinde silikon polimer iskeletler tarafından oluştuğunu göstermesiyle tamamen kabul gördü [73].

Sol-jel tekniği, düşük sıcaklıklarda sentezleme, atomik ölçekte bileşen dağılımı ve üçlü, dörtlü oksitler gibi karmaşık inorganik malzemelerin hazırlanmasına olanak sağlar.

Sol-jel yöntemi aşağıda gösterilen adımlar şeklinde özetlendirilebilir (Şekil 4.1):

- Hidroliz ve yoğunlaşma
- Jel oluşumu
- Kurutma
- Isıl işlem

Jel oluşumundan sonra kimyasal reaksiyonların devam etmesi, jelin bileşiminde, yapısında ve özelliklerinde değişime sebep olabilir. Bu sebeple yaşlandırma süreci de bu sıralamaya eklenebilir [73].



Şekil 4.1: Sol-jel prosesi şematik gösterimi.

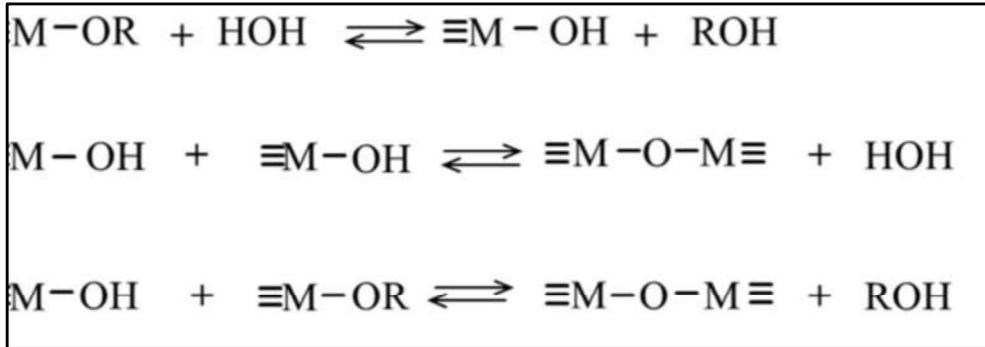
4.1. Sol-Jel Metodunun Basamakları

4.1.1. Hidroliz ve Yoğunlaşma

Hidroliz reaksiyonu, bir alkoksit'in bir hidroksil ile yer değiştirmesi ile oluşur. Yoğunlaşma reaksiyonu ise hidroliz reaksiyonu ile paralel gerçekleşir. Kısmi hidrolize olmuş alkoksit molekülleri OH içeren moleküllerle reaksiyona girebilir ve ortamdaki suyu uzaklaştırabilir. Veya bir alkoksit ile reaksiyona girerek açığa alkol çıkartabilir (Şekil 4.2).

Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları viskozitenin aniden artmasına sebep olan ve jel adı verilen üç boyutlu polimerik ağ kümelerinin oluşumuna sebep olur. Çok

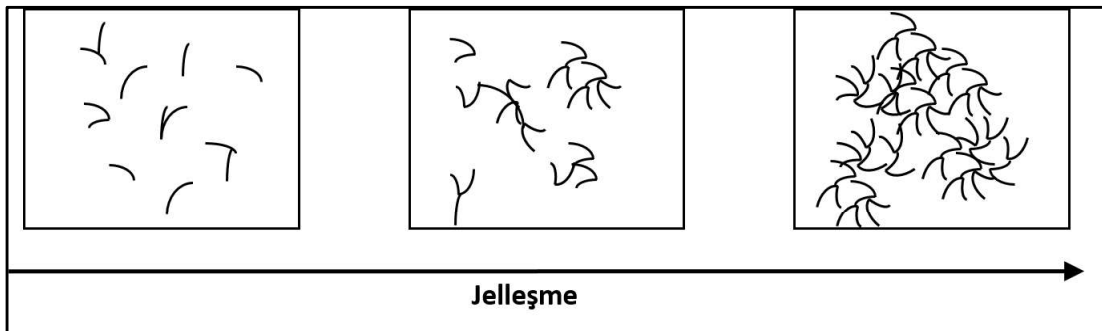
bileşenli sistemlerde ise hidroliz oranlarındaki farklılık jelleşmenin farklı zamanlarda gerçekleşmesine sebep olabilir [73,75].



Şekil 4.2: Sol-jel hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları.

4.1.2. Jelleşme

Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle parçacıklar büyür ve üç boyutlu ağ yapılar oluşturmaya başlar. Bu ağ yapıların oluşması ile viskozite artıp sıvı jelleşme başlar. Aynı zamanda jelleşmenin başlaması ile oluşan jel de bulunduğu kabın şeklini almaya başlar. Bu evrede partikül boyutları ve jelleşme süreci jelin özelliklerinde büyük önem gösterir (Şekil 4.3). Jelleşmenin gerçekleşeceği ortamdaki pH değeri de jel oluşum hızını ve jel morfolojisini doğrudan etkiler [76].



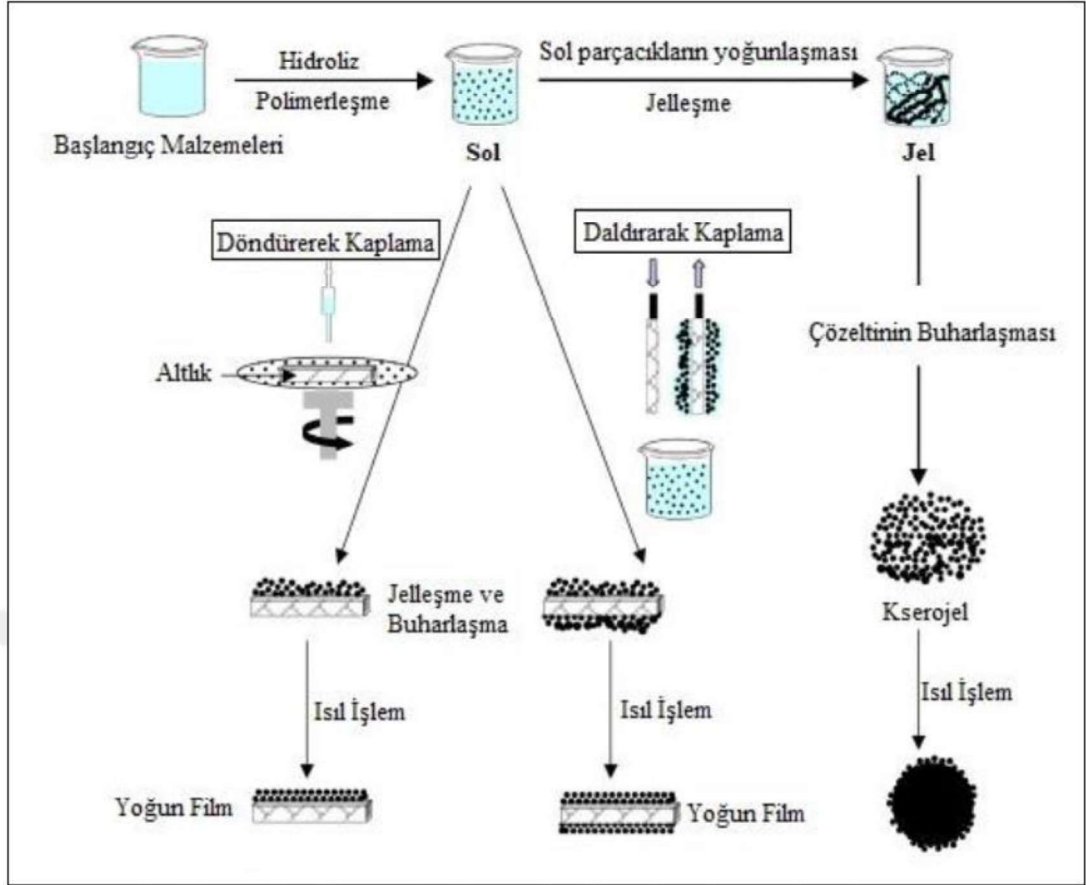
Şekil 4.3: Sol-jel jelleşme süreci şematik gösterimi.

4.1.3. Kurutma

Yoğunlaşma ve hidroliz reaksiyonlarının sol yapıdaki jeli oluşturmasıyla bir sonraki adım olan kurutma aşamasına geçilir. Kurutma işleminde yapıda bulunan fazla çözücü yapıdan uzaklaştırılır. Kurutma işleminde yapıda bulunan gözenek miktarları küçük ise yapıda büyük bir stres oluşabilir. Bu stres ve gerilimler jel yüzeyinde çatlakların oluşmasına sebep olabilir. Ancak kurutma işlemi sırasında sıvı yüzeyinin azaltılmasıyla kontrol edilebilir. Aynı zamanda çatlak oluşumu, küçük gözeneklerin giderilmesiyle veya yüzey aktif maddelerin yapıya eklenmesiyle giderilebilir [76].

4.1.4. Isıl İşlem

İstenilen kristal yapıların elde edilmesi için ısıl işlem önemli bir rol oynamaktadır. Üretilen jel, jelin yoğunlaşmasına neden olacak seviyelerde ısıtılır. Aynı zamanda uygulanan bu yüksek tavlama sıcaklığı sırasında yapıda kalmış sıvı buharlaştırılarak uzaklaştırılır, bu işlem daha az gözenekli ve daha yoğun bir yapı elde etmemizi sağlar. Şekil 4.4’de Sol-jel metodu ve adımları gösterilmektedir [77-78].



Şekil 4.4: Sol-jel metodu ve adımları.

4.2 Sol-Jel Metodunu Etkileyen Faktörler

Sol-jel işlemi genellikle metal alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşma tepkimelerine dayanmaktadır. Bu oksit malzemelerin yapıları üretim aşamasında reaksiyon hızına, yaşlandırma ve kurutma gibi etkenlere bağlıdır. Sol-jel reaksiyonunda gerçekleşen parametrelerin doğru kontrol edilmesi Seramik, cam, fiber ve ince film gibi malzemelerin istenilen özelliklerde üretilmesinde rol oynar.

Sol-jel çözeltisinin pH değeri, gerçekleşen reaksiyonu katalize etmek için eklenen alkali ve asit miktarı ile değişmektedir. Deneysel sonuçlara bakıldığında, pH değeri ve hidroliz oranının morfoloji üzerinde doğrudan etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Ortam sıcaklığı da sol-jel reaksiyonu üzerinde doğrudan etki göstermektedir. Genel olarak ortam sıcaklığının artması ile hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarında da artma gözlemlenmiştir.

Katalizörler ve kullanılan katalizörlerin cinsi, ortaya çıkardığımız malzemenin yapısına ve morfolojisine etki etmektedir. Katalizörler hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının değiştirerek hızlarını belirler. Hem asitler hem de bazlar sol-jel reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilir. Polimerizasyon reaksiyonu, alkali katalist ortamı altında hidroliz reaksiyonundan daha hızlı gerçekleşir. Bu ise daha yoğun parçacıklı yapıların oluşmasına ortam sağlar. Asidik ortamda ise hidroliz hızı polimerizasyon hızından daha hızlı gerçekleşmektedir [77,79].

4.3. Sol-jel Kaplama Yöntemleri

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), sıçratma (Sputtering), sol-jel yöntemi gibi yöntemler ince filmlerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır.

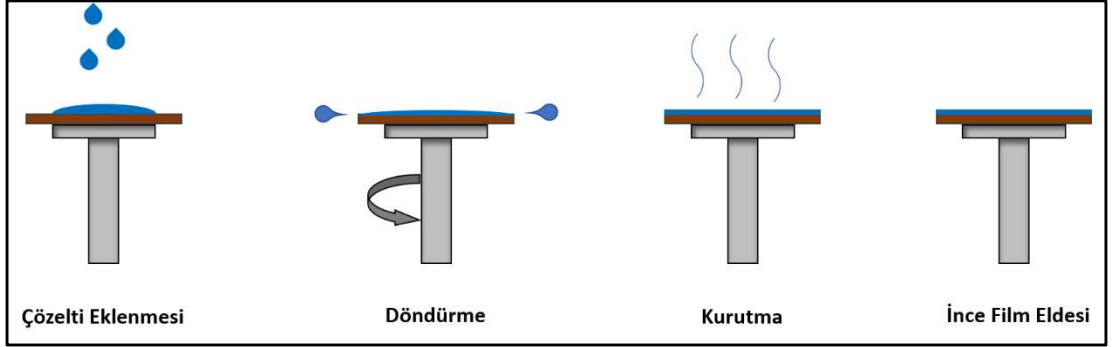
Sol-jel tekniği belirli avantajlarından ötürü oksit ince filmlerin kaplanmasında diğer yöntemlere göre üstünlük sağlamaktadır. Bu avantajlardan ilki, kompleks şekilli malzemelerin daldırma yöntemi sayesinde rahat bir şekilde kaplana bilmesidir. İkinci olarak ise, diğer kaplama yöntemlerine kıyasla düşük maliyetli hammaddeler kullanılarak, az miktarda öncül çözeltiler ile kaplamaların yapılabilmesidir. Bu olanaklar Sol-jel yönteminin karmaşık şekilli malzemelerin, ekonomik olarak oksit kaplanmasında büyük önem göstermektedir [79].

4.3.1. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating)

Sol-jel kaplama yöntemlerinden biri olan döndürerek kaplama yöntemi, cam veya silisyum gibi altlık malzemelerin bir yüzeyine gerçekleştirilen kaplama yöntemidir ve dört temel aşamada gerçekleşir:

- (Deposition): Hazırlanmış olan öncül (precursor) sıvının kaplanacak altlık yüzeyine bırakılması,
- (Spin up): Cihaz üzerine tutturulmuş altlık malzemenin döndürme hareketi ile yüzeyindeki fazla sıvıyı dışarı atması,
- (Spin off): Altlık yüzeyinde bulunan sıvının incilmesi,

- (Evaporation): İnce film yüzeyindeki çözücünün buharlaştırılması ile istenilen oksit film'in eldesi.



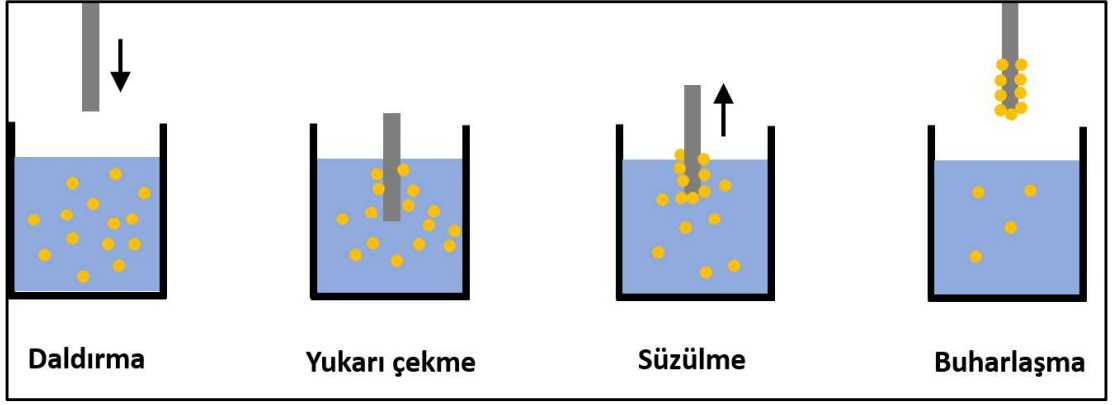
Şekil 4.5: Döndürerek kaplama yöntemi akış şeması.

Döndürerek kaplama yönteminde, kaplama yapılacak malzeme yüzeyine hazırlanmış çözelti damlatılır. Ardından, döndürerek kaplama cihazının tablası istenilen hızda döndürülür. Tablanın dönme hızı arttıkça oluşan merkez kaç kuvveti sayesinde yüzeyde bulunan fazla sıvı dışarıya doğru atılır ve altlık yüzeyinde bulunan sıvı incelmeye başlar. Son aşamada ise yüzeyde bulunan ince film içerisindeki çözücünün buharlaştırılması ile oksit film elde edilir (Şekil 4.5) [79,80].

4.3.2. Daldırarak Kaplama Yöntemi (Dip Coating)

Altlık malzemeleri çözeltiye daldırarak ve sabit bir hızda çekilerek uygulanan daldırarak kaplama yöntemi, iyi bir kalınlık kontrolü sağlamakla beraber ekonomik bir yöntem olduğu için tercih edilmektedir. Daldırarak kaplama yöntemi belirli adımlardan oluşmaktadır (Şekil 4.6). Bu adımlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- Daldırma
- Kaplama
- Yukarı çekme
- Süzülme
- Buharlaşma



Şekil 4.6: Daldırarak kaplama yöntemi adımları.

Daldırarak kaplama yönteminde film kalınlığı, viskozite ve çekme hızı gibi belirli parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Kaplama yönteminde teorik olarak film kalınlığı 4.1 denklemini kullanılarak hesaplanabilir. Denklem üzerinde sıvının yoğunluğu (ρ), yerçekimi ivmesi (g), taşıyıcı hızı (U), sıvının viskozitesi ise (η) ile gösterilmektedir. C_1 ise sabit olup, Newtonsal akışkanlar için 0.8 değeri kullanılmaktadır [79,80].

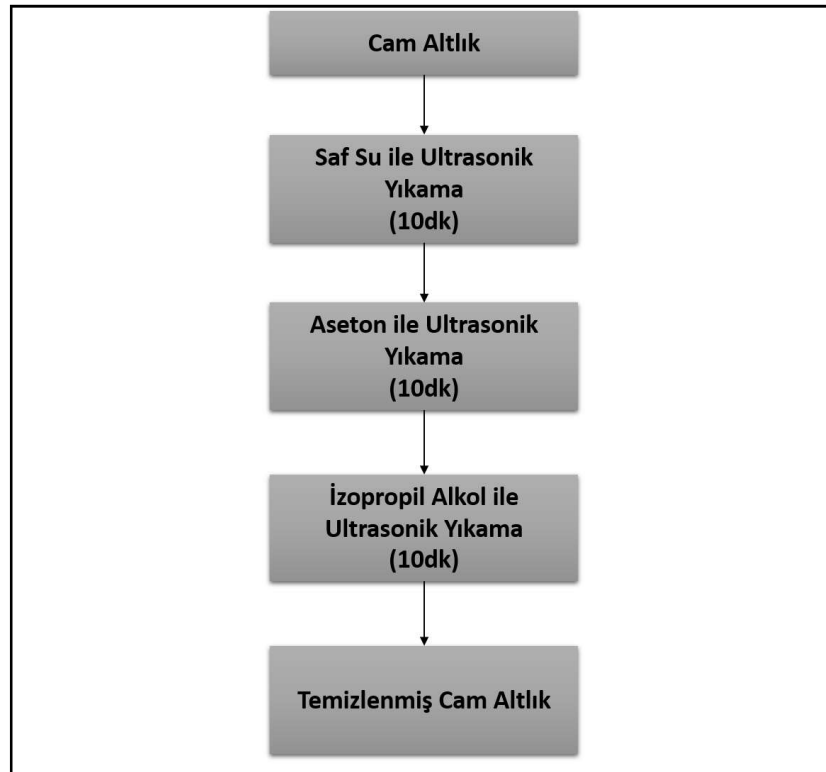
$$h = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

5. DENEYSEL YÖNTEMLER

5.1. Altlıkların Temizlenmesi

İnce film kalitesi kaplanacağı altlığın yüzey kusurları, termal ve mekanik dayanımları gibi özelliklerden doğrudan etkilenmektedir. Bu sebeple altlık olarak iyi mekanik ve termal dayanıma sahip mikroskop camları kullanılmıştır.

İnce filmlere altlık olarak kullanılacak mikroskop camları, kullanıma uygun boyutlara getirilmek için elmas uçlu kalem ile 2cmx3cm boyutunda kesilmiştir. İstenilen oranlarda kesilen cam altlıklar, kesim esnasında oluşan tozlar, yağlar gibi kirlerden arındırılmak amacıyla deterjan ile yıkanmıştır. Deterjan ile temizlenen camlar ardından sırasıyla saf su, aseton ve 2-propanol ile ultrasonik banyoda 10 dakika temizlenmiştir. Ultrasonik banyodan alınan cam numuneler yüzeyde kalabilecek çözücülerden arındırmak amacıyla 2-propanol ile yıkayıp hava ile kurutulmuştur. Cam temizleme basamakları Şekil 5.1 de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.1: Cam altlık temizleme basamakları.

5.2. İnce Filmlerin Hazırlanması

5.2.1. Çözelti Hazırlama

Öncül çözelti hazırlanırken, çinko kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$), titanyum kaynağı olarak titanyum izopropoksit ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), çözücü olarak ise 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) kullanılmıştır. Aynı zamanda çözelti içerisinde şelat ajanı (chealating agent) olarak dietanolamin ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$) ve hidrolizi hızlandırmak amacı ile ise saf su (H_2O) kullanılmıştır. Çözelti hazırlanmasında kullanılan kimyasalların saflıkları ve molekül ağırlıkları gibi özellikler Tablo 5.1’de gösterilmektedir.

Tablo 5.1: Kullanılan kimyasallar ve saflık oranları.

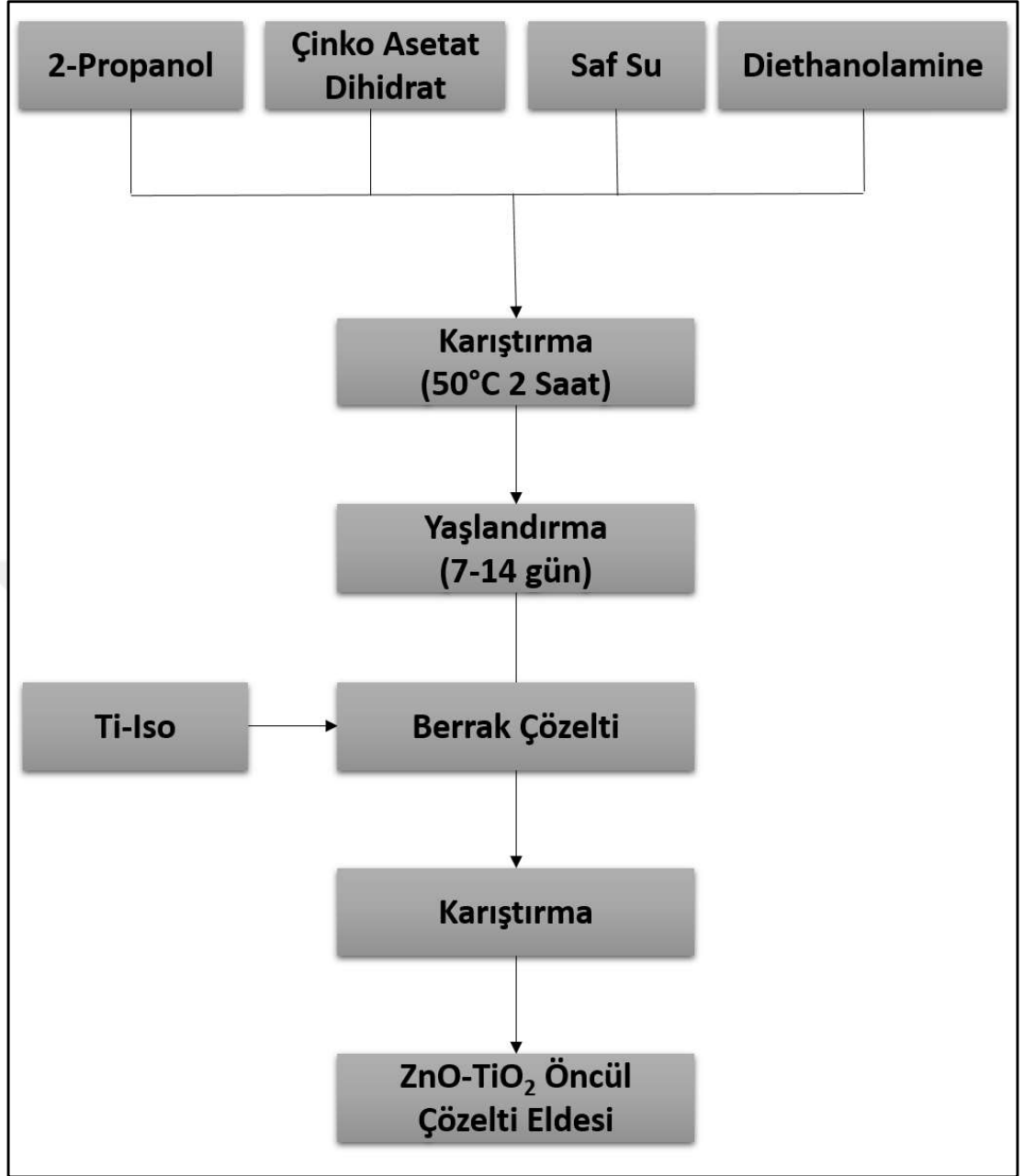
Kimyasal	Kimyasal Formül	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Saflık Oranı
Çinko Asetat Dihidrat	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$	219.51 g/mol	%98
Titanyum İzopropoksit	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284.22 g/mol	%97
2-propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60.10 g/mol	%99,8
Dietanolamin	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$	105.14 g/mol	%99
Saf su	H_2O	18.02 g/mol	%99,9

Bileşenler Tablo 5.2’de görüldüğü gibi farklı molar oranlarda ayarlanıp, gösterilen mol oranlarında 40ml’lik çözelti hazırlandı.

Tablo 5.2: Hazırlanan çözeltilerin molar oranları.

	Çinko asetat dihidrat ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$)	Titanium izopropoksit ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$)	Saf su (H_2O)	dietanolamin ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$)	Yaşlandırma süresi
ZnTi1	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	7 gün
ZnTi2	0,5 M	0,1 M	0,5 M	0,5 M	7 gün
ZnTi3	0,5 M	0,05 M	0,5 M	0,5 M	7 gün
ZnTi4	0,5 M	0,05 M	0,5 M	0,5 M	14 gün

2-propanol içerisine sırasıyla çinko asetat dihidrat, saf su ve diethinolamine eklendi. Kimyasalları ekleme işleminden sonra elde edilen çözelti manyetik karıştırıcıda 50 °C de 2 saat karıştırıldı. Ardından oda sıcaklığına gelen çözelti titanyum kaynağının eklenmesinden önce 1 hafta veya 2 haftalık bir süreç ile yaşlandırma işlemine bırakıldı. Yaşlandırma işleminin ardından titanyum izopropoksit'in eklenmesi ile tekrar karıştırılan çözelti kaplamaya hazır hale getirildi. Şekil 5.2'de çözelti hazırlama akış şeması gösterilmektedir.



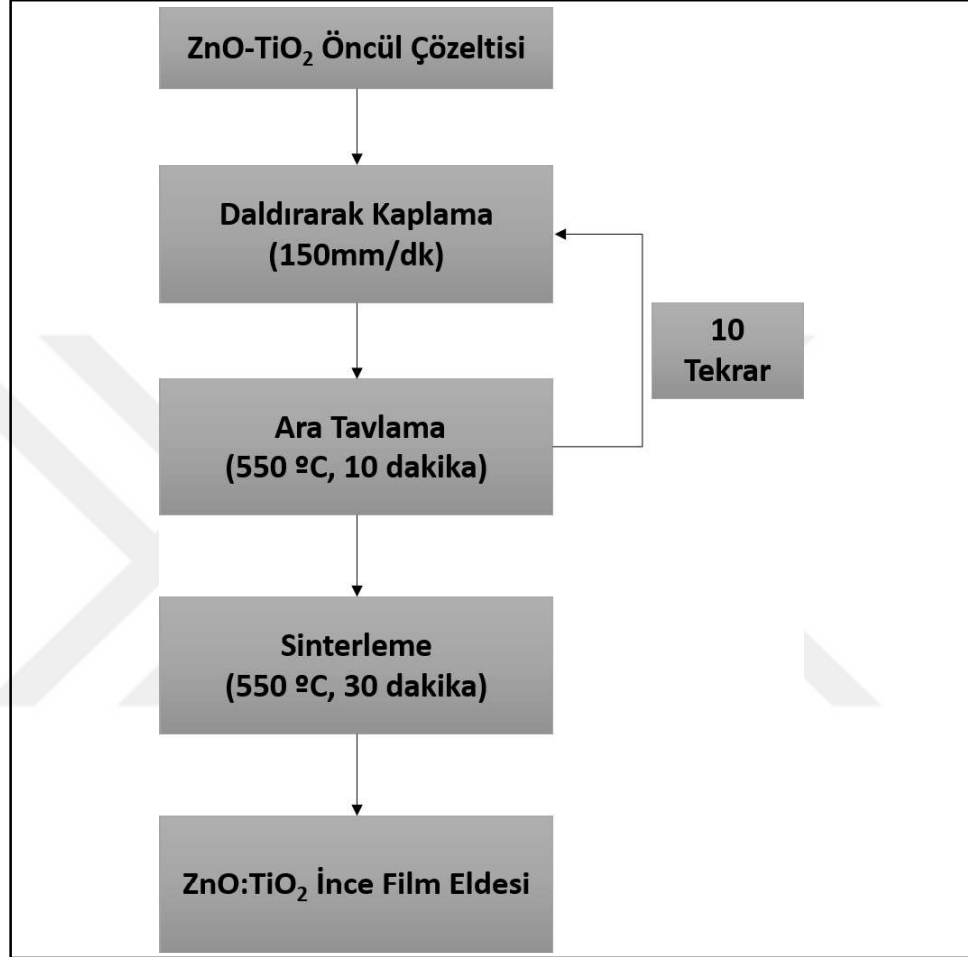
Şekil 5.2: Çözelti hazırlama akış şeması.

5.2.2. İnce Film Kaplanması ve Isıl İşlem

İnce film üretimi için Sol-jel daldırarak kaplama yöntemi kullanıldı. Film homojenliğini sağlamak ve kalınlığın istenilen boyutlarda elde edilmesi için daldırma ve çekme işlemlerinde 150mm/dk'lık bir hız uygulandı.

Daldırma işlemi gerçekleşen filmler, tavlama işlemi öncesi ön kurutma amacıyla ısı tabancası ile kurutuldu. Isı tabancası ile tek yönden kurutulan filmlere 550 °C de 10 dakika boyunca ara tavlama işlemi uygulandı. İstenilen kalınlığa ulaşan filmlere son

kat kaplama yapıldıktan sonra 550°C de 30 dakika boyunca sinterleme işlemi uygulandı (Şekil 5.3). Sinterleme işleminden sonra soğuma işleminin gerçekleşmesi için numuneler fırından alınarak oda sıcaklığına gelmesi bekledi. İnce film üretiminde kullanılan bütün işlemler açık atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.3: ZnO:TiO₂ İnce film üretim yöntemi.

5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elde edilen ince filmlerde taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmadan önce, yüzeyde elektron birikmesini engellemek ve iletkenliği arttırmak amacıyla sıçratma (sputter) yöntemi kullanılarak film yüzeyi ince bir altın tabakası kaplandı. Altın kaplanan ince filmler Phillips XL 30 SFEG model Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak hem kesit alanları hem de yüzey görüntüleri incelenmiştir. SEM yüzey görüntülerinde film yüzey porozitesi, mikro/nano çatlaklar, yüzey morfolojisi gibi

parametrelerin incelenmesi amaçlandı. SEM film kesit görüntülerinde ise film kalınlığı belirlendi.

5.3.1. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

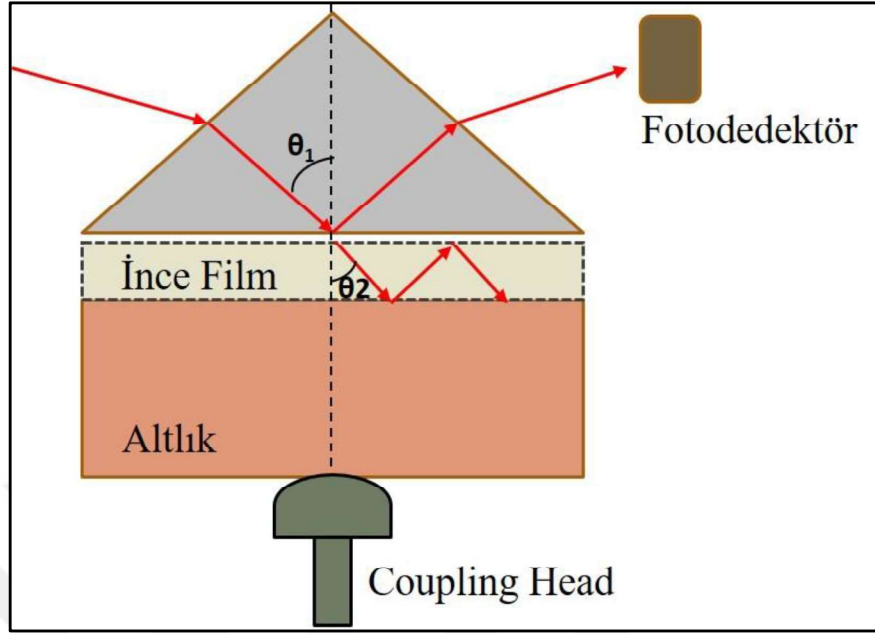
Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS), Taramalı elektron cihazı içerisinde bulunan bir spektroskopi yöntemidir. Enerji dağılım spektroskopisi ile ince filmlerin noktasal, çizgisel ve elementel haritalanma gibi analizleri yapılabilmektedir.

Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile, üretilen ince filmlerin elementel haritalama analizleri yapılarak, titanyum oksit ve çinko oksit gibi filmi oluşturan elementlerin yüzeyde homojen dağılıp dağılmadığı gözlemlenmiştir.

5.4. X-Işını Kırınımı (XRD)

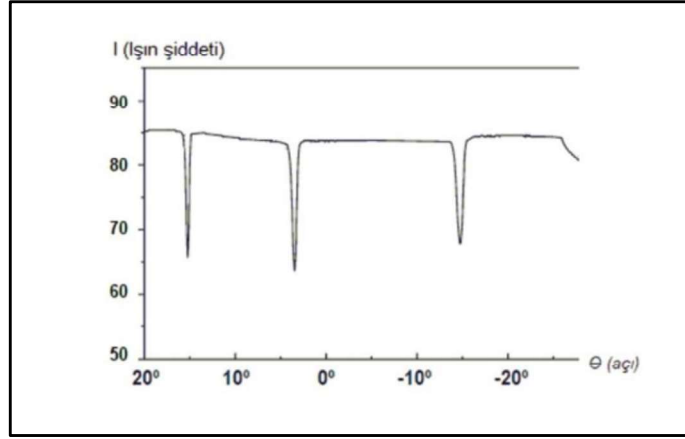
İnce film eldesinde kullanılan çözelti atmosferik ortamda kurutulmaya bırakılarak jel haline gelmesi sağlanmıştır. Jel haline gelen çözelti ince film sinterlemesi ile aynı sıcaklık olan 550°C 'de ısıtılarak tabi tutularak toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numuneler, kristal fazların gözlemlenmesi için $2\theta=20-70^\circ$ aralığında, $1^\circ/\text{dakika}$ olacak şekilde ve daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanan ince filmler $2\theta=20-50^\circ$ aralığında $0,5^\circ/\text{dakika}$ Rigaku D-max RINT 2200 marka difraktometre cihazı ile Cu-K α radyasyonu ile analiz edilmiştir.

5.5. Prizma Çiftleyici Analizi (Prism Coupler)



Şekil 5.4: Prizma çiftleyici şematik gösterimi.

Prizma çiftleyici, dielektrik filmlerin kalınlıkları ve kırılma indisleri gibi parametrelerini yüksek hassasiyet ile ölçülmesini sağlayan bir cihazdır. Ölçülmesi istenilen film, gaz basıncı ile bağlantı kısmı (Coupling Head) tarafından ileri itilerek, prizma ile arasında ışığın dalga boyundan daha küçük bir mesafe kalacak şekilde sıkıştırılır. (θ) açısı ile prizmaya gönderilen ışın açısı, dönen bir alt tabla sayesinde değiştirilebilir. Tablanın hareketi ile değiştirilebilen (θ) açısı, belirli açılarda gönderilen ışığın prizma içerisinde tam iç yansıma (Total Internal Reflection) prensibine ters davranarak film içerisine geçiş yapmasına sebep olur. Bu prizma içerisinden ince filme geçiş olayı ise, prizmadan detektöre giden foton miktarında bir düşüşe sebep olur. Aynı zamanda bu fotonlar ince film içerisinde optik ilerleme modlarına da giriş yapmış olurlar (Şekil 5.4).



Şekil 5.5: Prizma çiftleyici ışığın şiddetine karşı açı ilişkisi.

Şekil 5.5'te gelen ışık açısı (θ) değerine karşı, fotodedektör e giden ışık şiddeti grafiğinin bir örneği verilmiştir [81]. İnce filmler için bulunan bu kritik açı değerleri (modları), ölçümü yapılan film hakkında kalınlık ve kırılma indisi bilgilerini verir. Eğer altlık, üzerinde bulunan ince filmde daha düşük bir kırılma indisine sahip ise, film içerisinde tam yansıma gerçekleşebilecek ve bulunan modlar filmin dalga kılavuzu özelliği göstermesinden kaynaklı olacaktır. Fakat ince film altlık malzemedan daha düşük bir kırılma indisine sahip ise, ince film içerisinde tam yansıma özelliği gerçekleşmeyecektir.

Belirli bir numune için bulunan kritik açı modları, o numunenin kalınlığına ve kırılma indisine bağlıdır. Bu sebeple, en az iki adet mod bulunduğunda, numunenin kalınlığı ve kırılma indisi belirli bir denklem ile hesaplanabilir. Eğer ölçüm esnasından ikiden fazla kritik açı modu bulunur ise her mod çifti için bu hesaplar birbirinden bağımsız bir şekilde yapılır ve belirli bir standart sapma değeri hesaplanabilir. Bulunan standart sapma değeri ise üretilen ince filmin homojenliği hakkında bize bilgi vermektedir.

Birden fazla kritik açı gösteren bir film için analizde göreceğimiz kritik açı modlarını bilmek oldukça önem taşımaktadır. Örneğin 3 modu bulunan bir sistem için aşağıdaki yorumlar yapılabilmektedir.

Eğer yalnızca 1 mod bulunmuş ise sadece bir parametre hesaplanabilir ve standart sapma değeri hesaplanamaz.

Eğer ilk 2 mod (mod 1 ve mod 2) bulunmuş ise hem kırılma indisi, hem de kalınlık hesabı yapılabilecektir. Fakat gene standart sapma değeri hesaplanamayacaktır.

Eğer ilk 3 mod da bulunmuş ise (mod 1, mod 2, mod 3), Hem kırılma indisi, hem de kalınlık hesabı yapılabilecektir. Ve ölçülen ilk 3 moda bağlı olarak belirli bir standart sapma hesabı yapıp çok daha kesin bir sonuca varılacaktır.

Kalınlık ve kırılma indisi ölçümleri, Model 2010/M Metricon Prizma çiftleyici (Prism Coupler) cihazı ile yapılmıştır.

5.5.1 Efektif indis (β)

Ölçüm esnasında elde edilen her bir mod, gönderilen ışığın prizma tabanı ile yaptığı açı ile tanımlanmaktadır. β değeri ise, n_p kırılma indisine sahip bir prizma ile θ_1 açısı ile bu prizma tabanına çarpan ışık için aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\beta(\theta) = n_p \sin(\theta_1) \quad (5.1)$$

Genelleyecek olursak β değeri, herhangi bir ışık demeti için $n \sin(\theta)$ olarak tanımlanabilmektedir. Burada θ açısı ışığın bir ortamdan başka bir ortama geçerken normal ile yaptığı açı iken, n değeri ise ışığın ilerlediği ortamın kırılma indisidir. Snell yasasına göre, bir ışık demeti prizma çiftleyici ölçümleri sırasında ışığın prizmadan film içerisine giriş yaptığında veya bir ışık bir ortamdan başka bir ortama geçiş yaptığında β değeri korunur. Ve ışık kırılıyormuş gibi davranarak snell yasasına uyar. Bu bilgi ise snell yasasına bağlı olarak, ışığın bulunduğu ortamdan başka bir ortama geçmesi durumunda efektif indisin değişmeyeceğini gösterir.

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad (5.2)$$

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 İnce Filmlerin Mikroyapı ve Faz Analizleri

Bu bölümde, yaşlandırma süresine ve konsantrasyon farklılığına bağlı olarak üretilen ince filmlerin mikroyapı, faz ve EDS analizleri, üretilen tozların ise faz analizleri yapılmıştır.

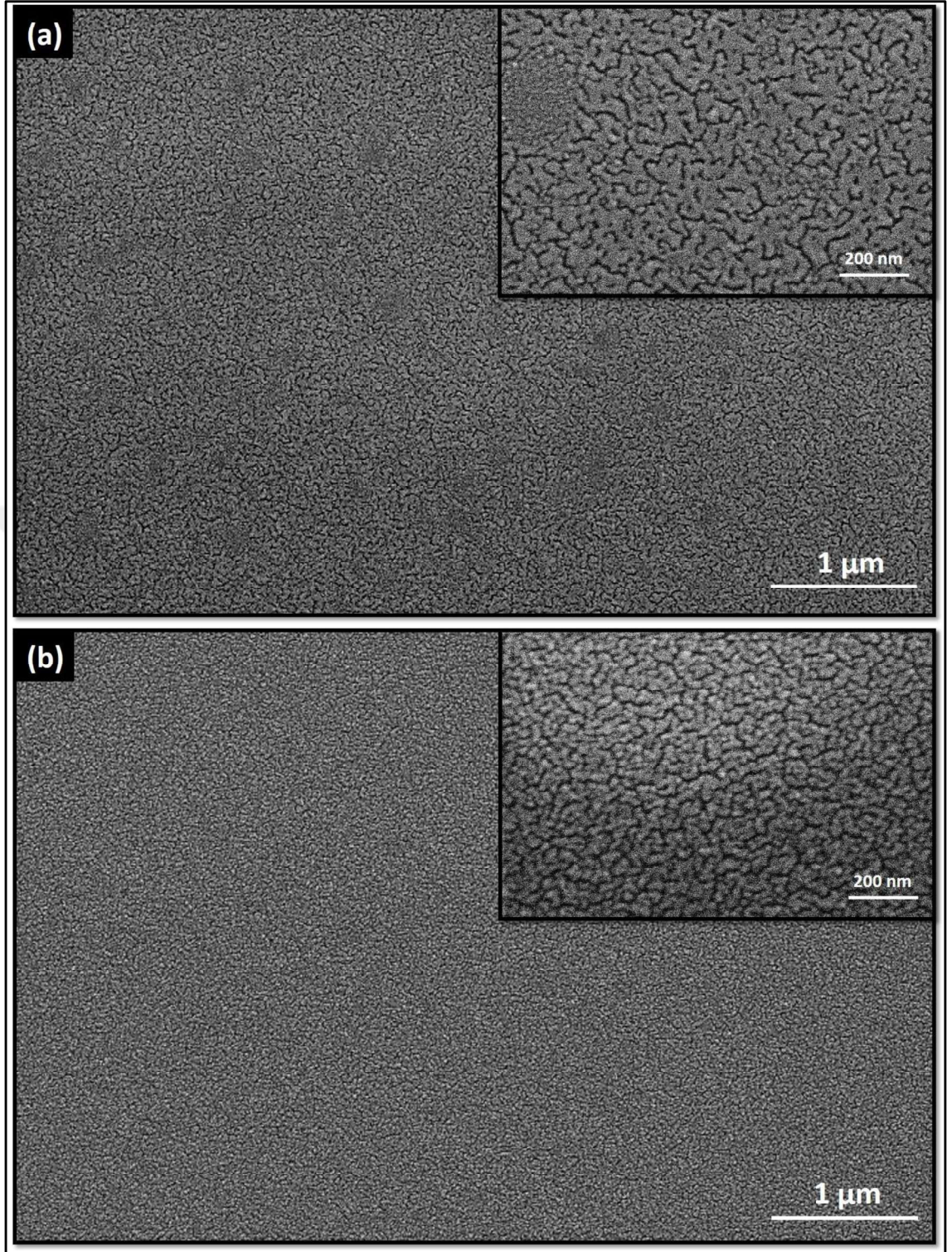
6.1.1 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri

Farklı molar oranlarda ve yaşlandırma sürelerinde hazırlanan ZnO:TiO₂ çözeltileri cam altlıklar üzerine 10 kat olacak şekilde kaplanıp ve 550°C de tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Kaplanan filmlerin yüzey görüntüleri ve kesit görüntüleri, konsantrasyon miktarının ve yaşlandırmanın etkisini gözlemlemek amacıyla SEM ile incelenmiştir.

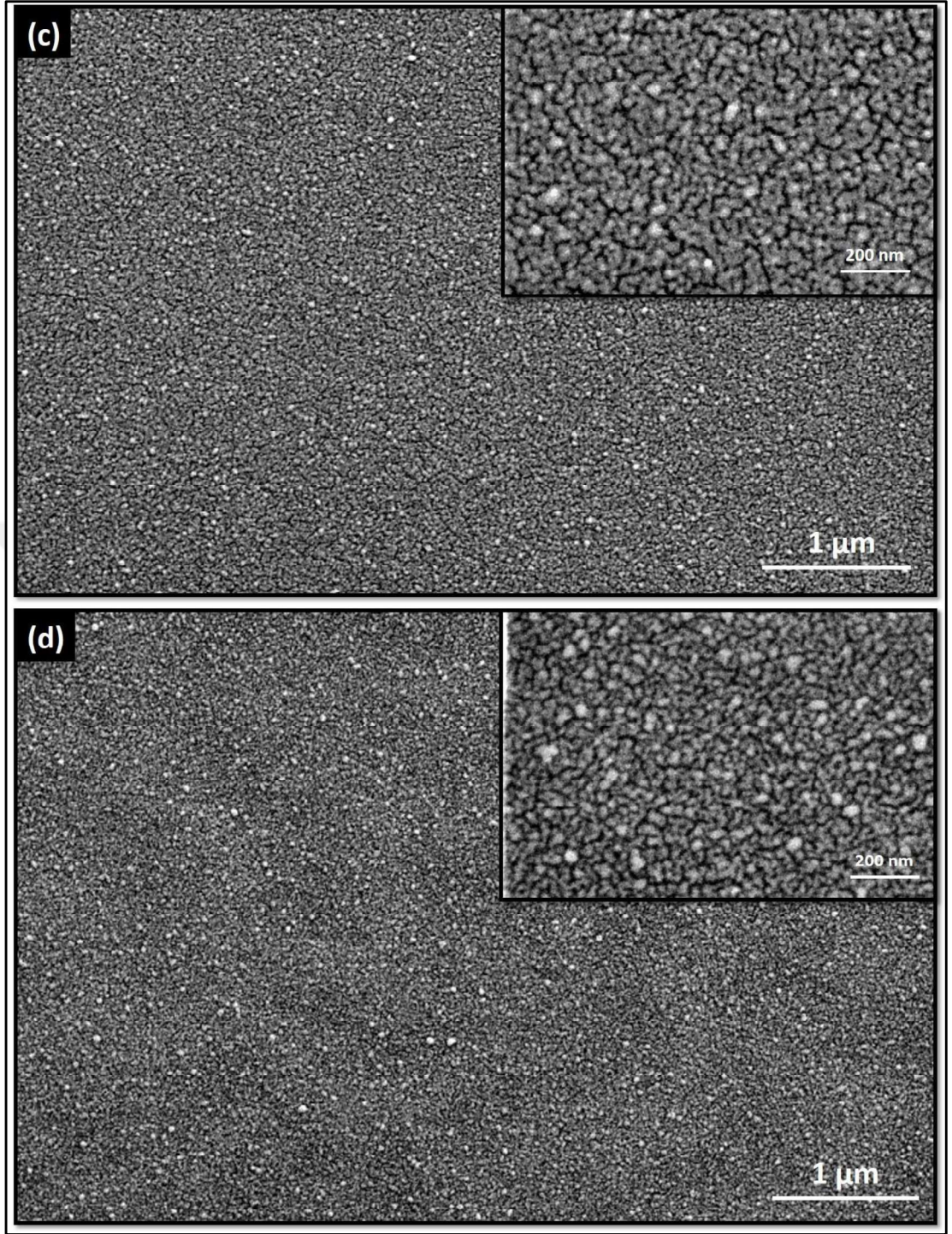
Şekil 6.1.(a-d) farklı molar oranlarında hazırlanmış ve yaşlandırılmış ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.1.(a) ve Şekil 6.1.(b)'de pürüzsüz bir yüzey görülmekle birlikte belirgin tane sınırları gözlemlenmemiştir. Yüzey görüntülerinde tane sınırlarının bulunmaması, elde edilen filmin amorf yapıda olduğuna bir işarettir. Ayrıca, filmlerin amorf bir yapıya sahip olması, tane sınırları boyunca ışık saçılmasını azaltarak dalga kılavuzluğu özelliğini güçlendirebilmektedir. Ek olarak, yüzey görüntülerinde homojen bir dağılıma sahip nanometre düzeyinde gözenekler gözlemlenmiştir. Film yüzeyinde görülen nano boyutlu gözeneklerin tavlama aşamasında çözelti içerisinde bulunan organiklerin yanarak kaplama yüzeyinden gaz halinde uzaklaşması sonucu olduğu düşünülmektedir. Şekil 6.1.(c) ve Şekil 6.1.(d)'de ise, çözelti içerisinde bulunan titanyumun oranının azalması ile kristalleşme başlamış ve yüzeyde oluşmaya başlayan çinko kristalleri gözlemlenmektedir. Şekil 6.1.(c) ve Şekil 6.1.(d) arasında ise yaşlandırma süresinin artması ile önemli ölçüde bir değişim gözlemlenmemiştir. Amorf yapının bozulması ve kristalleşmenin başlaması film yüzeyindeki pürüzlülüğün artmasına sebep olmuştur. Kristalleşme film yüzeyinde homojen bir şekilde

gerçekleşmiş olup, elde edilen filmlerde çatlaklar gözlemlenmemiştir. Yüksek homojenlik, yüzey alanı ve film yüzeyinde çatlakların olmaması, biyoalgılayıcı elemanın film yüzeyine bağlanmasını kolaylaştıracak ve prizma çiftleyici sistemi ile gerçekleştirilen ölçümlerinin hassasiyetini artıracaktır.



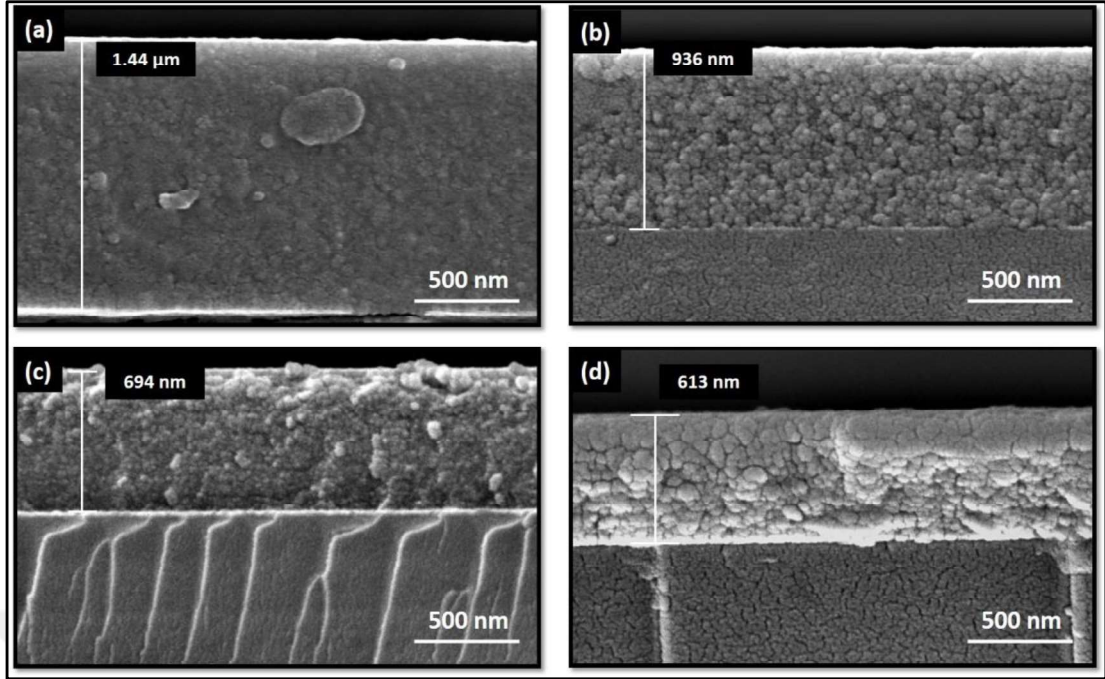


Şekil 6.1: ZnO:TiO₂ İnce Filmlerin SEM Yüzey Görüntüleri a) 1:1 Molar 7 gün yaşlandırma b) 1:0.2 Molar 7 gün yaşlandırma c) 1:0.1 Molar 7 gün yaşlandırma d) 1:0.1 Molar 14 gün yaşlandırma.



Şekil 6.1: Devam.

Şekil 6.2’de 550°C de ısıtılma tabi tutulmuş 10 kat kaplı ince filmlerin kesitten alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. Kesitten alınan SEM görüntülerinde cam üzerine hazırlanmış ZnO:TiO₂ kaplamaları net bir şekilde görülmektedir.



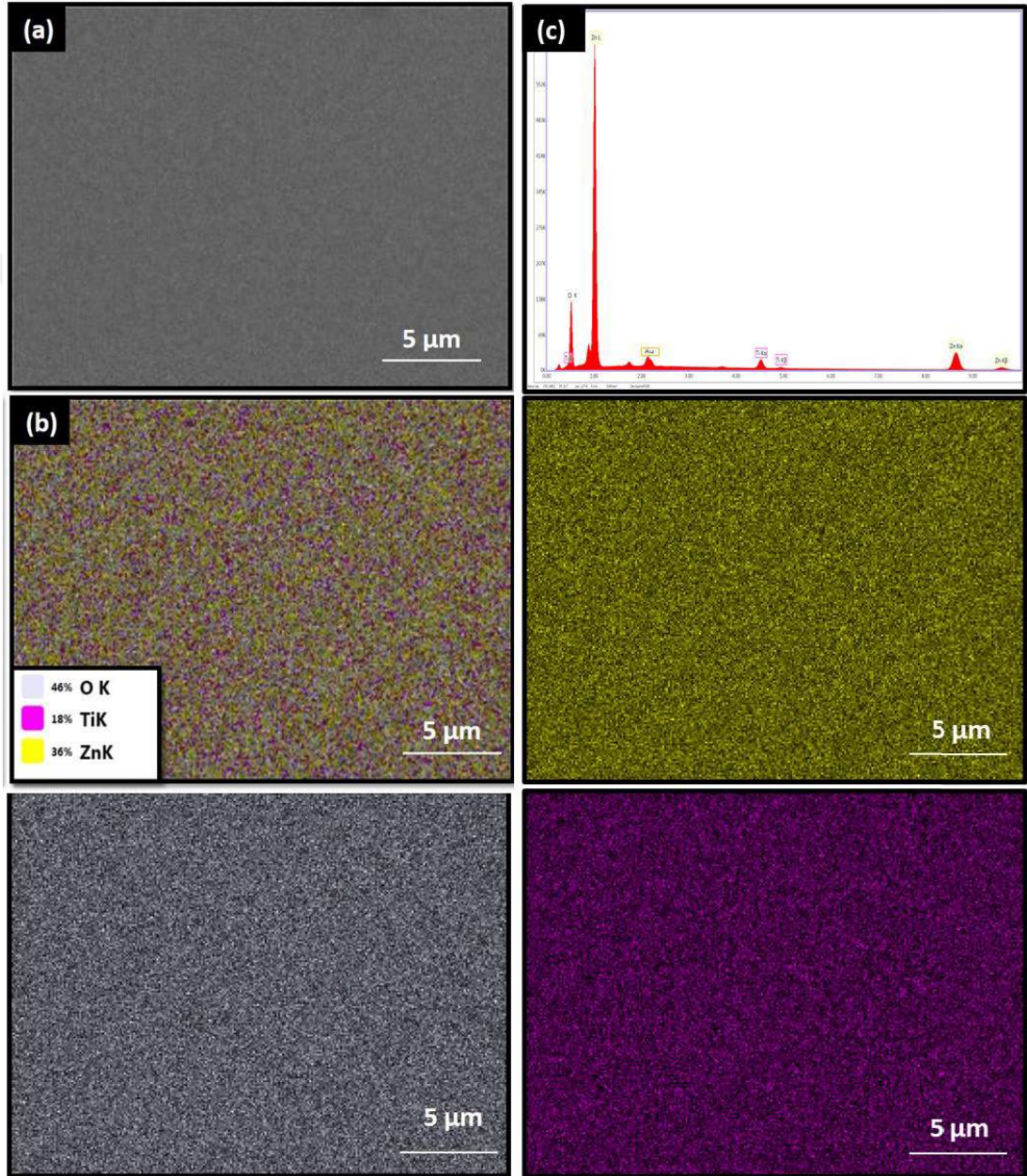
Şekil 6.2: ZnO:TiO₂ İnce filmlerin SEM kesit Görüntüleri a) 1:1 Molar 7 gün yaşlandırma b) 1:0.2 Molar 7 gün yaşlandırma c) 1:0.1 Molar 7 gün yaşlandırma d) 1:0.1 Molar 14 gün yaşlandırma.

Hazırlanan ince filmlerde kaplama kalınlığı, çözelti molaritesinin azalması ile doğrudan azaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan taramalı elektron mikroskobu ölçümleri sonrasında 10 kat kaplanmış filmler için elde edilen en kalın film kalınlığı 1.44 μm iken en ince film kalınlığı 613 nm olarak bulunmuştur. Üretilen ince filmlerde titanyum molar miktarının azalması ile kristalleşme oranı arttığı için film tane yapılarında büyüme gözlemlenmiştir.

6.1.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) Analizi

14 gün yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş 10 kat ZnO:TiO₂ ince film'in yüzey elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 6.3.(a)'da verilmiştir. Bu yüzey görüntüsü üzerindeki alandan yapılan kimyasal analiz haritalama görüntüsü ise Şekil 6.3.(b)'de görülmektedir. Yapılan kimyasal analiz sonucunda yüzeyde bulunan elementler farklı renkler ile gösterilmiştir. Elde edilen kimyasal haritalama görselinde sarı alanlar çinko, mor alanlar titanyumu gösterirken beyaz alanlar ise oksijeni göstermektedir. Prizma çiftleyici cihazı ile hesaplanan kırılma indisinin tekrarlanabilir bir şekilde ölçülmesi ve biyoalgılayıcı elemanın yüzeye homojen bir şekilde dağılabilmesi için, film yüzeyinde

titanyum ve çinkonun homojen bir şekilde dağılması önem taşımaktadır. Yapılan kimyasal analiz ve haritalama ölçümleri sonucunda, film yüzeyinde titanyum ve çinkonun homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Ölçümlerde çinkonun fazla titanyumun ise oran olarak az olmasının sebebi ise, hazırlanan çözeltinin 0.5/0.05 mol oranında Çinko/Titanyum olarak hazırlanmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.3: a) 14 gün yaşlandırılmış 1/0.1 molar oranlı ZnO:TiO₂ 10 kat ince film'in yüzey SEM görüntüsü, b) Elementel haritalama c) Kimyasal analiz grafiği.

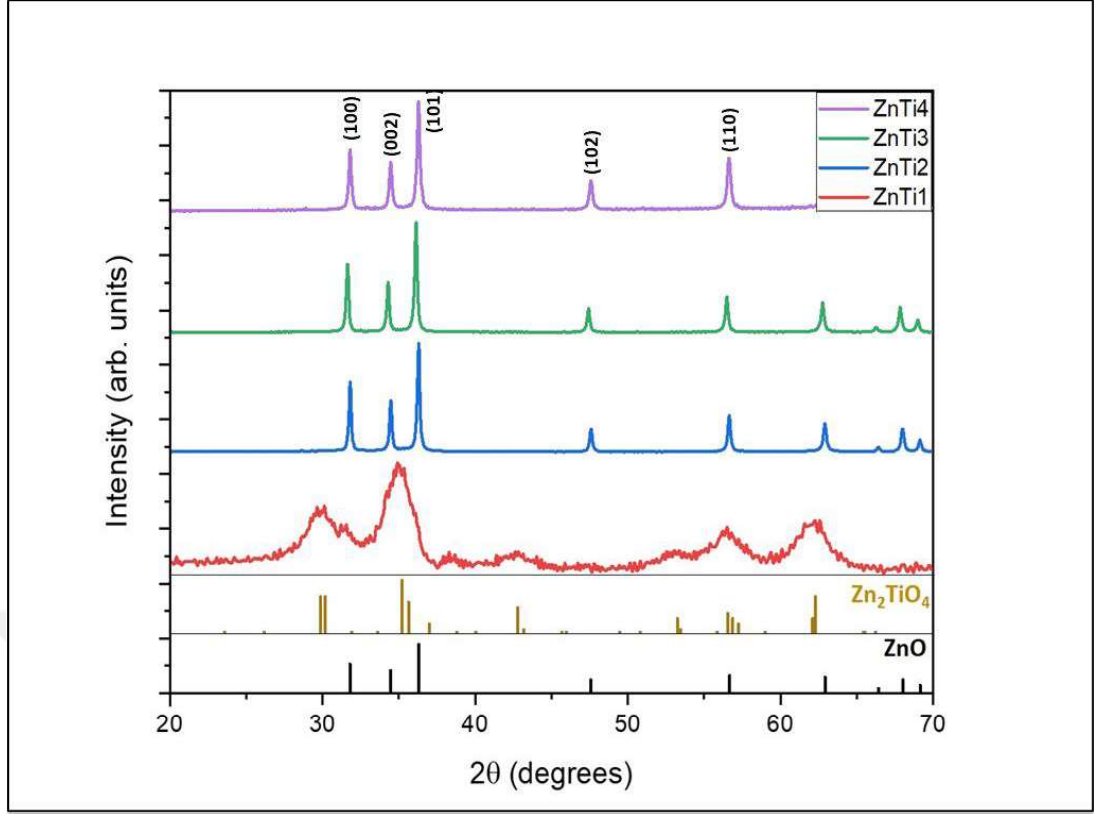
Tablo 6.1: Elementel analiz değerleri.

Element	% Ağırlık	% Atomsal
O	20.25	50.42
Ti	4.47	3.71
Zn	75.28	45.87

Şekil 6.3.(c) film yüzeyden alınan kimyasal analiz grafiği gösterilmektedir. Grafikte bulunan ekstra pikler, elektron mikroskobu görüntüsü ve EDS analizi yapılmadan önce ince film yüzeyinin iletkenliğini sağlamak için kaplanan altın elementinden kaynaklanmaktadır. Tablo 6.1' de ise yapılan kimyasal analiz sonucunda bulunan elementlerin yüzdesel olarak ağırlık ve atomsal miktarları belirtilmiştir. Yapılan analiz sonucunda yüzeyde sadece çinko (Zn), titanyum (Ti) ve oksijen (O) elementlerine rastlanmıştır.

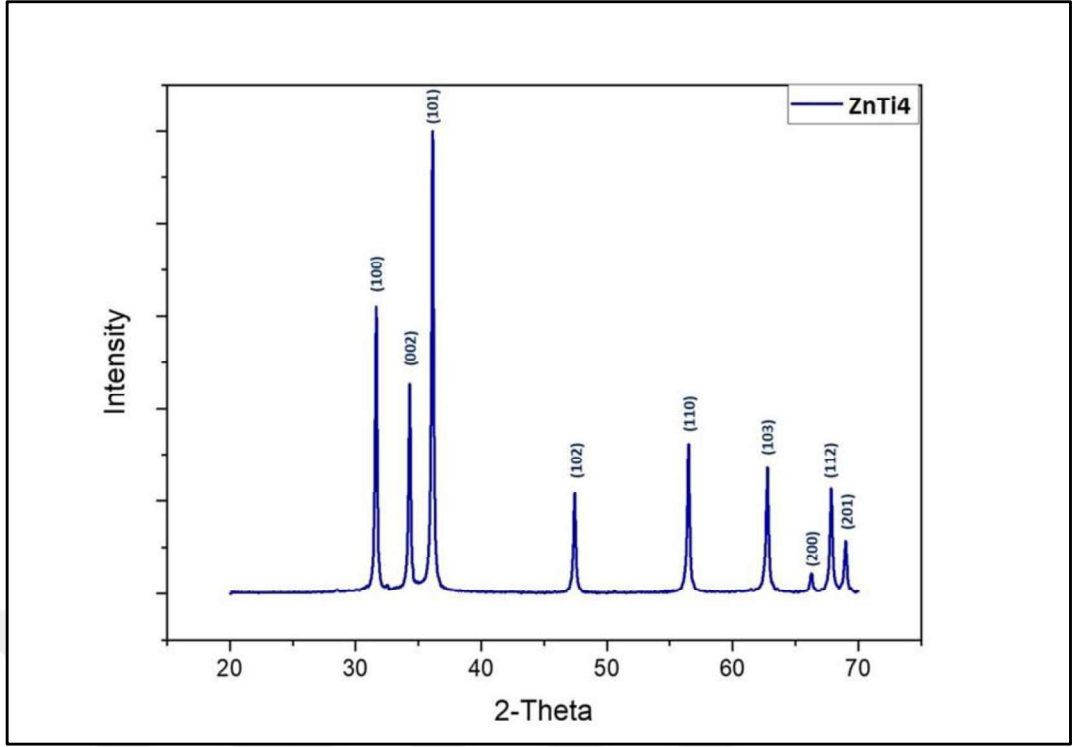
6.1.4. Üretilen Tozların ve Filmlerin XRD Analizleri

Sol-jel yöntemi ile farklı konsantrasyonda ve yaşlandırma sürelerinde üretilen ZnO:TiO₂ tozlarının faz analizi 1°/dakika hızıyla 2θ=20-70° aralığında taranmış ve Şekil 6.4'te gösterilmiştir. Grafik sonuçlarına bakıldığında 550°C'de sinterlenen ZnTi₂, ZnTi₃, ZnTi₄ tozları için Hexagonal Zincite (#36-1451) kristal yapısında ZnO fazının varlığı gözlemlenmiştir.



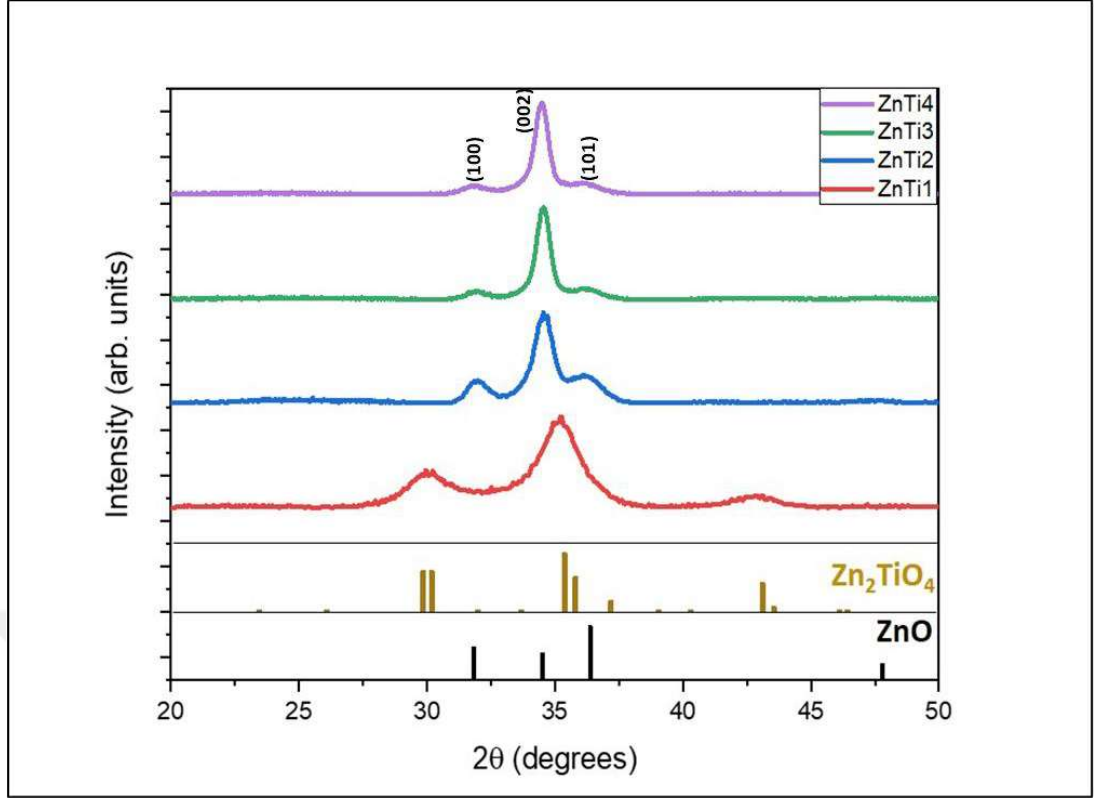
Şekil 6.4: 550°C'de ısıtım işlem gören tozların XRD sonuçları.

ZnTi1 numunesinde ise diğer numunelere farkla baskın olarak tetragonal kristal yapıya sahip (#18-1487) Zn_2TiO_4 gözlemlenirken, az miktarda ZnO fazının varlığı da gözlemlenmiştir. ZnTi1 faz grafiğinde keskin piklerin olmaması, elde edilen kristal yapının uygulanan sinterleme sıcaklığında tamamen kristalleşmediğinden ve bunun ise çözelti içerisinde artan titanyum miktarının kristalleşme sıcaklığını yükseltmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.5: ZnTi4 Numunesine ait toz XRD Sonucu.

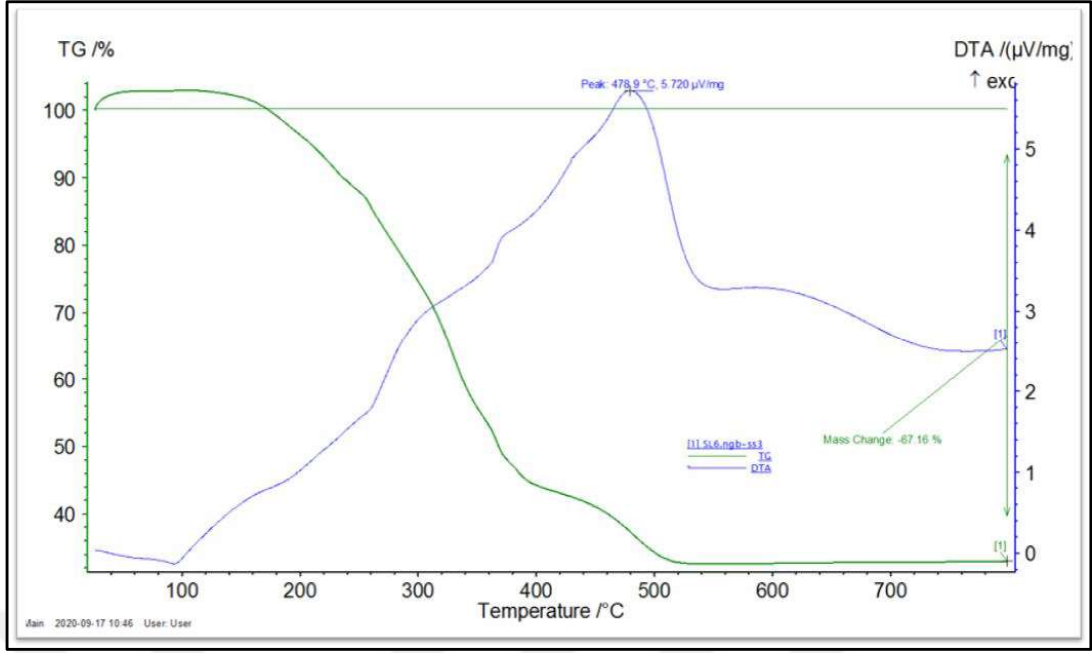
Şekil 6.6'da farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerin, cam altlık üzerine kaplandıktan sonra $2\theta=20-50^\circ$ aralığında $0,5^\circ/\text{dakika}$ hız ile alınmış XRD sonuçları verilmiştir. Hazırlanan ZnTi2, ZnTi3 ve ZnTi4 filmlerinde baskın olarak $2\theta\approx 34,4^\circ$ (002) düzleminde yönlenme olduğu ve titanyum miktarının azalması ile bu yönlenmenin arttığı gözlemlenmiştir. (002) düzlemindeki yönlenmeye yanı sıra (100) ve (101) düzlemlerinde de pikler gözlemlenmiştir. Hazırlanan filmlerin XRD sonuçlarında tüm piklerin görülmemesinin sebebinin (002) düzleminde gerçekleşen yönlenmeden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.6: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış filmlerin XRD sonuçları.

6.2. DTA-TGA Analizi

Şekil 6.7, atmosferik koşullar altında ZnTi4 numunesinin DTA / TGA eğrilerini göstermektedir. DTA (Differential thermal analysis) eğrisi, sıcaklığın yavaşça yükseltilmesi ile numunede gerçekleşen ekzotermik ve endotermik reaksiyonlarını göstermektedir. DTA eğrisine bakıldığında ekzotermik reaksiyonlar 100°C'de başlamış ve 478°C'ye kadar devam ederek zirveye ulaşmıştır. DTA eğrilerinde ekzotermik reaksiyonlar başlıca oksitlenme/yanma reaksiyonları olarak karşımıza çıkmaktadır. DTA eğrisi ile, çözelti içerisindeki organiklerin 100°C civarında yanmaya başladığını ve bu yanma işleminin 478°C'ye kadar devam ettiği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, kristalleşme reaksiyonları DTA eğrilerinde ekzotermik olarak karşımıza çıkmaktadır. XRD grafiklerinde de gözlemlendiği gibi, hazırlanan çözeltilerdeki çinkoya oranla titanyum miktarının artması, çinko oksidin kristalleşmesini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, normalde 400°C derece civarında meydana gelmesi gereken çinko oksit kristalleşmesi, 478°C ekzotermik zirve ye yakın olan yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiş olması ihtimal dahilindedir.



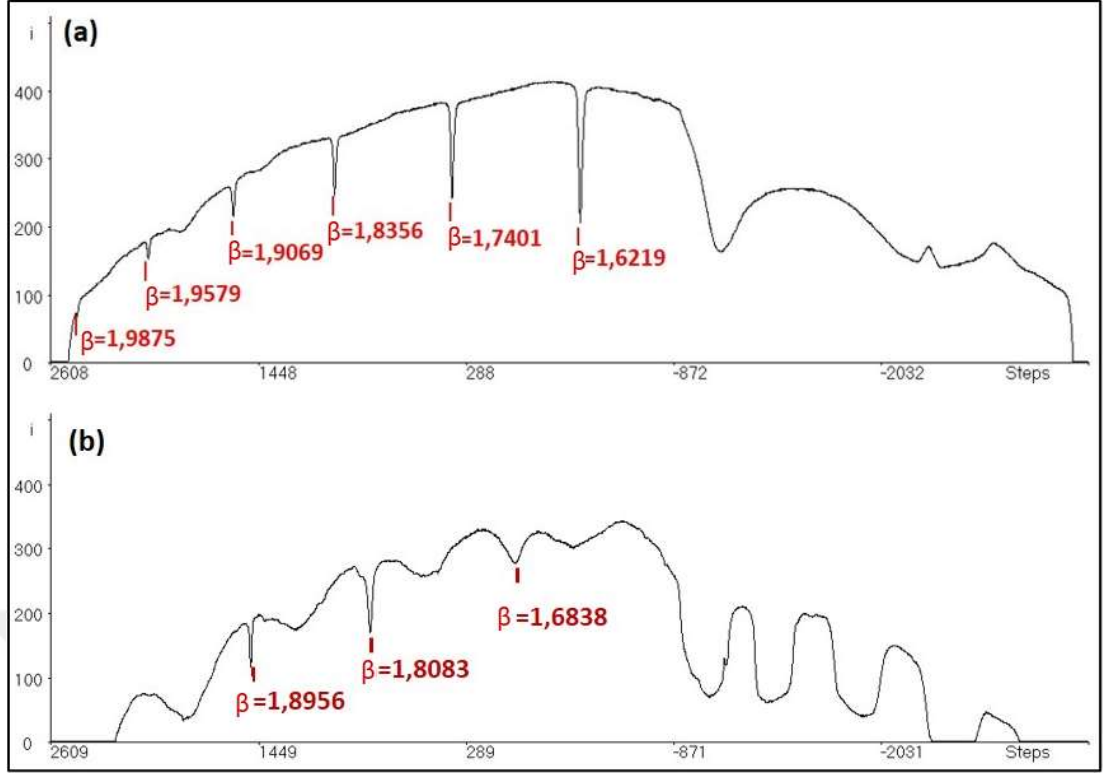
Şekil 6.7: ZnTi4 Numunesine ait DTA-TGA analizi.

TGA (Thermogravimetric analysis) ortamdaki sıcaklığın artması ile numune kütlesinde gerçekleşen değişimleri gösteren bir analizdir. TGA eğrisindeki ilk düşüş 140 °C civarında gerçekleşmiştir. Bu düşüşün başlıca nedeni numune içerisinde bulunan suyun buharlaşması ve çinko hidroksit'in çinko okside dönüşerek ortama su ve ısı açığa çıkarmasıdır. TGA eğrisi 520°C'ye kadar düşmeye devam etmiş ve 520°C den sonra bir dengeye ulaşmıştır. Numune kütlesindeki bu azalma, ortamda bulunan suyun uzaklaştırılması ve organiklerin yanmasından kaynaklanmaktadır. Reaksiyon sona erdiğinde, ortalama %67,16 oranında bir kütle kaybı meydana gelmiştir.

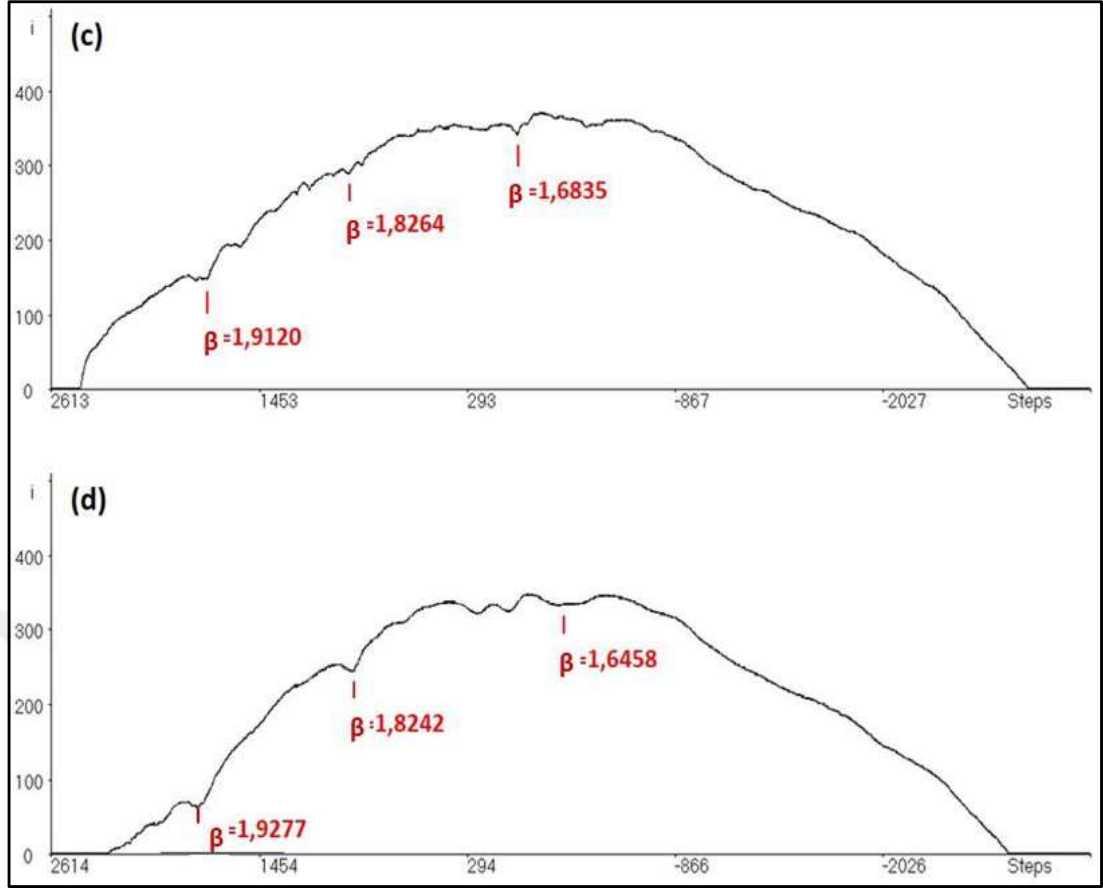
6.3 Kırılma indisi ölçümü ve Porozite hesapları

6.3.1 Prizma Çiftleyici Ölçümleri

Farklı derişimler ve yaşlanma sürelerinde hazırlanarak cam altlık üzerine kaplanmış ZnO:TiO₂ ince filmlerin kalınlık ve kırılma indisleri prizma çiftleyici cihazı ile ölçülmüş ve ölçüm sonrasında elde edilen eğriler şekil 6.8'de verilmiştir. Eğri üzerinde kırmızı çizgiler ile gösterilen noktalar ölçüm sonucunda elde edilen modların efektif indisleri göstermektedir.



Şekil 6.8: a) ZnTi1, b) ZnTi2, c) ZnTi3, d) ZnTi4 ince filmlerinin prizma çiftleyici eğrileri.



Şekil 6.8: Devam.

Tablo 6.2’de ise, prizma çiftleyici eğrilerinden alınan kırılma indisi, kalınlık ve standart sapma değerleri verilmiştir. Alınan ölçümlerde kırılma indisi ve kalınlık ölçümleri düşük standart sapmaya sahip olmasına dikkat edilmiş. Ve standart sapmanın düşük olarak ölçülebilmesi sayesinde, üretilen filmlerin homojen olarak üretildiği düşünülmektedir.

Tablo 6.2: Prizma çiftleyici ile hesaplanmış kırılma indisi ve kalınlık değerleri.

	Kırılma İndisi	Kırılma İndisi Standart Sapması	%SD	Kalınlık (μm)	Kalınlık Standart Sapması	%SD Kalınlık
(a) ZnTi1	1,9973	0,0000	0,00	1,4644	0,0040	0,27
(b) ZnTi2	1,9633	0,0003	0,01	1,0944	0,0025	0,23
(c) ZnTi3	1,9399	0,0002	0,01	0,8212	0,0038	0,47
(d) ZnTi4	1,9617	0,0001	0,00	0,7291	0,001	0,14

6.3.2 Porozite Hesaplamaları

Prizma çiftleyici sonuçlarından elde edilen kırılma indisleri, filmlerin teorik indisleri ile karşılaştırılarak yüzde oranda porozite hesabı yapılabilmesi için, elde edilen ince filmlerin teorik kırılma indisleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$n_{theory} = \frac{v_1 n_1 + v_2 n_2}{v_1 + v_2} \quad (6.1)$$

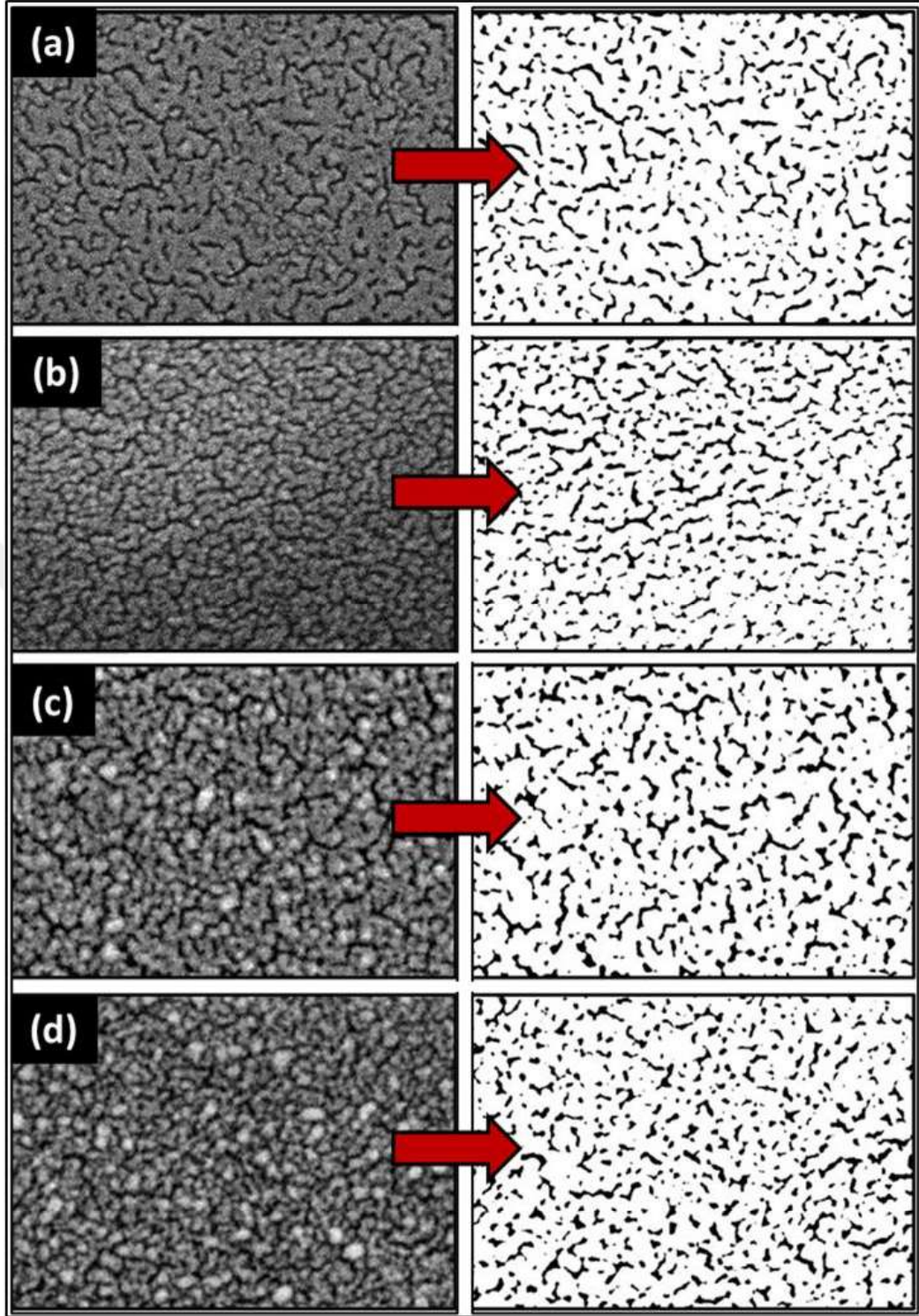
Kullanılan formül üzerinde Titanyum oksit için teorik kırılma indisi $n=2,4049$ olarak alınırken, amorf çinko oksit için $n=1,7818$ ve kristal çinko oksit için kırılma indisi $n=1,9989$ olarak kullanılmıştır [82]. İnce filmlerin hesaplanan teorik kırılma indisleri ve prizma çiftleyici cihazında ölçülen kırılma indisleri aşağıdaki formül üzerinde kullanılarak, filmlerdeki yüzde (%) porozite miktarları hesaplanmıştır [83].

$$\% \text{ Porozite} = \left(1 - \frac{(n^2 - 1)}{(n_{theory}^2 - 1)} \right) \times 100 \quad (6.2)$$

Şekil 6.9'de ise yüksek büyütmelemlerde alınan SEM yüzey görüntüleri ve bu yüzey görüntüleri üzerinden ImageJ yazılımı ile elde edilen porozite görselleri verilmiştir. ImageJ yazılımı ile elde edilen porozite miktarları prizma çiftleyici ile hesaplanan porozite miktarları ile karşılaştırılmış ve bu değerler tablo 6.3 de verilmiştir.

Tablo 6.3: ImageJ ve Prizma çiftleyici porozite değerleri.

	ZnTi1	ZnTi2	ZnTi3	ZnTi4
Prizma çiftleyici (% Porozite)	%11,6	%12,7	%12,13	%9,4
ImageJ (% Porozite)	%13,7	%14,8	%15,5	%15,4



Şekil 6.9 SEM yüzey görüntüleri ve bu görüntülere ait ImageJ porozite görüntüleri.
a) ZnTi1 b) ZnTi2 c) ZnTi3 d) ZnTi4.

7. SONUÇLAR

Farklı konsantrasyonlarda ve yaşlandırma sürelerinde hazırlanan ZnO:TiO₂ öncül çözeltileri, cam altlık üzerine sol jel daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanmış ve kaplanan filmler 550°C sıcaklıkta tavlansmıştır.

- Elde edilen filmlerin SEM sonuçlarında, titanyum miktarının çözelti içerisinde azalması ile film yüzeyinde çinko kristallerinin oluşmaya başlaması ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Kesit SEM görüntülerinde ise, çözelti miktarındaki azalma ile film kalınlığının 1.44µm den 0.61µm ye kadar düştüğü gözlemlenmiştir.
- İnce film XRD sonuçlarına göre, ZnTi₂, ZnTi₃ ve ZnTi₄ numunelerinde Hexagonal zincite fazı gözlemlenmiştir. Toz XRD ölçümlerden farklı olarak İnce filmlerde, çinko oksit çok daha yüksek bir oranda (002) düzleminde yönlenmeye sahip olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda, Çözelti içerisinde titanyum miktarının artması ile ince film yapılarında kristalleşmenin zorlaştığı gözlemlenmiştir.
- Üretilen ince filmlerin kırılma indisleri ve kalınlıkları prizma çiftleyici cihazı ile yüksek hassasiyette ve düşük standart sapma ile ölçülmüştür. Elde edilen kalınlık verileri SEM sonuçları ile karşılaştırılmış ve iki sonuçta birbirini destekler niteliktedir. İnce filmlerin teorik kırılma indisleri formül üzerinden hesaplanmış ve teorik kırılma indisleri, prizma çiftleyici sonucu ile elde edilen kırılma indisleri ile karşılaştırılarak ince filmler için ortalama bir porozite hesabı yapılmıştır.
- SEM görüntüleri üzerinden ImageJ yazılımı ile porozite hesabı yapılmış ve yapılan hesap sonucunda film içerisindeki titanyum miktarının azalması ile ince film yüzeylerindeki porozitenin arttığı saptanmıştır. Prizma çiftleyici cihazı ile hesaplanan porozite miktarları ImageJ yazılımı üzerinden hesaplanan porozite miktarlarından düşük çıkmıştır. Bunun sebebinin film yüzeyinde, film içerisine kıyasla gaz çıkışından kaynaklı daha fazla gözenek oluşumu olduğu düşünülmektedir.

- Film yüzeyinden alınan EDS analizinde, kaplama yüzeyinde Zn, Ti ve O atomlarına rastlanmış ve film içinde homojen bir dağılım olduğu gözlemlenmiştir.
- Elde edilen filmler için, prizma çiftleyici cihazı ile düşük standart sapmalarda ölçüm alınabildiği gösterilmiştir. İleriki çalışmalarda, üretilen filmlerin biyosensör uygulamaları için potansiyel alttaşlar olabileceği ve prizma çiftleyicinin dönüştürücü olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Arora N., (2013), "Recent Advances in Biosensors Technology: A Review" *Octa. J. Biosci.*, 1 (2), 147-150.
- [2] Thevenot D.R., Toth K., Durst R.A., Wilson G.S., (1999), "Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification" *Pure Appl Chem.*, 71(12), 2333–2348.
- [3] Bhalla N., Jolly P., Formisano N., Estrela P., (2016), "Introduction to biosensors", *Essays In Biochemistry*, 60(1), 1–8.
- [4] Singh R. P., Choi J.W., (2009), "Biosensors development based on potential target of conducting polymers", *Sensors & Transducers Journal*, 104 (5), 1-18.
- [5] Urban G. A., (2009), "Biosensors & Bioelectronics", *Meas.Sci.Technol.*, 20 (1) 1-18.
- [6] Faridbod F., Ganjali M.R., Larijani B., Norouzi P., Hosseini M., (2014), "Biosensors in Endocrinology- Review Article", *Iranian J Publ Health*, 43 (1), 94-104.
- [7] Thevenot D.R., Toth K., Durst R.A., Wilson G.S., (2001), "Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification", *Analytical Letters*, 34(5), 635–659.
- [8] Rothenberg G. (2008). "Catalysis, Concepts and Green Applications", Wiley-VCH.
- [9] Preda G., Bizerea O., Vlad-Oros B. (2011), "Sol-gel technology in enzymatic electrochemical biosensors for clinical analysis" *Biosensors for Health, Environment and Biosecurity*.
- [10] Özüm Ö., (2019), "Enzim Temelli Amperometrik Laktat Biyosensörü Üretimi ve Tayin Sınırının Belirlenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi.
- [11] Biosensors Young H. Lee, Raj M., (2005), "Biosensors", *Sensor Technology Handbook*.
- [12] Thakur M. S., Ragavan K. V., (2012), "Biosensors in food processing" *Journal of Food Science and Technology*, 50 (4), 625–641.
- [13] Özoğlu Ö., Ünal M. A., Güneş Altuntaş E., (2017), "Biyosensörler : gıda ve sağlık alanında laktat biyosensörleri", *Türk Yaşam Bilimleri Dergisi*, 2 (2), 180–193.
- [14] Méndez S.S., Domínguez R.O., Martínez A.M. J., (2012), "Development of acid phosphatase based amperometric biosensors for the inhibitive determination of As(V)", *Talanta*, 93, 301–306.
- [15] Sołoducho J. (2013), "Electrochemical Nanosized Biosensors: Perspectives and Future of Biocatalysts", *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, S7.

- [16] Corcuera J.I.R.D., Cavalieri R.P., (2003), "Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering", 1th Edition, CRC Press.
- [17] Koyun A., Ahlatcolu E., Koca Y., (2012), "A Roadmap of Biomedical Engineers and Milestones", InTech.
- [18] Arora P., Sindhu A., Dilbaghi N., Chaudhury A., (2011), "Biosensors as Innovative tools for the detection of food borne pathogens", *Biosensors and Bioelectronics* 28 (1), 1–12.
- [19] Zu H., Wu H., Wang Q.M., (2016), "High-temperature piezoelectric crystals for acoustic wave sensor applications", *IEEE*, 63 (3), 486–505.
- [20] Hagood N.W., Von Flotow A.F., (1991), "Damping of structural vibrations with piezoelectric materials and passive electrical networks", *J. Sound Vib.*, 146 (2), 243–268.
- [21] Hees J., Heidrich N., Pletschen W., Sah R.E., Wolfer M., Williams O.A., Lebedev V., Nebel C.E., Ambacher O., (2012), "Piezoelectric actuated micro-resonators based on the growth of diamond on aluminum nitride thin films", *Nanotechnology*, 24 (2), 025601.
- [22] Meyers F.N., Loh K.J., Dodds J.S., Baltazar A., (2013), "Active sensing and damage detection using piezoelectric zinc oxide-based nanocomposites", *Nanotechnology*, 24 (18), 185501.
- [23] Ferreira P., Hou R.Z., Wu, A., Willinger M.G., Vilarinho P.M., Mosa J., Laberty-Robert C., Boissiere C., Grosso D., Sanchez C., (2012), "Nanoporous piezo- and ferroelectric thin films", *Langmuir*, 28 (5), 2944–2949.
- [24] Mehrotra P., (2016), "Biosensors and their applications – A review", *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 6 (2), 153–159.
- [25] Bunde R.L., Jarvi E. J., Rosentreter J. J., (1998), "Piezoelectric quartz crystal biosensors", *Talanta*, 46 (6), 1223–1236.
- [26] Danielsson B., Mosbach K., (1986), "Biosensors: Fundamentals and Applications", Oxford University Press.
- [27] Spink C., Wadso I., (1976), "Calorimetry as an analytical tool in biochemistry and biology", *Meth. Biochem. Anal.*, 23, 1–159.
- [28] Ramanathan K., & Danielsson B. (2001), "Principles and applications of thermal biosensors", *Biosensors and Bioelectronics*, 16(6), 417–423.
- [29] Chen, C., Wang J., (2020), "Optical Biosensors: an exhaustive and comprehensive review", *The Analyst*.
- [30] Singh P. (2017), "Surface Plasmon Resonance: A Boon for Viral Diagnostics", *Reference Module in Life Sciences*.
- [31] Akdoğan E., Mutlu M., (2011), "Basic principles of optical biosensors in food engineering", CRC press.
- [32] Bhunia A.K., (2008), "Biosensors and bio-based methods for the separation and detection of foodborne pathogens", *Adv. Food. Nutr. Res.*, 54(1), 44.

- [33] Linnea N. B., (2007), "Folate Binding Protein in Bovine Milk Occurrence and Properties Studied with Surface Plasmon Resonance", Doktora Tezi, Swedish University of Agricultural Sciences.
- [34] Narsaiah K., Jha S. N., Bhardwaj R., Sharma R., Kumar R., (2011), "Optical biosensors for food quality and safety assurance—a review" *Journal of Food Science and Technology*, 49(4), 383–406.
- [35] Biran I, Walt D.R, (2004), "Optrode- Based Fiber Optic Biosensors (Bio-Optrode)", Elsevier.
- [36] Eggins B.R, (2004), "Chemical Sensors and Biosensors", Wiley.
- [37] Marazuela M.D., Moreno Bondi M.C., (2002), "Fiber Optic Biosensors-an Overview" *Anal. Bioanal. Chem.*, 372 (5-6), 664-682.
- [38] Safa K., Peter C., (2017), "Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials", Springer.
- [39] Maissel L. I., Clang R., (1970), "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill.
- [40] Vossen J. L., Kern W., (1978), "Thin Film Processes", Academic Press.
- [41] Krishna S., (2002), "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques", Elsevier.
- [42] Adams A.C., (1983), "VLSI Technology", McGraw-Hill.
- [43] Philip O.O., Abegunde O.O., Akinlabi E.T., Akinlabi S., Ude A.U., (2019), "Overview of thin film deposition techniques", 6 (2), 174-199.
- [44] Kelly P., Arnell R., (2000), "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications" *Vacuum*, 56 (3), 159–172.
- [45] Kelly P., Arnell R., Ahmed W., (1993), "Some recent applications of materials deposited by unbalanced magnetron sputtering" *Surf. Eng.*, 9 (4), 287–292.
- [46] Valiulis A.V., (2007), "Liquid phase deposition methods monitoring techniques influence for solid substrates and thin metal oxide films properties", *Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering*, 24(1).
- [47] Deki S., Aoi Y. (1998), "Synthesis of metal oxide thin films by liquid-phase deposition method" *Journal of Materials Research*, 13 (4), 883–890.
- [48] Zhong Xu, Xiong F.F., (2017), "Plasma Surface Metallurgy: With Double Glow Discharge Technology", Springer.
- [49] Oura K., Lifshits V.G., Saranin A., Zotov A.V., Katayama M., (2007) "Surface science Growth of Thin Films", Springer.
- [50] John A. V., (2000), "Introduction to Surface and Thin Film Processes", Cambridge University Press.

- [51] Venkat S.K.C, (2017), "Synthesis of strongly correlated oxides and investigation of their electrical and optical properties", Doktora Tezi, Luxembourg Institute of Science and technology.
- [52] Grätzel M., (2001), "Photoelectrochemical cells" *Nature*, 414 (6861), 338–344.
- [53] Konstantinou I. K., Albanis T. A., (2004), "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations", *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (1), 1–14.
- [54] Ni, M., Leung M. K. H., Leung D. Y. C., Sumathy K., (2007), "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 11 (3), 401-425.
- [55] Liu P., Lee S.H., Tracy C.W., Yan Y., Turner J.A., (2002), "Preparation and lithium insertion properties of mesoporous vanadium oxide", *Advanced Materials*, 14 (1), 27-30.
- [56] Mamak M., Coombs N., Ozin G., (2000), "Mesoporous yttria–zirconia and metal–yttria–zirconia solid solutions for fuel cells", *Advanced Materials.*, 12 (3), 198-202.
- [57] Mamak M., Coombs N., Ozin G., (2000), "Self-assembling solid oxide fuel cell materials: Mesoporous yttria-zirconia and metal-yttria-zirconia solid solutions" *Journal of the American Chemical Society*, 122 (37), 8932-8939.
- [58] Frindell K.L., Bartl M.H., Popitsch A., Stucky G.D., (2002), "Sensitized luminescence of trivalent europium by three-dimensionally arranged anatase nanocrystals in mesostructured titania thin films" *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (6), 959-962.
- [59] Grätzel M., (1999), "Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4 (4), 314-321.
- [60] Hu Y., Tsai H.-L., Huang C.L., (2003), "Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles", *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (5), 691–696.
- [61] Bai J., Zhou B., (2014), "Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications", *Chemical Reviews*, 114 (19), 10131–10176.
- [62] Moellmann J., Ehrlich S., Tonner R., Grimme S., (2012), "A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications", *Journal of Physics Condensed Matter*, 24 (42), 424206.
- [63] Scarpelli F., Mastropietro T. F., Poerio T., Godbert N., (2018), "Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art", Intechopen.
- [64] Look D. C., (2001), "Recent advances in ZnO materials and devices", *Materials Science and Engineering: B*, 80 (1-3), 383–387.
- [65] Triboulet R., Perrière J., (2003), "Epitaxial growth of ZnO films", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 47 (2-3), 65–138.

- [66] Kim Y.S., Tai W.-P., Shu S.-J., (2005)., "Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process", *Thin Solid Films*, 491 (1-2), 153–160.
- [67] Krishnamoorthy S., Iliadis A. A., (2008)., "Properties of high sensitivity ZnO surface acoustic wave sensors on SiO₂/(100) Si substrates" *Solid-State Electronics*, 52 (11), 1710–1716.
- [68] Mohamad N. N., Nur S.R., Razak K.A., (2017), "Metal Oxide Nanostructure-modified Electrode for Glucose Biosensor", *Advanced Materials and their Applications: Micro to nano scale*, One central press.
- [69] Arya S.K., Saha S., Ramirez V.J.E., Gupta V., Bhansali S., Singh, S.P., (2012)., "Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review" *Analytica Chimica Acta*, 737, 1–21.
- [70] Ahmet Y.O., Zehra B.B., Muhammed H.A., (2007), "Microstructure and optical properties of nanocrystalline ZnO and ZnO:(Li or Al) thin films" *Applied Surface Science*, 253 (10), 4593-4598.
- [71] Martin P. M., Good M. S., Johnston J. W., Posakony G. J., Bond L. J., Crawford S. L. (2000), "Piezoelectric films for 100-MHz ultrasonic transducers", *Thin Solid Films*, 379 (1-2), 253–258
- [72] Pauporté T., Lincot D., (2000), "Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide", *Electrochimica Acta*, 45 (20), 3345–3353.
- [73] Esposito S. (2019), "Traditional Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts", *Materials*, 12 (4), 668.
- [74] Levy D., Zayat M., (2015), "The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications", Wiley-VCH: Weinheim.
- [75] Brinker C.J.; Scherer, G., (1990), "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", 1st Edition, Academic Press Inc.
- [76] Ye C.Q., (2018), "Sol-Gel Processes of Functional Powders and Films. Chemical Reactions in Inorganic Chemistry", IntechOpen.
- [77] Livage J., Henry M., Sanchez C., (1988), "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (4), 259-341.
- [78] Znaidi L., (2010), "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review", *Materials Science and Engineering*, 174 (1-3), 18-30.
- [79] Brinker C. J., Scherer G. W., (2013), "Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic press.
- [80] Huang Y., Zheng H., Ball I., Luo Z., (2001), "Advances in sol-gel technology", *Ceramic Industry*, 151 (13), 17-20.
- [81] Web 1, (2021), <https://www.metricon.com/model-2010-m-overview>, (Erişim Tarihi 14.05.2021).
- [82] Web 2, (2021), <https://refractiveindex.info/>, (Erişim Tarihi 14.05.2021).

- [83] Mechiakh R., Bensaha R., (2006), "Analysis of Optical and Structural Properties of Sol-Gel TiO₂ Thin Films", M. J. Condensed Mater, 7 (1), 54-57.

