Kolay Temizlenebilen Kaplamaların Sol-Jel
Tekniği ile Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Etkinliklerinin Belirlenmesi

Ayşe BAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Aralık 2022

Preparation of of Easy to Clean Coatings by Sol-Gel Technique, Determination of their Characterization and Efficiency

Ayşe BAŞ

MASTER OF SCİENCE THESİS

Department of Chemical Engineering

December 2022

Kolay Temizlenebilen Kaplamaların Sol-Jel Tekniği ile Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Etkinliklerinin Belirlenmesi

Ayşe Baş

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Alime Çıtak

Aralık 2022

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Alime ÇITAK danışmanlığında hazırlamış olduğum "Kolay Temizlenebilen Kaplamaların Sol-Jel Tekniği ile Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Etkinliklerinin Belirlenmesi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimizi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 16/12/2022

Ayşe Baş
İmza

ÖZET

Cam yüzeyler için çeşitli formülasyonlarda, kolay temizlenebilen etkiye sahip olan çok fonksiyonlu kaplamalar araştırmacılar son yıllarda konu üzerinde araştırmalarını yoğunlaşmışlardır. Kolay temizlenebilen bir kaplama elde edebilmek için, bir yüzeyde hidrofobiklik (su sevmeme) ve oleofobiklik (yağ sevmeme) özelliklerinin aynı anda sağlanabilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, cam alttaşların kolay temizlenebilme özelliğinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Başlatıcı olarak Titanyum (IV) isopropoksit (TTIP), Titanyum (IV) n-bütoksit ve Çinko Nitrat-6-hidrat kristali kullanılarak sol-jel yöntemi ile farklı katmanlarda ve belirlenen ara sıcaklıklarda saf TiO_2, saf ZnO, TiO2/ZnO ve ZnO/TiO2 ince filmleri hazırlandı. Cam alttaşlar Yorglass Cam San. ve Tic. A.Ş.'den 25x 25 mm boyutlarında tempersiz ve serigrafisiz olarak tedarik edildi. Cam alttaş üzerine kaplanan ince filmler döndürerek kaplama yöntemi ile yapıldı. 4, 5 ve 6 kat saf TiO_2, 3 ve 4 kat saf ZnO, 5 kat TiO_2 üzerine 4, 5 ve 6 kat ZnO ve 3 ile 4 kat ZnO üzerine 4, 5 ve 6 kat TiO_2 ince film kaplamaları oluşturuldu. Bu çalışma şartlarıyla; farklı katman sayıları (4, 5 ve 6 kat) farklı ara kurutma sıcaklıkları (100, 150 ve 250 ^oC), farklı tavlama sıcaklıkları (450, 500 ve 550 ^oC) ve titanyum kaynağı olarak TTIP ve n-bütoksit varlığında döndürerek kaplama yöntemi ile saf TiO_2, saf ZnO ZnO/TiO2 ve TiO2/ZnO ince filmleri oluşturuldu.

Cam alttaşlar üzerine kaplanan ince filmlerin karakterizasyonu SEM, FTIR ve XRD analizi, temas açısı (damlatma açısı), yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılarak incelendi. İnce film kaplamaları hidrofobik performansa göre değerlendirildiğinde en iyi numune temas açısı 78,6^o, yüzey enerjisi 37,02 mN/m ve 505 nm ile ZnO/TiO2-6K numunesidir. İnce filmlere ait karakterizasyon sonuçları incelendiğinde filmlerin yapısal, yüzeysel özelliklerinin ara kurutma sıcaklığına, doplamaya ve katman sayısına bağlı olarak değiştiği gözlemlendi.

Anahtar Kelime(ler): Kolay temizlenebilme özelliği, Sol-jel döndürerek kaplama, İnce film kaplamalar, Hidrofobik, Titanyum Dioksit, Çinko Oksit.

SUMMARY

Multifunctional coatings with easy-to-clean effect in various formulations for glass surfaces, researchers have focused their research on the subject in recent years. In order to obtain an easy-to-clean coating, hydrophobicity (water dislike) and oleophobic (oil dislike) properties must be provided simultaneously on a surface.

In this study, it is aimed to improve the easy cleaning feature of glass substrates. Using Titanium (IV) isopropoxide (TTIP), Titanium (IV) n-butoxide and Zinc Nitrate-6-hydrate crystal as initiator, pure TiO_2, pure ZnO, TiO2/ZnO and ZnO/TiO2 thin films were prepared. Glass substrates Yorglass Cam San. ve Tic. A.Ş. in dimensions of 25x25 mm, without tempering and without serigraphy. Thin films coated on the glass substrate were made by rotating coating method. Thin film coatings of 4, 5 and 6 layers of pure TiO_2, 3 and 4 layers of pure ZnO, 4, 5 and 6 layers of ZnO on 5 layers of TiO_2 and 4, 5 and 6 layers of TiO_2 on 3 and 4 layers of ZnO were formed. With these working conditions; pure by spin coating method with different number of layers (4, 5 and 6 layers), different intermediate drying temperatures (100, 150 and 250 ^oC), different annealing temperatures (450, 500 and 550 ^oC) and in the presence of TTIP and n-butoxide as titanium source. Thin films of TiO_2, pure ZnO ZnO/TiO2 and TiO2/ZnO were formed.

The characterization of thin films coated on glass substrates was investigated by SEM, FT-IR and XRD analysis, contact angle, surface energy and surface roughness measurements. When thin film coatings are evaluated according to hydrophobic performance, the best sample is ZnO/TiO2-6K with a contact angle of 78.6^o, surface energy of 37.02 mN/m and 505 nm. When the characterization results of the thin films were examined, it was observed that the structural and surface properties of the films changed depending on the intermediate drying temperature, doping and the number of layers.

Keyword(s): Easy to clean, Sol-gel spin coating, Thin film coating, Hydrophobic, Titanium Dioxide, Zinc Oxide.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET v
SUMMARY vi
İÇİNDEKİLER vii
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. TEORİK BİLGİLER 3
2.1. Titanyum Dioksit ve Çinko Oksit 3
2.2. Kaplama Yöntemleri 7
2.1.1. Kuru metot 8
2.1.2. Sol-jel metodu 11
2.1.2.1. Sol-jel ile yüzey kaplama 14
2.1.2.2. Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları 18
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI 19
4. MATERYAL VE YÖNTEM 25
4.1. Kullanılan Materyaller 25
4.1.1. Kimyasallar 25
4.1.2. Cihazlar 25
4.1. Sollerin Hazırlanması 26
4.2. İnce Filmlerin Hazınlanması 26
4.3. İnce Filmlerin Karakterizasyonu 28
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 30
5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 30
5.2. Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) 41
5.3. Fourier Transform Kızılötesi Spektrofotometresi (FT-IR) 56
5.4. X-ışını Difraktometresi (XRD) 67
5.5. Temas Açısı Ölçümü ve Yüzey Enerjisi 72
5.6. Yüzey Pürüzlülük 75
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 80
KAYNAKLAR DİZİNİ 83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Anataz (a), rutil (b) ve brukit (c) fazında TiO_2 kristallerinin yapıları 5

2.2. TiO_2'in faz yapıları ve bileşimlerinin sıcaklıkla değişim 6

2.3. İnce film biriktirme yöntemleri 7

2.4. Kimyasal buhar biriktirme işlemi sırasında gerçekleşen basamakların şematik gösterimi 8

2.5. Katodik ark PVD sistemi 9

2.6. DVD sisteminin şematik gösterimi 10

2.7. Sol-jel yönteminin farklı aşamaları ve yolları 12

2.8. Sol-jel yöntemi ile parçacık üretim aşamalarının şekilsel gösterimi 13

2.9. Jelleşme mekanizması 15

2.10. Sol-jel prosesinde kullanılan katalizörler 16

2.11. Spin kaplama proses adımları 17

2.12. Daldırma kaplama işleminin aşamaları 17

4.1. Sollerin oluşturulması aşamasındaki görünüşleri a) Hidrolizden önce TiO_2 solü, b) Hidrolizden sonra TiO_2 solü, c) Hidrolizden önce ZnO solü, d) Hidrolizden sonra ZnO solü 27

4.2. Döndürerek kaplama yöntemiyle ince film kaplamanın akış diyagramı 28

5.1. SEM analizi öncesi numunelere iletkenlik kazandırılma aşaması a) Au kaplanmamış numune b) Au kaplama işlemi c) Au kaplı numune 30

5.2. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 100 ^oC: Tavlama sıcaklığı 450 ^oC) a) TiO2-4K, 150x b) TiO2-4K, 1.00kx c) TiO2-5K, 150x d) TiO2-5K, 1.00kx e) TiO2-6K, 150x 32

5.3. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ^oC: Tavlama sıcaklığı 450 ^oC) a) TiO2-4K, 150x b) TiO2-4K, 1.00kx c) TiO2-5K, 150x d) TiO2-5K, 1.00kx e) TiO2-6K, 150x 33

5.4. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 100 ^oC: Tavlama sıcaklığı 500 ^oC) a) TiO2-4K, 150x b) TiO2-4K, 1.00kx c) TiO2-5K, 150x d) TiO2-6K, 150x e) TiO2-6K, 1.00kx 34

5.5. Titanyum isopropoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 100 ^oC: Tavlama sıcaklığı 550 ^oC) a) TiO2-4K, 150x b) TiO2-4K, 1.00kx c) TiO2-5K, 150x d) TiO2-5K, 1.00kx 35

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.6. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (1.50k ve 2.50k büyütme: Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K, 1.50k b) ZnO/TiO2-4K, 2.50k c) ZnO/TiO2-5K, 1.50k d) ZnO/TiO2-5K, 2.50k e) ZnO/TiO2-6K, 1.50k f) ZnO/TiO2-6K, 2.50k 35

5.7. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K, 150x b) ZnO/TiO2-4K, 1.00kx c) ZnO/TiO2-5K, 150x d) ZnO/TiO2-5K, 1.00kx e) ZnO/TiO2-6K, 150x f) ZnO/TiO2-6K, 1.00kx 36

5.8. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 250 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K, 150x b) ZnO/TiO2-4K, 1.00kx c) ZnO/TiO2-5K, 150x d) ZnO/TiO2-5K, 1.00kx e) ZnO/TiO2-6K, 150x f) ZnO/TiO2-6K, 1.00kx 37

5.9. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 2.00kx büyütme: Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) ZnO/TiO2-4K, 150x b) ZnO/TiO2-4K, 1.00kx c) ZnO/TiO2-5K, 150x d) ZnO/TiO2-5K, 1.00kx e) ZnO/TiO2-6K, 150x f) ZnO/TiO2-6K, 1.00kx 38

5.10. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) ZnO/TiO2-5K, 150x b) ZnO/TiO2-5K, 1.00kx 38

5.11. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2/ZnO-4K*, 150x b) TiO2/ZnO-4K*, 1.00kx c) TiO2/ZnO-5K*, 150x d) TiO2/ZnO-5K*, 1.00kx e) TiO2/ZnO-6K*, 150x f) TiO2/ZnO-6K*, 1.00kx 39

5.12. Titanyum isopropoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunesinin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) ZnO/TiO2-5K, 150x b) ZnO/TiO2-5K, 1.00kx 39

5.13. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2/ZnO-4K**, 150x b) TiO2/ZnO-4K**, 1.00kx c) TiO2/ZnO-5K**, 150x d) TiO2/ZnO-5K**,1.00kx e) TiO2/ZnO-6K**, 150x f) TiO2/ZnO-6K**, 1.00kx 40

5.14. ZnO ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) ZnO-3K, 150x a) ZnO-3K, 1.00kx a) ZnO-4K, 150x a) ZnO-4K, 1.00kx 41

5.15. TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 42

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.16. TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 42

5.17. TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 43

5.18. TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 43

5.19. TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 44

5.20. TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 44

5.21. TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 44

5.22. TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 45

5.23. TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 45

5.24. TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 550 ºC) 45

5.25. TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 550 ºC) 46

5.26. ZnO/TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 46

5.27. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 47

5.28. ZnO/TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 47

5.29. ZnO/TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 47

5.30. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 48

5.31. ZnO/TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 48

5.32. ZnO/TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 250 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 49

5.33. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 250 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 49

5.34. ZnO/TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 250 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) 50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.35. ZnO/TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 50

5.36. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 51

5.37. ZnO/TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 51

5.38. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 51

5.39. TiO2/ZnO-4K* ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 52

5.40. TiO2/ZnO-5K* ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 52

5.41. TiO2/ZnO-6K* ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 53

5.42. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 53

5.43. TiO2/ZnO-4K** ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 54

5.44. TiO2/ZnO-5K** ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 54

5.45. TiO2/ZnO-6K** ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 55

5.46. ZnO-3K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 55

5.47. ZnO-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) 56

5.48. Kaplamasız cam numunesini FTIR grafiği 57

5.49. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) TiO2-4K b) TiO2-5K c) TiO2-6K 58

5.50. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) TiO2-4K b) TiO2-5K c) TiO2-6K 59

5.51. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2-4K b) TiO2-5K c) TiO2-6K 59

5.52. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 550 ºC) a) TiO2-4K b) TiO2-5K 60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.53. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K b) ZnO/TiO2-5K c) ZnO/TiO2-6K 61

5.54. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K b) ZnO/TiO2-5K c) ZnO/TiO2-6K 62

5.55. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 250 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K b) ZnO/TiO2-6K..... 62

5.56. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) ZnO/TiO2-4K b) ZnO/TiO2-5K c) ZnO/TiO2-6K..... 63

5.57. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2-5K b) ZnO/TiO2-5K 63

5.58. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 550 ºC) a) TiO2-5K b) ZnO/TiO2-5K..... 64

5.59. Titanyum bütoksit başlatıcılı TiO2/ZnO ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2/ZnO-4K* b) TiO2/ ZnO-5K* c) TiO2/ZnO-6K*..... 64

5.60. Titanyum isopropoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2-5K b) ZnO/TiO2-5K..... 65

5.61. Titanyum isopropoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 550 ºC) a) TiO2-5K b) ZnO/TiO2-5K 65

5.62. Titanyum bütoksit başlatıcılı TiO2/ZnO ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2/ZnO-4K** b) TiO2/ ZnO-5K** c) TiO2/ZnO-6K** 66

5.63. ZnO ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) ZnO-3K b) ZnO-4K 66

5.64. Cam alttaş üzerine kaplanan TiO2-5K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 100 ºC Tavlama sıcaklığı: 450 ºC) 67

5.65. Cam alttaş üzerine kaplanan TiO2-5K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 150 ºC Tavlama sıcaklığı: 450 ºC)..... 68

5.66. Cam alttaş üzerine kaplanan ZnO/TiO2-4K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 100 ºC Tavlama sıcaklığı: 450 ºC) 69

5.67. Cam alttaş üzerine kaplanan ZnO/TiO2-5K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 100 ºC Tavlama sıcaklığı: 450 ºC..... 69

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.68. Cam alttaş üzerine kaplanan ZnO/TiO2-6K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 100 ºC Tavlama sıcaklığı: 450 ºC)..... 70

5.69. Cam alttaş üzerine kaplanan ZnO/TiO2-6K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 250 ºC Tavlama sıcaklığı: 450 ºC)..... 71

5.70. Cam alttaş üzerine kaplanan TiO2/ZnO-4K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 150 ºC Tavlama sıcaklığı: 500 ºC)..... 72

5.71. İnce filmlere yapılan temas açısı ölçüm sonuçları a) 250 ºC ara kurutma ve 450 ºC tavlama sıcaklığına sahip ZnO/TiO2-6K numunesi; b) 250 ºC ara kurutma ve 450 ºC tavlama sıcaklığına sahip ZnO/TiO2-4K numunesi; c) 100 ºC ara kurutma ve 500 ºC tavlama sıcaklığına sahip ZnO/TiO2-6K numunesi. 74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Şeffaf yarı iletken ince filmler için SİO yarı iletkenleri 4

2.2. Anataz, rutil ve brukit yapı için bazı parametreler 6

4.1. Kullanılan kimyasal maddeler 25

4.2. Kullanılan cihazlar 25

5.1. ZnO doplu TiO_2 ince filmlere ait anataz fazı yüzdeleri 71

5.2. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı ince film kaplamaların temas açıları ve yüzey enerjisi ölçüm sonuçları 73

5.3. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ince film kaplamaların temas açıları ve yüzey enerjisi ölçüm sonuçları 74

5.4. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı İnce film kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçları 77

5.5. Titanyum isopropoksit başlatıcılı İnce film kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçları 78

5.6. İnce filmlere ait referans tablosu 79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
^{o}C	santigrat derece
^{o}	derece
Å	Angstrom

Kısaltmalar

rpm	Dakika başına devir sayısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılımlı spektroskopi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	X Işını Difraktometresi
SİO (=TCO)	Saydam iletken oksit
ITO	İndiyum-kalay oksit
TiO_2	Titanyum dioksit
Ti	Titanyum
ZnO	Çinko dioksit
TTIP	Titanyum isopropoksit
EtOH	Etil alkol
Ra	Aritmetik ortalama pürüzlülük değeri
µm	mikrometre
mm	milimetre
cm	santimetre
cm^2	santimetre kare
cm^3	santimetre küp
g	gram

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Doğada, birçok hayvan ve bitki türleri örneğin lotus yaprakları, gül yaprakları etli bitkiler, kelebek kanatları ve sivrisineğin gözleri süperhidrofobik özelliğe sahip olup kendi kendini temizlerler. Doğadan ilham alan birçok bilim insanı süperhidrofobik yüzey oluşturmak için bitki ve hayvanların özel yüzey yapısından esinlendi. Çeşitli yöntemlerle yapay süperhidrofobik yüzey için; şablon baskı, elektro-eğirme, sol-jel yöntemi, şablon ekstrüzyonu, lazer-plazma aşındırma, elektro-birikim ve korozyon yöntemlerini kullandılar. Günümüzde, süperhidrofobik yüzey kaplamaları en çok kendi kendini temizleme, sürtünme azaltma, buzlanma önleme, buğu önleyici ve korozyon önleyici özellikler katmakta kullanılmaktadır (Zheng vd., 2021).

Yüzey enerjisi, her katı için farklı ve ayırt edici bir özelliktir. Hidrofobik davranış genellikle yüzey enerjisi 45 mN/m'den düşük olan yüzeylerde gözlenir. Yüzey enerjisi 35 mN/m değerinin altına düştüğünde, yüzey hidrofobik ancak oleofilik özellik göstererek, suyla ıslanmazken hidrokarbon yağlar tarafından ıslanabilir haldedir. Bu değer 20 mN/m değerinin altına düştüğünde, katı yüzey hidrofobik ve oleofobik hale gelir (Okumuş, 2020). Su damlaları süperhidrofob yüzey üzerinde yuvarlanarak ilerlemektedir. Damla, üzerinde kirlilik taşıdığında partikül ve yüzey arasındaki absorpsiyon kuvveti statik sürtünme kuvvetinden büyük ise kir yüzeyden uzaklaştırılmaktadır. Genellikle kiri uzaklaştırmak için gerekli kuvvet, kir ve yüzey arasındaki temas alanının minimum seviyede olması nedeniyle çok düşüktür. Sonuç olarak su damlası, kirli partikülleri de beraberinde yuvarlayarak götürerek yüzeyi temizlemektedir (Özdoğan vd., 2006).

Sol-jel yöntemi, düşük sıcaklıkta oksit jeller, camlar ve seramiklerin hazırlanması için bir yaş kimyasal sentez tekniğidir. Alkoksit öncüllerinin hidroliz ve yoğunlaşmasının kontrolüne dayanır. 1800'lerin ortalarında, inorganik seramiklerin ve cam malzemelerin sol-jel ile işlenmesine, Ebelman ve Graham'ın silika jeller üzerindeki çalışmaları ile başlanmıştır. Döndürerek kaplama yöntemi, bir substratın merkezine küçük bir sıvı reçine birikintisi yerleştirmeyi içerir. Ardından alt tabakanın yüksek hızda döndürülmesi sağlanır. Bu teknik, araştırmacılar için kolayca uygulanabilme avantajına sahiptir. Boyutları cm^2 olan düzlemsel yüzeylerde mükemmel sonuçlar verir (Radhia, 2021).

Endüstriyel açıdan en popüler olanı; daldırma kaplama veya döndürme kaplama teknikleriyle birleştirilmiş bir sol-jel yöntemidir. Sol-jel teknolojisi, yirmi birinci yüzyılın kilit teknolojilerinden biri olarak kabul edilebilir. Bu yöntemin avantajları; basitliği, düşük maliyeti ve TiO_2'nin karmaşık şekillere ve geniş alana sahip yüzeylere kolaylıkla uygulanabilmesidir. Öte yandan, sol-jel tekniği sentez parametrelerine çok duyarlıdır (Dulian vd., 2021).

Saydam iletken oksit (SİO) =Transparent Conductive Oxide (TCO) yarı iletken malzemeler; çift veya üçlü bileşen içeren bir veya iki metalik elementten oluşan bileşiklerdir. SİO malzemelere örnek olarak ZnO, TiO_2, SnO_2, CuI vb. örnek verilebilir. SİO yarı iletken ince filmler, kimyasal buhar biriktirme (CVD), püskürterek biriktirme, darbeli lazer biriktirme ve döndürerek biriktirme gibi bazı yöntemlerle hazırlanır (Rozati ve Ziabari, 2022). Olumlu özellikleri nedeniyle yarı iletken teknolojilerinde tercih edilen TiO_2 daha çok tercih edilir. $TİO_2$; ucuz, zararsız ve suda çözülemeyen inorganik geçiş metal oksit ailesinin bir üyesidir (Bonelli vd., 2017). Katkı oranı, çözelti derişimi, depolama parametresi, jel oluşum süresi, tavlama sıcaklığı ve süresi, değişik metallerle katkılama gibi parametreler değiştirilerek istenilen kalınlık değerlerinde ve farklı fiziksel özelliklere sahip ince filmler üretebilmek mümkün olmaktadır (Öztürk, 2010).

Bu çalışmada SİO yarı iletken malzemelerden; TiO_2 ve ZnO kullanarak hazırlanan sollerin döndürerek kaplama yöntemiyle TiO_2, ZnO/TiO2, TiO2/ZnO ve ZnO ince film oluşumunda seçilen parametrelerin etkisinin ayrıntılı olarak araştırılmasına ve cam yüzeyler üzerine spin kaplama yöntemi ile kaplanmasına odaklanıldı. Titanyum için titanyum (IV) isopropoksit, titanium n-bütoksit ve çinko için çinko nitrat-6-hidrat kristali kullanıldı. İnce filmlere farklı ara kurutma sıcaklıkları (100, 150 ve 250 ^oC), farklı tavlama sıcaklıkları (450, 500, 550 ^oC) ve farklı sayıda katmanlar (4, 5 ve 6 kat) uygulanarak ince filmlerin yapısı analiz edilmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak dört farklı kombinasyonda sentezlenen ince filmler; SEM, EDS, FT-IR, XRD analizi, temas açısı, yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Tezdeki ana amaç, fırın iç camlarının kolay temizlenebilmesi için ZnO doplu TiO_2 ince film kaplaması geliştirerek kaplamanın hidrofobluk özelliğini çalışmaktır. Bir başka deyişle hazırlanan kaplamalar içerisinde kolay temizlenebilme şartlarını sağlayan en uygun ince film kaplamasının seçilmesi amaçlanmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1.Titanyum Dioksit ve Çinko Oksit

Sürekli gelişen ince film teknolojisi, alternatif saydam iletken oksit (SİO) malzemeleri gerektirir. SİO malzemelere örnek olarak ZnO, TiO_2, SnO_2, CuI vb. örnek verilebilir.

Maxwell'in elektromanyetik teorisine göre, hiçbir malzeme aynı anda hem şeffaf hem de iletken olamaz. Örneğin Ag, Cu gibi metaller iyi birer iletkendir ancak şeffaf değildirler. TiO_2, MgO gibi yalıtkan malzemeler de sadece şeffaftır. Bu nedenle, saydam iletken olacak bir malzeme elde etmek için bir metal oksidi bir metalle karıştırmak gerekmektedir. Bu açıdan bakıldığında, CdO, SnO_2, In_2O_3 ve ZnO gibi karışık ikili bileşikler, cam üzerine ince film oluşturmak için iyi SİO malzemeler olduğu görülmektedir (Sakthivel vd., 2018).

İlk SİO ince filmi kalay oksit (SnO_2), indiyum-kalay oksit (ITO) ve çinko oksit (ZnO) olmak üzere üç tip saydam iletken oksit tabaka ticari uygulamalarda kullanılmıştır. Çinko oksit filmlere alüminyum, galyum, magnezyum, indiyum gibi katkı elemanları ilave edilebilmektedir. Saydam iletken oksit filmlerin üretiminde kullanılan malzeme çeşidi çok fazla olmasına rağmen özellikle Sn, In, Zn ve Cd en çok tercih edilen yarı iletken oksitlerdir. İndiyum kalay oksit filmler (ITO), görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve düşük elektriksel direnç gibi özelliklerinden dolayı günümüzde yaygın olarak kullanılan saydam iletken oksit tabakalardır. Ama ITO hem pahalı hem de toksik özelliğe sahiptir. Çinko oksit (ZnO) ve Titanyum dioksit (TiO_2) filmler; nontoksik, düşük malzeme maliyetine sahip olup yüksek kimyasal kararlılık özellikleriyle ITO'ya alternatif oluşturmaya başlamıştır (Aida vd., 2022; Mugundan vd., 2022; Teko, 2014).Yüksek optik geçirgenlikleri ve iletkenlikleri nedeniyle SİO malzemeleri birçok uygulama alanına sahiptir. Cam yüzeylere uygulanabilen, yiyeceklerle dolaylı yoldan temasının sakıncalı olmadığı ve kendi kendine temizleme özellikleri sayesinde en çok kullanılan iki SİO malzeme; titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) ince filmlerdir (Erdoğan vd., 2021; Garcia-Peiro vd., 2020; Karthikeyan vd., 2020).

Ek olarak SİO, hem saydam hem de elektriksel olarak iletken olmak gibi alışılmadık bir yeteneğe sahip olan bir malzeme sınıfıdır. Halihazırda hangi metal oksitlerin SİO olabileceğini belirlemeye yönelik hiçbir kural yoktur. Uzun yıllar boyunca SİO malzemeler deney yapılarak ayırt edilmiştir. SİO malzemeler katkılandığında ikili metal oksit bileşiklerine örnek olarak; indiyum oksit (In_2O_3), kalay oksit (SnO_2), kadmiyum oksit (CdO) ve çinko oksittir (ZnO) verilebilir. Çizelge 2.1'de klasik ikili metal oksitlerin de dahil olduğu en iyi performans veren SİO listesi verilmiştir (Bright, 2018). En yaygın olarak bilinen ikili SİO, genellikle ITO olarak bilinen In_2O_3:Sn'dir.

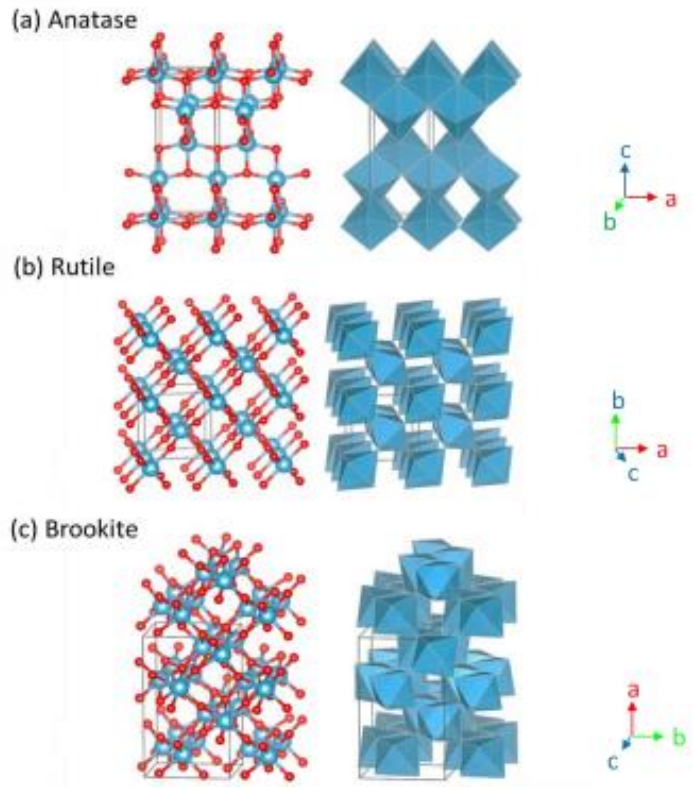
Çizelge 2.1. Şeffaf yarı iletken ince filmler için SİO yarı iletkenleri

Malzeme	**Katkılanan Malzeme**
SnO_2	Sb, F, As, Nb, Ta
In_2O_3	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
$ZnO\text{-}SnO_2$	Zn_2SnO_4, $ZnSnO_3$
$ZnO\text{- }In_2O_3$	$ZnTIn_2O_5$, Zn_3In_2OG
$In_2O_r\text{-}SnO_2$	$In_4Sn_3O_{12}$
$CdO\text{- }SnO_2$	Cd_2SnO, $CdSnO_3$
$CdO\text{- }In_2O_3$	$CdIn_2O_4$
$MgIn_2O_4$	
$GaInO_3$, $(Ga, In)_2O_3$	Sn, Ge
$CdSb_2O_6$	Y
$ZnO\text{- }In_2O_3SnO_2$	$Zn_2In_2O_5\text{-}In_4Sn_3O_{12}$
$CdO\text{- }In_2O_3SnO_2$	$CdIn_2O_4\text{-}Cd_2SnO_4$
$ZnO\text{-}CdO\text{- }In_2O_3SnO_2$	

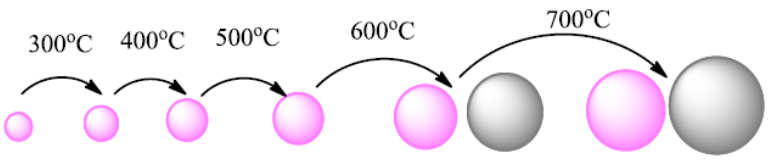
Titanyum dioksit yaygın olarak optik filtre, gaz sensörü, seramik membran ve fotokatalist gibi optik ince filmlerde kaplama malzemesi olarak kullanılır. Son derece şeffaf bir kimyasal olup yüksek kırılma indisine ve görünür spektrumdaki yakın kızılötesi bölgelerinde dayanıklılığa sahiptir (Kim vd., 2002).

TiO_2 kristalleri doğada amorf, brukit, anataz ve rutil olmak üzere dört fazda bulunmaktadır. Brookit fazı oldukça düşük sıcaklıklarda kararlı olması nedeniyle kullanımı pratik değildir. Amorf TiO_2 ise hemen hemen hiç XRD piki vermediği gibi fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği de bulunmamaktadır. Rutil ve anataz fazları ise, genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta; ancak bu iki fazdan anataz fazındaki TiO_2'nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir (Işık, 2014). TiO_2 ile anataz oluşumunu teşvik eden katkı maddeleri Al, Cr, Cu, Fe, Co, Ni, Zn, N, Si'dir. Cam alttaşlar üzerine kaplanan ince film yapıları incelendiğinde yüzey enerjisini düşürüp hidrofobluğu arttırma özelliği nedeniyle katkı maddesi olarak Zn tercih edilmiştir (Yin, 2017).

TiO_2 n-tipi bir yarı iletkendir ve Şekil 2.1' de görülen üç farklı kristal yapıdan oluşur, rutil fazı bunlardan termodinamik olarak en kararlı olan fazdır, anataz ve brukit fazları ise yarı kararlı olan fazlardır. Anataz ve rutil fazı, brukitten daha karalı olduğu için geniş uygulama alanları vardır (Bazu, 2013; Kazan, 2014). Aşağıda TiO_2'nin sıcaklıkla değişen faz yapıları Şekil 2.2'de (Chimupala, 2015) verilmiştir.



Şekil 2.1. Anataz (a), rutil (b) ve brukit (c) fazında TiO_2 kristallerinin yapıları.



Faz	A	A	A	A	A+R	A+R
Bileşim %	100	100	100	100	90,10	10, 90

Şekil 2.2. TiO_2'in faz yapıları ve bileşimlerinin sıcaklıkla değişimi.

Anataz ve rutil fazı tetragonal, brukit fazı ortorombik kristal kafes yapısındadır (Kazan, 2014). TiO_2 ve fazlarına ait daha detaylı bilgi Çizelge 2.2' de (Gürsoy, 2019) verilmiştir.

Çizelge 2.2. Anataz, rutil ve brukit yapı için bazı parametreler

Faz	Rutil	Anataz	Brukit
Örgü Sabitleri (Å)	a=4,5936 c=2,9587	a=3,784 c=9,515	a=4,5936 b=5,447 c=5,145
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Molekül/Birim Hücre	2	4	8
Yoğunluk (g/cm^3)	4,13	3,79	3,99
Ti-O Bağ Uzunluğu (Å)	1,949 (4 tane) 1,980 (2 tane)	1,937 (4 tane) 1,965 (2 tane)	1,87 ~ 2,04
O-Ti-O Bağ Açısı	81,20 ; 90,00	77,70 ; 92,60	77,00 ~ 1050

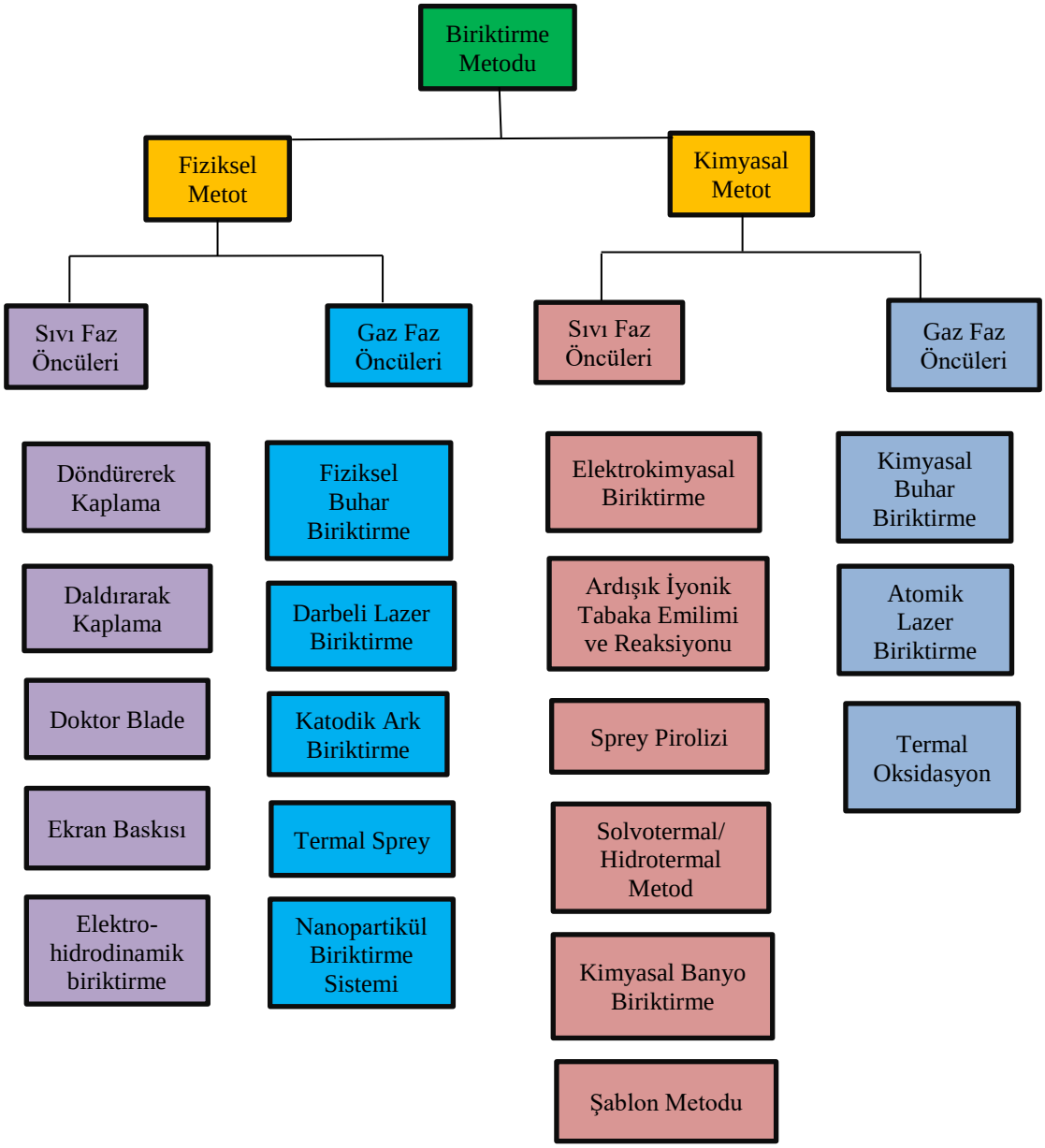
ZnO yarı iletkenin fotoelektrik, piezoelektrik ve termoelektrik özellikleri oldukça iyidir ve bu özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılır. Bu uygulamalar; gaz sensörleri, ince film kaplamalar, fotoelektrik cihazlar, optoelektronik cihazlar, güneş hücreleri, UV dedektörler, piezoelektrik güç çeviriciler, yüzey akustik devreleri, termoelektrik aygıtlar, pH sensörleri, biosensörler gibi uygulamalardır (Mut, 2022).

ZnO; yaygın olarak elektronik, fotovoltaik ve optoelektronik uygulamalar için kullanılan, kristal yapıya sahip en aktif malzemelerden biridir. Araştırmalarda çoğunlukla sol-jel yöntemi ile yüzey pürüzlülüğünü arttırmak amaçlı kristal fazlara sahip iki katmanlı

TiO2/ZnO ve tek katmanlı TiO_2 ve ZnO kullanılarak ince filmler sentezlenmiştir (Zulkiflee vd., 2016).

2.2. Kaplama Yöntemleri

Yüzeylere uygulanan ince film kaplama yöntemleri Şekil 2.3'te verilmiştir (Agrawal vd., 2021).



Şekil 2.3. İnce film biriktirme yöntemleri.

2.1.1. Kuru metot

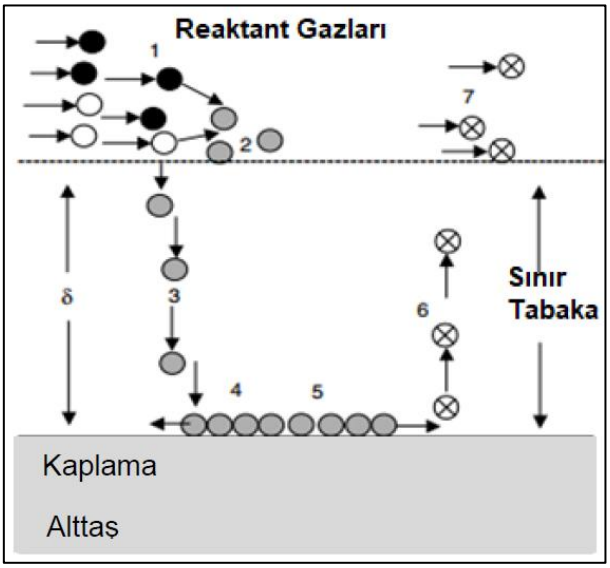
Kuru metot; kimyasal, fiziksel ve doğrudan buhar biriktirme olarak üçe ayrılır. Aşağıda detaylarına yer verilmiştir.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi:

CVD yöntemi buhar fazındaki reaktantların reaktör içinde ısı veya manyetik bir etkiyle alttaş yüzeyinde depolanmasıdır. Bu yöntemle film büyütme işlemi düşük sıcaklıklarda dahi yapılabilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde gerçekleşen olaylar Şekil 2.4'te gösterildiği gibi aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır (Kangallı, 2018):

- Reaktör içerisine reaktant gazlarının taşınımı
- Reaktantlardan ara reaktantların oluşması
- Reaktant gazlarının yüzeye doğru difüzyonu
- Gazların yüzeyde adsorplanması
- Katı filmi oluşturmak için kimyasal reaksiyonların oluşması
- Oluşan gazların alttaş yüzeyinden desorpsiyonu
- Oluşan gazların zorla yüzeyden ayrılması

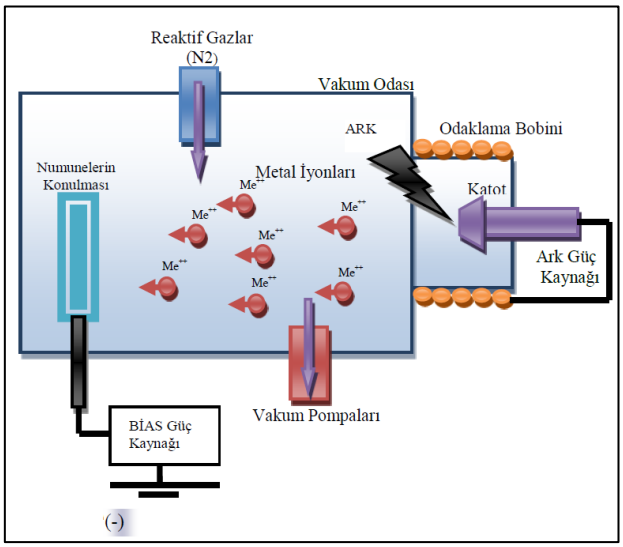
CVD yönteminin avantajları; düşük maliyetli, geniş kullanım alanlarına sahip, uygulaması hızlı ve kolay olmasıdır. CVD yönteminin dezavantajlarından biri de; ince film oluşum sürecinde üretim parametrelerini optimize ederken kullanılan alttaşların yüksek saflıkta olması gerekmektedir (Utku vd., 2019).



Şekil 2.4. Kimyasal buhar biriktirme işlemi sırasında gerçekleşen basamakların şematik gösterimi.

Fiziksel buhar biriktirme (PVD):

PVD, katı bir kaynaktan bir malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin yüksek vakum altında buharlaştırılıp bir alttaş üzerinde yoğunlaştığı ince film kaplama yöntemidir. PVD işlemleri, çeşitli alttaşlar üzerine metal, alaşım, metal oksit ve bazı kompozit malzemelerden oluşan filmleri kaplamak için kullanılabilir. Ayrıca PVD yöntemi endüstriyel olarak geniş bir şekilde kullanılan bir işlemdir. PVD yöntemiyle elde edilen ince filmler optik, elektronik, mekanik veya kimyasal olmak üzere çeşitli endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmaktadır. PVD ile kaplanan filmlerin kalınlıkları birkaç nanometreden mikrometre ölçeğine kadar değişebilir. Ancak, üst üste kaplama yöntemi kullanılarak çok daha kalın filmler elde etmek mümkündür (Yılmaz, 2020). Şekil 2.5'te katodik PVD sisteminin şematik gösterimi verilmiştir (Aytaç ve Malayoğlu, 2018).



Şekil 2.5. Katodik ark PVD sistemi.

PVD sisteminin avantajları:

• Yüksek kaplama hızı elde edilebilir.

• Hassas kalınlık kontrolü sağlanabilir.

• Özel ve geliştirilmiş film özellikleri elde edilebilir (yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci, düşük sürtünme, spesifik optik veya elektriksel özellikler).

• Sıcaklığa duyarlı malzemelerde örneğin polimerler dahil olmak üzere neredeyse her türlü alttaş kullanılabilir.

• Elektro kaplama ve boyama gibi geleneksel ıslak kaplama yöntemlerine göre çevre dostudur.

PVD sisteminin dezavantajları:

• Spesifik ve maliyetli ekipmanlar gerekebilir (Vakum odası, pompa, soğutma sistemi vb.)

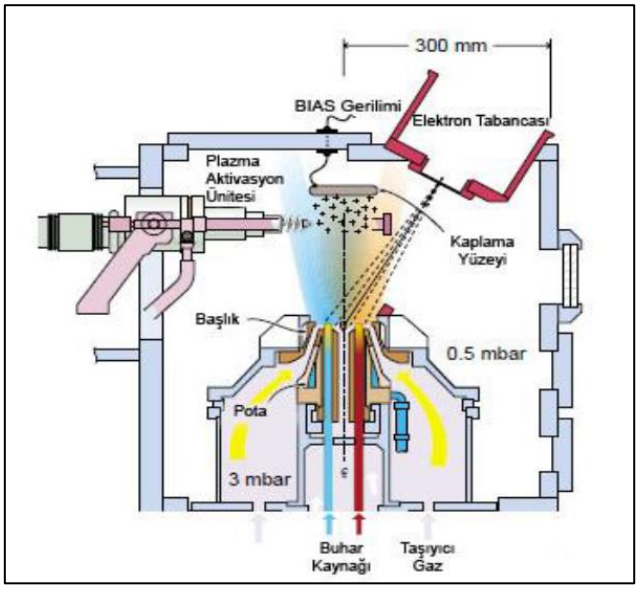
• Kaplanan malzemenin her bir yüzeyi ayrı ayrı kaplanmalıdır.

• Bazı malzemeler kimyasal yapılarından dolayı değişiklik yapılmadan buharlaştırılamaz (Yılmaz, 2020).

<u>Doğrudan buhar biriktirme yöntemi (DVD):</u>

DVD tekniği ile yüksek hızlarda çalışan makine elemanlarıyla; sürtünmeye, ısıya ve aşınmaya dayanıklı, alaşım ve bileşiklerin düzlemsel ya da eğrisel yüzeylerine kaplama yapılabilmektedir. Düşük vakumda elektron ışını ile buharlaştırma yapılarak taşıyıcı gaz akımının yardımıyla metaller, seramikler ve yarıiletken malzemelerin DVD ile kaplanması mümkündür. Buharın elde edilmesi ve kaplamanın gerçekleşmesindeki farklılıklardan dolayı DVD sistemi, PVD yönteminden farklı bir yapıya sahiptir. Düşük vakumda taşıyıcı gaz akımı altında çalışan DVD ile iş parçalarına buhar biriktirme esnasında akım odaklanarak verimli, bir o kadar da hızlı malzeme birikimi sağlanarak işlevsel bir nitelik kazandırılabilmektedir. Şekil 2.6'da DVD sisteminin şematik gösterimi verilmiştir (Aytaç ve Malayoğlu, 2018).

.



Şekil 2.6. DVD sisteminin şematik gösterimi.

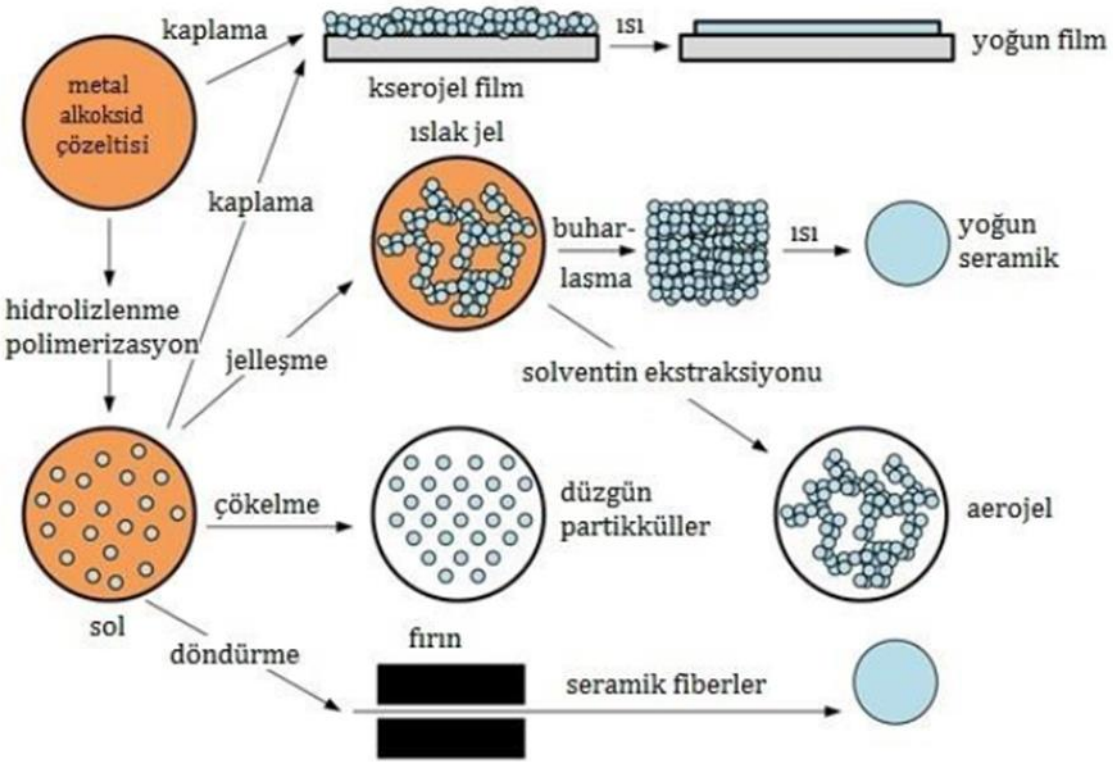
2.1.2. Sol-jel metodu

Sol-jel teknolojisi; inorganik, organik ve biyomoleküller gibi çeşitli moleküller için camsı bir matris oluşturarak doping iskeleleri üretme işlemidir. Son zamanlarda, sol-jel teknolojisi, optik malzemelerin, yarıiletken cihazların, kromatografi uygulamaları için koloidal tozların, hidrojen depolama malzemelerinin, biyomedikal cihaz kaplamalarının imalatının yanı sıra modifiye edilmiş malzeme ve yüzeylerin geliştirilmesi için yeni bir yöntemdir. Bu teknolojinin basitlik, çok yönlülük, eylemsizlik, mekanik kararlılık ve kimyasal veya biyolojik modifikasyonun uygulanabilirliği gibi birçok avantajı vardır. Sol-jel teknolojisinin çok farklı uygulamalarda kullanılmasının nedenleri, teknolojinin işleme avantajlarından ve ayrıca matrisin gözenekliliğinden kaynaklanmaktadır. Teknolojinin uygulanması düşük sıcaklık gerektirir. Biyouyumlu ve çevre dostu yapısı onu biyoaktif materyallerin üretilmesi için ideal kılar (Sert, 2014).

Sol-jel yöntemi, çözelti formundan çıkılarak seramik, cam ve kompozit malzemelerin üretildiği çok yönlü bir işlemdir. Bu yöntemde, genellikle çıkış maddesi olarak kullanılan metal alkoksit gibi bir metal-organik bileşiğinin ya da inorganik metal tuzlarının hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları sonucunda, kolloidal bir süspansiyon ya da bir sol oluşturulur. Polimerizasyon işleminin tamamlanması ve belirli sıcaklıklarda düzenli karıştırma ile çözücünün tamamen uçurulması sonucunda sıvı haldeki sol, katı haldeki sol-jel fazına dönmeye başlar. Islak haldeki jel içerisinde bulunan çözücü süperkritik koşullarda uzaklaştırılırsa, aerojel olarak bilinen çok düşük yoğunluklu ve çok gözenekli olan yapı elde edilir.

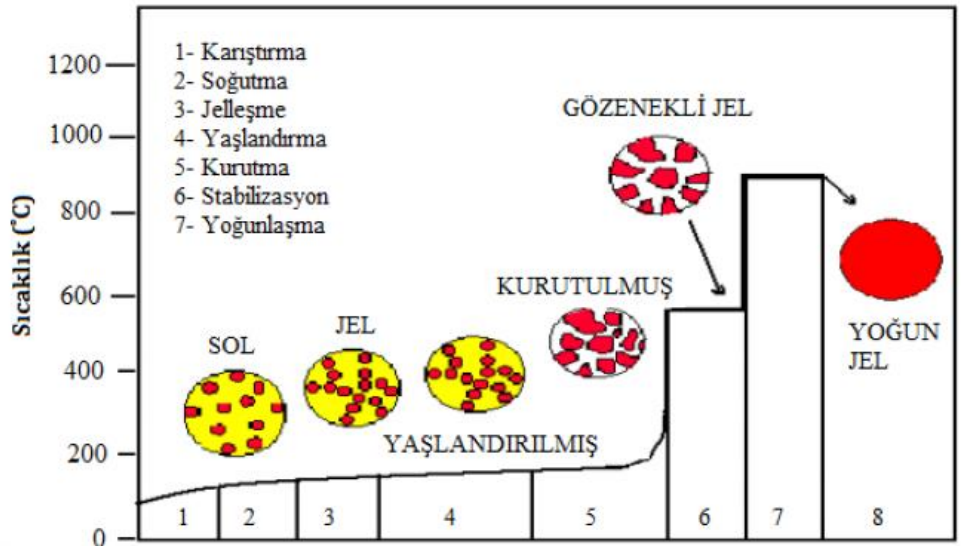
Jeller zayıf ve kuvvetli bağlardan oluştuğu gibi, mikron boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir. Jeli oluşturan moleküller birbirlerine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Jel oluşumunun en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Bunun için de çok yavaş kurutma yapılarak meydana gelecek gerilmeler giderilebilir. Titanyum (IV) alkoksit gibi çıkış maddelerinin asit katalizli hidrolizi ile gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonları sonucunda çok çeşitli TiO_2 nanomalzemeleri elde edilebilir (Baykal, 2015).

Kimyasal üretim tekniği olan sol-jel; sol, jel ve solün içerisindeki jel olarak üç kısma ayrılabilir. Sol, kimyasal sıvı içerisinde bulunan küçük parçacıkların koloidal bir şekilde dağılması şeklinde tanımlanabilir. Jel ise genel olarak sıvı fazı kapsayan sürekli bir ağdan meydana gelen bir maddedir. Gaz ayrıştırıcı, elastomer ve kaplama gibi teknikler için ergitilmiş jel, ergitilmiş elyaf, ince film, moleküler kafes gibi çeşitli ürünlerin üretilmesi amacıyla geliştirilmiş bir teknikti. Sol-jel yönteminin farklı aşamaları ve yolları Şekil 2.7' de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Sol-jel yönteminin farklı aşamaları ve yolları.

Sol-jel yöntemi kullanılarak parçacık üretim aşamaları Şekil 2.8' de (Kesen, 2020) verilmiştir. Bu aşamalar karıştırma, soğutma, jelleşme, yaşlandırma, kurutma, stabilizasyon ve son olarak yoğunlaşmadır.



Şekil 2.8. Sol-jel yöntemi ile parçacık üretim aşamalarının şekilsel gösterimi.

Sol-Jel adımları:

- ***Karıştırma***

  $M-(OR)_n$ genel formülüne sahip tüm alkoksit öncüleri su ile karıştırıldığında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına girer. Öncüleri dağıtmak için genellikle hidrokarbon bazlı çözücüler kullanılır. Sonunda nanopartiküller ile sıvı içinde koloidal bir dispersiyon elde edilir.

- ***Jelleşme***

  Sol-jeldeki kolloidal parçacıklar, ağ yapılı bir malzeme oluşturmak için polikondenzasyon yoluyla birbirine bağlanır. Katalizör, polikondenzasyon hızı üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olan nanoparçacıkların iyonik yükü nedeniyle bu süreçte önemli bir rol oynar. Örneğin, düşük pH'da silika nanoparçacıkları, silika yüzey elektro-yükünün sıfır olduğu silika izoelektrik noktası etrafındaki minimum iyonik yükü tolere eder ve bu nedenle çarpışabilir ve bir polimerik jel oluşturarak zincir ağlarına bağlanabilir. Öte yandan, yüksek pH'da, çözünme hızı yüksektir ve nanopartiküller normal boyuta yayılır ve daha küçük nanopartiküller daha büyük partiküller etrafında biriktikçe sayıları azalır.

- ***Yaşlanma***

  Bu işlem, jel ağlarındaki birbirine bağlı gözeneklerden sıvının çıkarılmasıyla başlar. Kurutma sırasında jelin çatlamasını önlemek, dökme malzeme hazırlamadaki ana sorunlardan biridir. Gaz-sıvı arayüzleriyle ilişkili kılcal basınç, kurutulmuş jelde (kserojel) gerilimlere neden olur. Bu iç gerilmeler malzemenin çekme mukavemetini aşarsa çatlaklar

oluşur. Gözenekler küçük olduğunda (yaklaşık 20 nm), bu işlem sırasında kılcal gerilimler büyür.

Sol-jel kurutma işlemi, jel boyunca kurumanın gerçekleşmesini sağlamak için birkaç saatten haftalara kadar süre alabilir. İç akışkanların yüzey gerilimini artıracak oksalik asit veya formamid gibi bazı kimyasal katkı maddeleri eklenerek kurutma işlemi hızlandırılabilir.

- ***Yoğunlaştırma***

  Kurutulmuş jelin yüksek sıcaklıkta tavlanması ile jelde yoğunlaşma meydana gelecektir. Ara yüzey enerjisindeki azalma bu süreçte gerçekleşir, bu da kserojelin artan mukavemetine ve konsolidasyonuna yol açar, böylece iç gözeneklilik azalır (Mussa, 2020).

2.1.2.1. Sol-jel ile yüzey kaplama

Sol-jel yöntemi, sıvı içerisinde bulunan kolloidal partiküllerin askıda kalması (sol) ve bu kolloidal yapıların polimerik zincirlere sahip üç boyutlu ağ yapısı oluşturması (jel) olayını içerir. Sol içerisindeki kolloidal partiküller, aralarındaki Van Der Wals bağlarının olması neticesinde askıda kalabilmektedirler. Jel içerisindeki moleküller, genişleyerek bir mikrometreden büyük alt mikron boyutlarına sahip rijit aglomere yapıya sahiptirler. Bu yöntem ile değişik özellikler taşıyan ultra ince tozlar, seramik fiberler, ince film kaplamalar, seramik ve cam gibi malzemeler üretilir.

Sol-jel yönteminin; başlangıç malzemelerinin hidrolizi, solün yoğunlaştırılması, dayanımı arttırmak amacıyla ön kurutma ve sinterleme basamaklarından meydana gelir. Hidroliz reaksiyonu (Denklem 2.1) başlangıç elementlerinin reaksiyonu sonucu oluşur.

$$M(OR)_4 + H_2O \text{ ----> } HO - M(OR)_3 + ROH \text{ (Hidroliz reaksiyonu)} \quad (2.1)$$

Hidroliz aşamasında başlangıç elementi olarak alkoksitler ($M(OR)_4$) kullanılır. M metal, ROH alkol, R alkil gruplarını ifade eder. Tepkimeler; su ve katalizör miktarına bağlı olarak OR grupları OH olana kadar devam edebilir. Başlangıç elementi olarak kullanılan alkoksitlerin hidroliz hızı; saf su miktarına, katalizör tipine, kullanılan çözücü derişimine ve sıcaklığa bağlıdır.

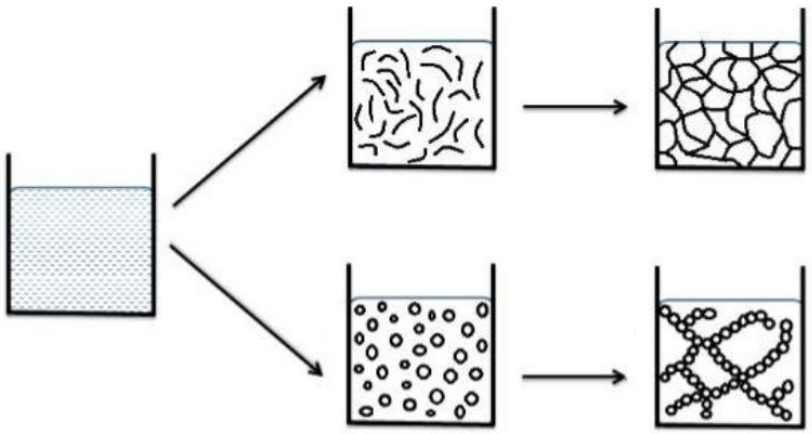
Hidroliz sonucu ortaya çıkan ürünler birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonuna (Denklem 2.2) girerler.

$(OR)_3M - OH + HO - M(OR)_3 \text{ ----}\rightarrow (OR)_3 - O - M(OR)_3 + H_2O$ (Yoğunlaştırma R.) (2.2)

Bileşenlerden birisi hidrolize uğramamışsa Denklem 2.3'teki reaksiyon gerçekleşir:

$(OR)_3M - OR + HO - M(OR)_3 \text{ ----}\rightarrow (OR)_3 - O - M(OR)_3 + ROH$ (Yoğunlaştırma R.) (2.3)

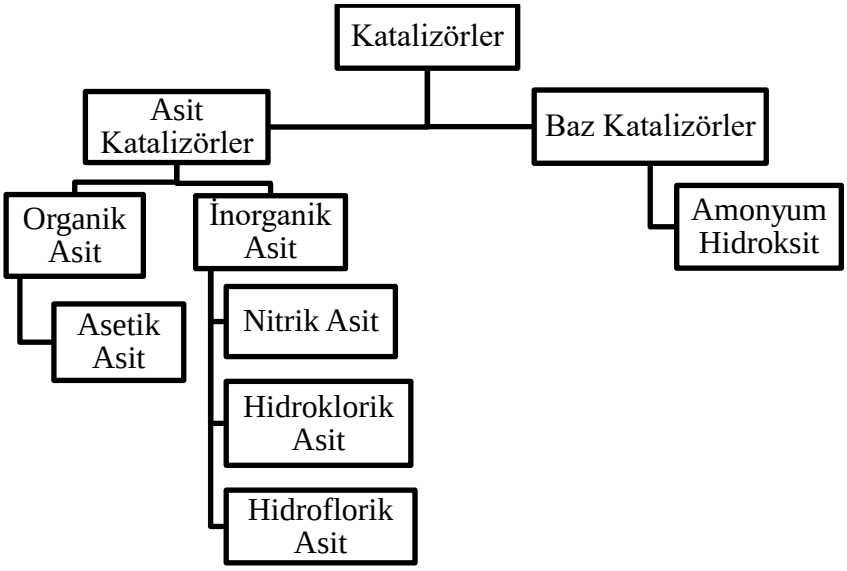
Yoğunlaştırma reaksiyonları ile büyük silikon bazlı moleküller oluşur. Buna polimerizasyon denir. Yoğunlaştırma reaksiyonunda monomer yapıların polimerizasyonu sonucu tanecikler oluşur. Bu tanecikler büyür ve birleşerek solüsyon içerisine doğru uzanır. Bu durumda solden jele geçiş gerçekleşmiş olur. Şekil 2.9 'da jelleşme işlemi gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Jelleşme mekanizması.

Jelleşme sırasında kolloidal tanecikler birleşerek polimer yapılar oluştururlar. Sol-jel yönteminde katalizör olarak reaksiyona girmeyen fakat reaksiyonu hızlandıran asitler veya bazlar kullanılır (Şekil 2.10). Asidik katalizör olarak, organik (Asetik asit (CH_3COOH)) ve inorganik (Nitrik asit - HNO_3, Hidroklorik asit - HCl, Hidroflorik asit - HF); bazik katalizör olarak ise çoğunlukla Amonyum hidroksit - NH_4OH kullanılır. Sol-jel prosesinde hidroliz kullanılan katalizöre bağlı olarak asidik hidroliz ve bazik hidroliz reaksiyonları gerçekleşebilmektedir (Kandemir, 2020).

.



Şekil 2.10. Sol-jel prosesinde kullanılan katalizörler.

Sol-Jel kaplama teknikleri:

Sol-jel kaplama tekniği ile cam, seramik, metal ve polimer malzemeler üzerine TiO_2 kaplanabilmektedir. Bu kaplamalar malzeme yüzeyine daldırma, döndürme ve püskürtme teknikleriyle yapılabilmektedir.

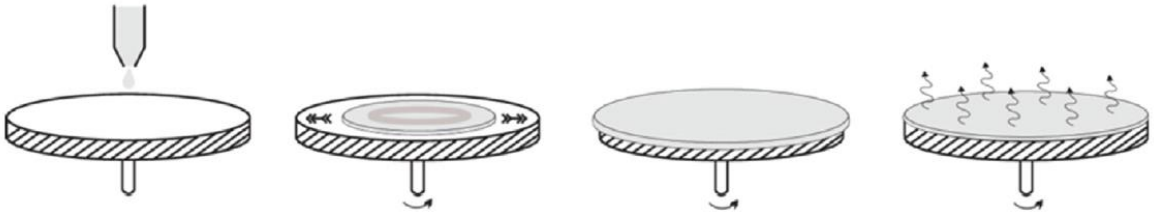
- ***Sıvı Püskürtme Yöntemi***

Önceden hazırlanmış ince çözelti bir sprey tabancası yardımıyla önceden ısıtılmış cam yüzeyine püskürtme yapılarak kaplama yapılmaktadır. Çözelti olarak organik çözücüler ve alkol kullanılmaktadır. Bu yöntemde homojen bir kaplama kalınlığına ulaşmak çok zordur. (Bazu, 2013).

- ***Spin Kaplama / Döndürerek***

Döndürerek kaplama, merkezkaç kuvveti ile düz yüzeylere düzgün ince filmler uygulamak için kullanılan bir işlemdir. Bu teknik; yansıma önleyici kaplamaların hazırlanmasında, kendi kendini temizleyebilen hidrofobik veya hidrofilik yüzeylerin hazırlanmasında kullanılır. Tipik bir prosedürle, istenen öncüyü içeren fazla miktarda çözeltiyi merkezkaç kuvveti ile yaymak için yüksek hızda döndürülen dairesel bir yüzeyin merkezine yerleştirilir. Tek tip filmlerde 1-10 μm'lik kalınlık elde edilir ve kalınlık eğirme hızına ve süresine bağlıdır. Dönüş hızları 500-10.000 rpm'ye kadar arasında değişir. İşlem dört adımda gerçekleştirilir (Şekil 2.11): biriktirme, döndürmenin başlaması, döndürmenin

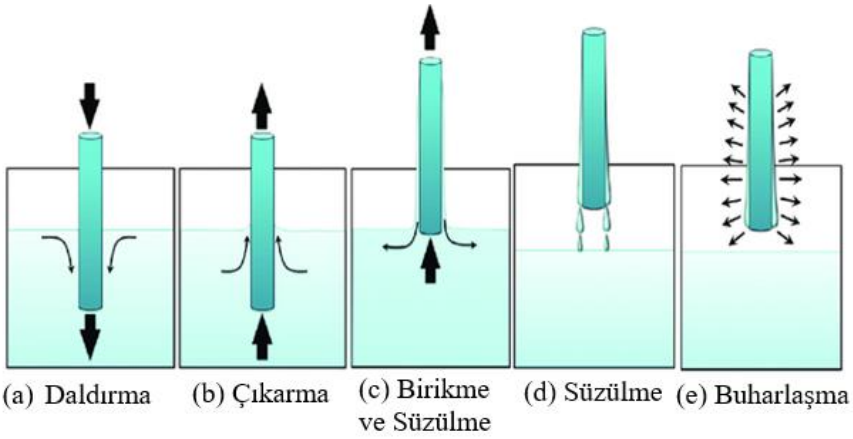
bitmesi, ve buharlaşma. İlk olarak öncü çözelti substrat üzerine bırakılır ve ardından dönüş başlar ve biter, buharlaşma fazı ile süreç sonlanır. Şekil 2. 11'de spin kaplama prosesinin şematik görünümü verilmiştir (Bellardita vd., 2021).



Şekil 2.11. Spin kaplama proses adımları.

- ***Daldırma Yöntemi***

Sol-jel daldırma tekniği, hazırlanan sole taşıyıcının belirli bir hızla daldırılması ve aynı hızla çıkarılması ile yapılır. Daldırma sırasında alt tabakanın sarsıntısız ve oldukça düzgün hareket etmesi sağlanmalıdır. İnce ve düzgün kaplama akıcı bir yüzeye, alt tabakanın minimum titreşimine ve doğru hız kontrolüne bağlıdır. Kaplama kalınlığı esas olarak çekiş hızı, katının kalınlığı ve sıvının akışkanlığına bağlıdır (Yıldız ve Evcin, 2019). Daldırma yönteminde kaplanacak olan yüzey bir sıvı içerisine daldırılmaktadır ve bunun ardından kontrol edilen sıcaklık ve atmosferik koşullarda iyi belirlenmiş çekme hızı ile geri çekilmektedir Şekil 2.12'de (Garcia-Peiro vd., 2012) daldırma işleminin aşamaları verilmiştir.



Şekil 2.12. Daldırma kaplama işleminin aşamaları.

2.1.2.2. Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları

Avantajlar;

- Yüksek saflıkta ürün eldesi sağlanmaktadır.
- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterli olacağından; enerji tasarrufu sağlanmış olur, uçma kayıpları en aza iner, bulunduğu kapla reaksiyona girme gerçekleşmez.
- Büyük ölçekte homojen filmler üretmek için maliyeti uygundur.
- Proses ortamından kaynaklanan herhangi kirlenme oluşmaz.
- Başlangıç kolloid partiküllerin çekirdeklenme ve büyümesi; istenen şekil, boyut, boyut dağılımını sağlayacak şekilde kontrol edilebilir.
- Nano boyutta toz elde edilebildiğinden sinterleme sıcaklıkları önemli ölçüde düşer.
- Karışık oksit sistemlerinde çalışıldığında kimyasal olarak homojen malzeme eldesi sağlar.
- Ham maddelere göre daha iyi homojenlik sağlanmaktadır

Dezavantajlar;

- İşlem süresi uzundur.
- Büzülme miktarı yüksek olmaktadır. Buna bağlı olarak yüzeyde çatlamalar oluşabilir.
- Organik çözeltiler sağlığa zararlıdır.
- Yapıda işlem sonrası kalıntı hidroksil, kalıntı karbon yer alabilir.
- Üretilen tozların üretim maliyeti yüksektir (Mostafa, 2009).

Sol-jel yönteminin uygulama alanları:

Sol-Jel yöntemi; fiberler, filmler, monolitler ve partiküller gibi çeşitli boyut, şekil ve biçimlerde ürün elde etmek için kullanılabilir. Sol-jel teknolojisi; katalizörler, kimyasal sensörler, membranlar, fiberler, optik sensörler, fotokromik uygulamalar ve katı hal elektrokimyasal cihazlar için yeni materyallerin geliştirilmesinde bilimsel ve mühendislik alanlarının çeşitli yerlerinde uygulama alanları bulmuştur. Aynı zamanda kaplama yöntemi olarak da, optik kaplamalarda, optoelektronikte, elektrokromik kaplamalarda, optik hafızalarda, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde, ferroelektrik katmanlarda, koruyucu kaplamalarda, mukavemet arttırıcı kaplamalarda, gözenekli kaplamalarda ve güneş pillerinde olmak üzere oldukça geniş uygulama alanına sahiptir (Chaudhari vd., 2019; Mugundan vd., 2022). Elde edilen çeşitli kaplamalar arasında düşük yansıtmalı, yansıtmalı, fotokromik, elektrokromik, hidrofobik ve oleofobik kaplamalar sayılabilir (Biçer, 2015).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Durmaz, spin kaplama tekniği ile tek anataz fazlı TiO_2 filmlerinin düşük maliyetle üretilebileceğini ve katman sayısını kontrol ederek filmlerin yapısal, optik ve yüzey özelliklerini değiştirebileceklerini araştırdı. Camın yapısal özelliklerini iyileştirme açısından en uygun katman sayısının 6 ve 7 olduğu sonucuna varmıştır. TiO_2 filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için UV/Vis spektrofotometresi, XRD tekniği, AFM görüntüleri kullanmıştır. Özellikle anatas fazın kararlı olduğu sıcaklıklarda (≤ 600 °C) tavlama işlemi yaparak filmin rutil faza dönüşmesini engelledi. Karakterizasyon sonucunda 6 katmanlı kaplama işlemi ile en uygun özelliklere sahip TiO_2 filmlerinin elde edilebileceğini belirledi. Ayrıca TiO2-6K filmlerin diğer filmlere kıyasla özellikle fotokatalitik uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahip olduğu sonucuna varmıştır (Durmaz, 2019).

Surve vd., ZnO ince filmleri, ince film transistörlerinde (TFT) cam alttaş üzerine TiO_2'yi aktif yarı iletken malzeme olarak seçip TiO_2'de anataz yapısını elde etmek için 500 °C'de 1 saat tavladılar. Ayrıca ZnO tabakasının kristalliğini arttırmak için numuneleri 300 ^oC de 1 saat tavlamışlardır. TiO_2 ince film tabakasının üzerinde 100 nm kalınlığında aktif yarı iletken ZnO ince filmi üretmek için püskürtme tekniğini kullandılar. İnce filmleri karakterize etmek için; XRD, XRR analizleri, UV/Vis spektrumu ve boşaltma voltajından yararlandılar. Sonuçta; cam alttaşın etki ettiği alandaki mobilitenin 5,19 cm^2/V-s ve eşik voltajının 1,76 V çıkması ZnO/TiO2 ince film oluşturmada uygun parametre değerleri olduğunu bulmuşlardır (Surve vd., 2019).

Hakki vd., çalışmalarında, sol jel daldırma yöntemini kullanarak TiO2/ZnO ince filmleri cam alttaş üzerine biriktirdiler. Metilende sentezlenen TiO2/ZnO kaplamaların fotoaktivitesi, yapısal ve yüzey özelliklerini araştırdılar. Farklı Ti/su mol oranlarına (1;0,66; 0,5 ve 0,4) sahip sollerdan hazırlanan TiO2/ZnO kaplamalar arasında, en yüksek sol derişimi (Ti/su mol oranı 1) %80 ile en yüksek metilen mavisi fotodegradasyonunu göstermiştir. Karakterizasyon metodu olarak XRD, FESEM, TEM, EDX ve UV-Vis seçildi. XRD analizi sonucunda ince filmin, anataz ve rutil fazlarını içinde barındırdığı görülmüştür. Ayrıca, sol derişiminin azaltılması ince film yüzeyindeki çatlakları ve topaklaşmaları arttırmıştır. Ti/su mol oranı 1 olan solden sentezlenen TiO2/ZnO kaplamanın TEM görüntüleri, TiO_2 ve ZnO

ince filmler arasında güçlü etkileşimin varlığını gösteren nanoyapının oluşumunu ortaya çıkartmıştır (Hakki vd., 2019).

Upadhaya vd., çalışmalarında borosilikat cam alttaşı 3000 rpmde döndürerek hazırladıkları TiO_2 ve ZnO solleri cam üzerine spin kaplama tekniği ile TiO_2, ZnO, ZnO/TiO2 ve TiO2/ZnO ince filmleri hazırladılar. İnce film oluştururken her bir kaplama arasında 120 ^oC ara kurutma ve sonrasında numuneleri 500 ^oC'de tavlama işlemi uygulamışlardır. Filmleri; XRD, FESEM, FT-IR analizleri ve WCA ile yüzey enerjilerini hesaplayarak karakterize ettiler. XRD analizi ile ZnO/TiO2 ve TiO2/ZnO ince filmlerde heksagonal ZnO ve TiO_2 anataz faz yapılarının varlığını kanıtlamışlardır. Ayrıca ince filmlerin ıslanabilirliği ve fotokatalitik aktivitesini incelemek için su temas açılarını (WCA) ve yüzey enerjilerini ölçmüşlerdir. ZnO/TiO2 ve TiO2/ZnO'nun WCA'sı sırasıyla 43,6º ve 26,3º; yüzey enerjileri sırasıyla 56,8 ve 67,2 mJ/m^2'dir.. İnce filmleri oktadekanoik asit ile modifiye ettiklerinde WCA değerinin ZnO/TiO2 ince filmi için 151º ve yüzey enerjisinin 18,6 mJ/m^2 ile süperhidrofobik yüzeye dönüştüğünü görmüşlerdir (Upadhaya vd., 2019).

Yoo ve Kim, çalışmalarında ZnO/TiO2 ince filmleri FTO cam alttaşı (40 x 30 x 1,1 mm) 2000 rpmde döndürerek sol-jel hidrotermal kaplama yöntemini kullanarak kapladılar. Camların kendi kendini temizlemesi ve geçirgen özelliklere sahip olması için bu metodu kullandılar. İnce filmleri, iki katman arasında 200 ^oC'de 30 dakika kuruttuktan sonra 400 ^oC'de 2 saat tavladılar. Ürettikleri ince filmleri karakterize edebilmek için XRD, FESEM, UV/Vis analizleri ve temas açısı ölçümlerinden yararlandılar. Temas açısı sonuçlarına; filmlerin geçirgenlik özelliklerini, kimyasal kararlılığını, hidrofobluğunu ve kendi kendini temizleme yeteneğini yorumlayabilmek için ihtiyaç duydular. ZnO/TiO2 filmin su temas açısını 76,96° olarak ölçtüler. Bazı numunelerde TiO_2 içeriği arttığında temas açısının azaldığını görmüşler İnce filmleri 30 dakika UV ile ışınlayarak, temas açılarını 36,68°, 16,32° ve 11,78° azaltmışlardır (Yoo ve Kim, 2021).

Ghrid vd., sol-jel spin kaplama tekniği kullanarak 600 ^oC, 700 ^oC, 800 ^oC ve 900 ^oC sıcaklıklarında tavlayarak $Cu_2O/TiO_2/Cu_2O/TiO_2$/Si heteroeklem sentezlemişlerdir. Heteroeklemler üzerinde ince filmlerde farklı tavlama sıcaklıkları, mikroyapısal, optik, elektriksel ve termal özellik parametrelerini incelediler. 900 ^oC'de TiO_2'nin saf rutil fazını veren numunelerin kademeli bir kristalleşme gösterdiğini bulmuşlardır. Araştırmaları

sonucunda tavlama sıcaklığını artırdıklarında hazırladıkları sol yapısının geliştiğini ve bant aralığının arttığını görmüşlerdir (Ghrib vd., 2021).

Wahab vd., düşük sıcaklıklarda (90–95 °C) sulu kimyasal büyüme (ACG) yöntemini sol jel tekniği ile kullanarak düzgün dağılmış ZnO ince filmler sentezlediler. İnce filmleri 250-300 °C'de tavlayarak cam altlık üzerine kaplamışlardır. İnce filmlerin yapısını XRD ve SEM analizleri kullanarak incelediler. ZnO ince filmler için absorpsiyon katsayısı ve bant aralığı çalıştılar. Tavlama sıcaklığının artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün azaldığını gözlemlemişlerdir (Wahab vd., 2013).

Dascalu vd., cam substrat üzerinde sol-jel spin kaplama tekniği ile amorf ZnO ve anataz TiO_2 ZT1 (%40 mol ZnO) ve ZT2 (%20 mol ZnO) ince filmlerin düşük maliyetle sentezlenebileceğini araştırdılar. ZnO ve TiO_2 sollerini 1000 ppm döndürme hızında cam alttaş (2 × 2,5 cm), üzerine damlatarak 280 ◦C'ye kadar her 30 dakikada bir ısıl işlem uyguladılar ve ardından 8. kata ulaştıklarında 450 ◦C'de 1 saat tavlayarak ince filmleri hazırladılar. Bileşimin yapısal, morfolojik ve yüzey kimyası özellikleri üzerindeki etkilerini buldular ve elektriksel davranışlarla ilişkilendirdiler. Karakterizasyon metodu olarak XRD analizi, Raman, SEM/EDX, UV/Vis spektroskopisi kullanılar. XRD ile ZnO karakteristik kristal fazı olmadan sadece kristal anataz yapısında indekslenen TiO_2'yi incelediler. Düzgün filmlerin tane boyutu 20 nm'nin altında olup homojen yapı sergilediklerini gördüler (Dascalu vd., 2021).

Bardakçı, TiO_2 ince filmleri sol-jel yöntemini kullanarak cam taşıyıcı üzerine kaplamıştır. Bu işlem için gerekli çözelti uygun miktarlarda titanyum (IV) n-butoksit, etanol, asetik asit ve deiyonize su içermektedir. Filmlerin cam taşıyıcı üzerine kaplanmasında 84 mm/dk düşey hızla daldırma yöntemi kullanılmıştır ve çok katmanlı filmler hazırlanmıştır. Her kaplama sonunda 10 dakika süresince 110 ^{o}C'de kurutma işlemi yapılan filmler son olarak 550 ^{o}C'de 1 saatlik tavlamaya tabii tutulmuştur. Film kalınlığı, katman sayısı ve son ısıl işlem öncesi yapılan kurutma işlemlerine bağlı olarak değişmektedir. Filmlerin kristal yapı analizlerinde TiO_2 filmlerin anataz yapı da olduğunu XRD kullanarak görmüştür. Bardakçı, kullandığı kimyasal maddelerin çözelti hazırlarken yüksek saflıkta olmasının önemini vurgulamıştır. Laboratuar ortamının sıcaklığı ve nemi çözeltinin ömrü açısından

çok önemlidir. İnce film oluşturmak için uygun koşulların; oda sıcaklığının 20-25 ^{o}C ve nemin %40 altında olması gerektiğini söylemiştir (Bardakçı, 2007).

Glöß vd., çalışmalarında; yansıma önleyici ve temizlemesi kolay özellikler elde etmek için dört katmanlı TiO_2 ince filmini püskürtme tekniği kullanarak oluşturdular. Katmanlar arasında 200 ve 250 ^{o}C'lerde ön ısıtma uyguladılar ve son katmandan sonrasında da 400 ^{o}C'de 1 saat tavladılar. Cam ve PET yüzeyler yaptıkları deneylerde karakterizasyon metodu olarak UV/Vis ve temas açısını kullanılar. Süperhidrofilik davranışın (θ <10°) cam yüzeylerde 1,5 saat sonra aktive olduğunu görmüşlerdir (Glöß vd., 2008).

Sarıgül ve Sorar, çalışmalarında sol-jel kaplama yöntemi kullanarak cam ve ITO alttaş üstüne TiO_2 ince filmler kaplamışlardır. TiO_2 solünde; titanyum (IV) n-bütoksit, asetik asit ve etanol kullanmışlardır. Hazırladıkları TiO_2 solünü cam alttaşa 2000 rpm döndürme hızında 1 dakika boyunca kaplama işlemini gerçekleştirerek ardından 120 ^{o}C ara kurutma 500 ^{o}C' de tavlama işlemi uygulamışlardır. İnce filmlerde çalışma parametresi olarak ara kurutma, tavlama sıcaklıkları ve katman sayısı (1, 3, 5 ve 7) seçilmiştir. Filmlerin yapısal analizi XRD kullanılarak yapılmıştır. 7 katlı olarak hazırlanan ve 500 ^{o}C' de tavlama işleme tabi tutulan film anataz kristal yapısında olduğunu bulmuşlardır. İnce filmlere yapılan XRD analizi sonucunda 3 katlı TiO_2 filmlerin (101) düzlemindeki tepe şiddetinin 1 katlı filmlere göre daha fazla olduğunu görmüşlerdir. Sarıgül ve Sorar, filmlerin SEM görüntülerini incelediklerinde film yüzeylerinin düzgün ve homojen olarak kaplandığını gözlemlemişlerdir. Cam alttaş üzerine kaplanmış TiO_2 ince filmlerin geçirgenlik grafiklerini incelediklerinde filmlerdeki katman sayısı artıkça grafiklerdeki tepe ve çukur sayısının da arttığına şahit olmuşlardır (Sarıgül ve Sorar, 2016).

Niu vd., çalışmalarında ITO iletken cam alttaş üzerinde sol-jel daldırarak kaplama yöntemini kullanarak TiO_2 ince filmini ürettiler. Cam alttaşı sol içinde, 15 dakika beklettikten sonra kaptaki solü 3 damla/sn hızında dışarı çıkarmışlardır. Daha sonra ince film kaplanan iletken camı kurutma kabininde 15 dakika kurutmuşlardır. Deneylerde kullandıkları parametreler; katman sayısı (1, 2 ve 3), ara kurutma (150, 200, 250 °C) ve tavlama sıcaklığı (300 ve 400 °C) değişimleridir. İnce film yapılarını karakterize etmek için XRD, SEM ve elektrokimyasal performans analizi yapmışlardır. 250°C altında TiO_2 filminin

amorf yapıya sahip olduğu, 300°C'de filmin kristalleşmeye başladığını ve 400 °C'de film yapısının anataza dönüştüğünü görmüşlerdir (Niu vd., 2015).

Li vd., görünür ışık kaynaklı süperhidrofilik anataz gözenekli ince filmleri, kolay temizlenebilir ve buğulanma önleyici özellikler yükleyerek kontrollü bir şekilde amonyak ve nitrik asidin nötralizasyonu yoluyla sol-jel spin kaplama yöntemi ile faz ayrımı yaparak sentezlediler. Yüzey mikroyapısı, kristal yapı, yüzey kimyasal bileşimi, geçirgenlik, hidrofilik, buğu önleyici ve kolay temizlenebilir özellikler filmlerin süper alan derinliği; mikroskop, atomik kuvvet mikroskobu, XRD, Xray fotoelektron spektroskopisi, UV-Vis ve otomatik temas açısısırasıyla ölçüm cihazı ile karakterize ettiler. $NH_3 \cdot H_2O$ derişimi ile ortalama gözenek boyutu %0,7'den hacimce %1,1'e yükselirken anataz gözenekli ince filmlerin sayısı 1,05'ten 2,36 μm'ye yükselir ve su temas açıları 5,2°'den 1,7°'ye düşer. Ayrıca, X-ışını fotoelektron spektroskopisi Ti–O bağları ve Si–O olduğunu göstermektedir. Gözenekli alandaki numune yüzeyindeki bağların alt kısmı, soda-kireç camı ile Si-O bağlarıdır. Bu filmler mükemmel görünür ışık kaynaklı süper hidrofilik, buğulanmayı önleyici ve temizlemesi kolay özellikler sergiler (Li vd., 2017).

Ersundu, katkılı ve katkısız TiO_2 esaslı çözeltilerden elde edilen jellerin ısıl karakterizasyonları termogravimetrik diferansiyel termal analiz (TG/DTA) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TG/DTA sonuçları ışığında, TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesi en yüksek olan anataz fazının kristalizasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Anataz fazının kristalizasyon sıcaklığı ve cam altlık malzemenin cam geçiş sıcaklığı göz önünde bulundurularak, fotokatalistler hava ortamında 500 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş ve fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur (Ersundu, 2017).

Göçer vd., bu çalışmada; TiO_2 kristal yapıları belirlemek için XRD , enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile donatılmış SEM, parçacık boyutunu belirlemek için BET analizi ve bağları belirlemek için FT-IR analizi kullanarak sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Sonuçlar, 2θ piklerde 25^o, 38^o, 48^o'de TiO_2 nanopartiküllerinin varlığı tespit edilirken, 65^o ve 70^o piklerde TiO tespit edildiğini göstermektedir. EDX analizi sonuçlarına göre; Ti, O, Au ve C elementleri belirlenmiştir. FT-IR analizine göre, 450 cm^{-1}'de oluşan pik TiO_2 varlığını gösterir. BET analizine göre; TiO_2'nin yüzey alanı 65 m^2/g olarak belirlendi ve bu ticari TiO_2'den (40 m^2/g) önemli ölçüde yüksektir. Sonuçlar, literatürde kullanılanlara

göre azalan sıcaklıklarda TiO_2 elde etmenin mümkün olduğunu göstermektedir. Ek olarak, oda sıcaklığında sentezlenen TiO_2 karakterizasyonu, yüksek sıcaklıklarda (>400C^o) gerçekleştirilen önceki çalışma sonuçlarından elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında benzerdir (Göçer vd., 2020).

Yıldız ve Evcin bu çalışmada cam yüzeylerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için sol-jel daldırmalı kaplama tekniğiyle TiO_2 ve ZrO_2 kaplamaları elde etmişlerdir. Kaplanan numunelerin morfolojisi ve tabaka kalınlığı SEM-EDX ile, yüzey pürüzlülüğü ise Nanovea ST-400 non-contact optical profilometre ile ölçülmüştür. Yüzeyin mekanik özelliği TQC Kalem Sertliği Test Cihazı ile karakterize edilmiştir. Bunun sonunda mekanik özellikleri iyileştirilmiş cam kaplamalar üretilmiştir (Yıldız ve Evcin, 2019).

Shamala ve Vishwas, TiO_2 ince filmleri, cam ve silikon gibi çeşitli substratlar üzerinde sprey piroliz yöntemiyle hazırlamışlardır. Sprey solüsyonu, titanyum-tetra isopropoksitin (TTIP) etanol içinde çözülmesiyle hazırlanır. Bu filmlerin optik, yapısal ve dielektrik özellikleri sırasıyla geçirgenlik spektrumları, XRD, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), kapasitans-gerilim (C-V) özellikleri ile incelenir. TiO_2 metal oksit yarıiletken kapasitörler, TiO_2 olarak dielektrik ortam kullanılarak üretilir. TiO_2 filmin dielektrik sabitini belirlemek için C-V grafikleri analiz edilir. TiO_2 filmlerin altlık sıcaklığına olan bağımlılığı araştırılmıştır (Shamala ve Vishwas, 2022).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Materyaller

Deneylerde kullanılan kimyasallar ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Kimyasallar

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan su deiyonize sudur.

Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasalın Adı	**Formülü**	**Molekül Ağırlığı (g/mol)**	**Firma Adı**
Titanyum (IV) isopropoksit, %99	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	284,26	Acros
Titanyum (IV) n-bütoksit, %99	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	340,35	Acros
Ethanol, %99,9	C_2H_5OH	46,07	Merck
Glacial Asetik Asit, %99,8	$C_2H_4O_2$	60,05	Merck
Çinko Nitrat-6-hidrat kristali	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	297,47	Merck

4.1.2. Cihazlar

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan cihazlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	**Markası**	**Kullanım Amacı**
Ultasonik Banyo	Bandelin Sonorex RK 100	Cam substratların temizlenmesinde kullanıldı.
Magnetik Karıştırıcı	WiseStir Wisd	İnce film solüsyonlarının hazırlanması işlemlerinde kullanıldı.
Etüv	Heraeus Hanau	İnce film ara kurutma işlemlerinde kullanıldı.
Döndürerek Kaplama Ünitesi (Spin Coating)	Opto Sense Spin 2000	Hazırlanan TiO_2 ve ZnO sollerinin cam alttaş üzerine kaplanmasında kullanıldı.

Yatay Tüp Fırın	MSE Furnace	Kaplamaların kürlendirilmesinde kullanıldı.
Vakum Kaplayıcı	Leica EM ACE 200	Cam numunelere iletkenlik vermek için Pt kaplamada kullanıldı.
Damlatma Açısı Ölçüm Cihazı	Krüss	Kaplanan yüzeyin temas açısını ve yüzey enejisini ölçmek için kullanıldı.
Heavyduty kolon stand Cihazı	Mitutoyo	İnce film kaplamalarının yüzey pürüzlülüğünü ölçmek için kullanıldı.

4.2. Sollerin Hazırlanması

TiO_2 solü:

Ti kaynağı, EtOH, Glasial asetik asit, deiyonize su belirlenen hacim oranlarında (1:15:3:1,5 ml) kullanıldı. Cam alttaşların ön temizlik işlemleri yapıldıktan sonra kapaklı cam behere Ti kaynağı (Titanyum isopropoksit ve Titanyum n-bütoksit) ve çözücü olarak etanol eklenerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karışması sağlandı. Başka bir kapta glasial asetik asit ile deiyonize su iyice karıştırıldı. Ardından elde edilen iki çözelti manyetik karıştırıcı altında 3 saat damla damla ilave edilerek karıştırıldı, berrak bir sol oluşturuldu (Şekil 4.1). Çözeltinin nemden etkilenmemesi için kapağı her aşamada kapalı tutuldu. Çözeltide hiçbir zaman çökelme ve bulanıklık olmamasına dikkat edildi (Bardakçı, 2007). Berrak TiO_2 solü ince film kaplamak için hazır hale getirildi.

ZnO solü:

ZnO solü; Çinko-6-hidrat kristali, EtOH ve deiyonize su 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak berrak ZnO solü oluşturuldu ve sol, ince film kaplamak için hazır hale getirildi.

4.3. İnce Filmlerin Hazınlanması

İnce filmlerin oluşturulmasında Opto-Sense Spin 2000 kaplama cihazı kullanıldı. İnce film kaplama cihazı döndürme hız adımları; 500 rpm (5 sn) - 1200 rpm (10 sn) -1700 rpm (20 sn) - 1200 rpm (10 sn) - 500 rpm (5 sn) olarak uygunlandı. İnce film kaplamalarında 100, 150 ve 250 ^oC'lik farklı ara kurutma sıcaklıkları test edildi. Elde edilen solden 50 µl sol damlası alttaşın merkezine damlatıldı ve alttaş sırasıyla belirlenen döndürme programında ince film kaplama işlemi gerçekleştirildi. Bu tez çalışmasında katman sayıları ve ara kurutma sıcaklıkları ince film kaplama parametreleri olarak çalışıldı.

Örnek adlandırma:

TiO2 4-6K→4, 5 ve 6 kat TiO_2 ince film kaplamaları

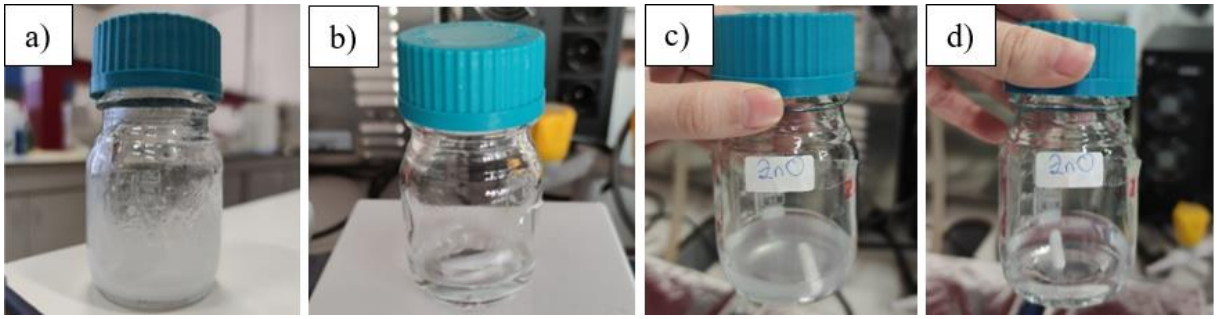
ZnO 3-4K→ 3 Kat ZnO ve 4 Kat ZnO

ZnO/TiO2 4-6K→ 5 kat TiO_2 üzerine 4, 5 ve 6 kat ZnO ince film kaplamaları

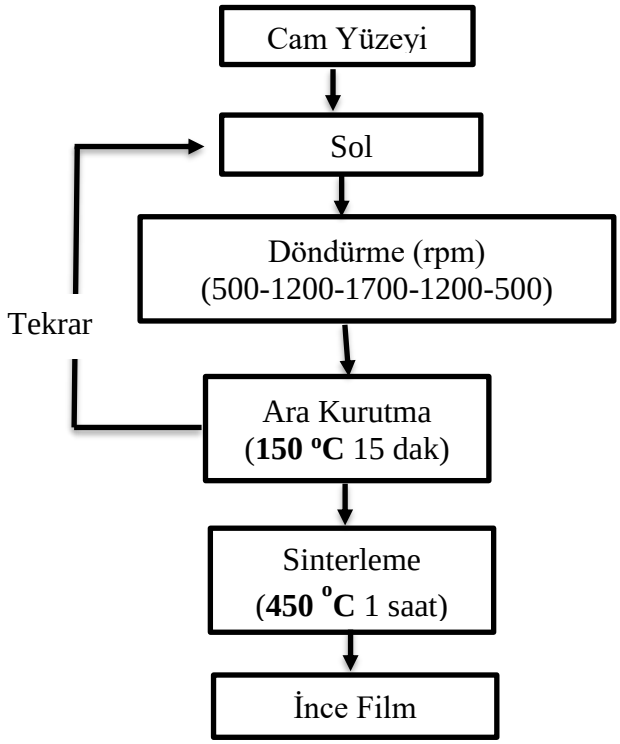
TiO2/ZnO 4-6K→ 3 ve 4 kat ZnO üzerine 4, 5 ve 6 kat TiO_2 ince film kaplamaları

Tüm ince film kaplamaları her bir katman kaplandıktan sonra 100, 150 ve 250 °C' de olmak üzere 15 dk ara kurutma yapıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Son aşama olarak kristallenmelerini sağlamak için yatay tüp fırında her bir numuneye 450, 500 ve 550 ^oC'lerde 1 saat tavlama işlemi uygulandı.

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO_2 ve ZnO sollerin görünüşleri Şekil 4.1'de, cam alttaşlar üzerine kaplanan ince film akış diyagramı da Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Sollerin oluşturulması aşamasındaki görünüşleri a) Hidrolizden önce TiO_2 solü, b) Hidrolizden sonra TiO_2 solü, c) Hidrolizden önce ZnO solü, d) Hidrolizden sonra ZnO solü.



Şekil 4.2. Döndürerek kaplama yöntemiyle ince film kaplamanın akış diyagramı.

4.4. İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Cam alttaş üzerine kaplanan ince filmlere yapılan analizler; SEM, FTIR, yüzey pürüzlülüğü, yüzey enerjisi ve temas açısı Bosch ve Siemens Ev Aletleri Fabrikası'nda, XRD analizi ise Eskişehir ARUM (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuarı) ve BITUAM (Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi) 'da yapıldı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Tescan Vega 3 cihazı kullanıldı. 150x ve 1.00 kx büyütmelerde görüntüler alındı.

Fouirer dönüşümü kızılötesi spektrofotometresi (FT-IR): İnce film bağ yapısı hakkında bilgi edinmek için 4700, Jasco cihazı kullanıldı. İnce filmlerin IR spektrumları, 4400 cm^{-1} ve 450 cm^{-1} aralığında alındı.

X ışını difraktometresi (XRD): İnce filmlerin kristal fazı X'Pert-Pro difraktometre, Panalytical, Hollanda cihazı kullanılarak belirlendi. Cu k = 1.540598 Å olan X-ışını dalgaboyuna sahip Bragg açısıdır. Orta ve geniş açı bölgesinde (2θ = 10 ila 80°) Ti ve Zn pikleri gözlendi.

Yüzey enerjisi ve temas açısı ölçümü: İnce film yapısının hidrofobikliğini belirlemek için Krüss cihazı kullanıldı.

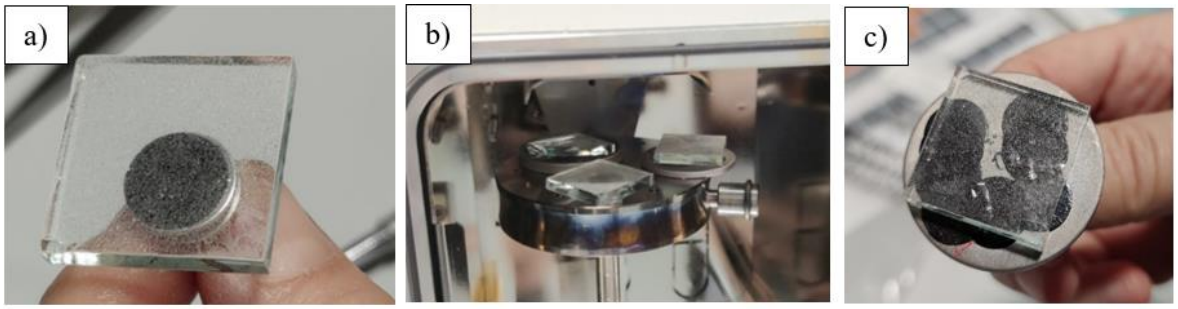
Yüzey pürüzlülüğü: Elde edilen ince filmler yapılarının kaplamaya uygunluğu belirlendi. Numunelerin yüzey pürüzlülüğü Mitutoyo Heavyduty kolon stand cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Cam altlıklar üzerine kaplanmış ince filmlerin yüzey morfolojisini incelemek için SEM, EDS, FTIR, XRD analizi, yüzey enerjisi, yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı ölçümleri yapıldı.

5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Cam altlıkların SEM görüntülerini görebilmek için yüzeyin iletken olması gerekmektedir. Bundan hareketle iletken yüzey oluşturmak için Leica EM ACE 200 vakumlu kaplama cihazı ile cam altlıklara Au kaplandı. Şekil 5.1 'de numunelere Au kaplama işlem adımları sırasıyla görülmektedir.



Şekil 5.1. SEM analizi öncesi numunelere iletkenlik kazandırılma aşaması a) Au kaplanmamış numune b) Au kaplama işlemi c) Au kaplı numune.

TiO_2, ZnO, TiO2/ZnO ve ZnO/TiO2 ince film kaplamaların yüzey morfolojileri SEM yardımıyla incelendi. İnce filmlere ait 150x ve 1.00 kx büyütmede çekilen SEM görüntüleri Şekil (5.2-5.14)'te verilmiştir.

Şekil (5.2-5.5) incelendiğinde TiO2-4K numunesinde 5 ve 6 katlılarla kıyaslandığında kaplamanın yetersiz kaldığı ve TiO2-6K numunesine göre yüzeyde daha çok adacık yapılarının oluştuğu görüldü. TiO_2 ince film katman sayılarına ait görüntüler incelendiğinde en düzgün film yapısını veren numune TiO2-5K'dır. Ortaya çıkan bu sonuca göre ZnO doplama deneylerinde TiO2-5K ince film üzerine Zn doplaması yapılarak deneylere devam edildi.

Saf TiO_2 filmlerin SEM/EDS görüntüleri incelendiğinde, Şekil (5.2-5.5)'te gösterildiği gibi film yüzeylerinin nano boyutta homojenlik göstermelerine karşın makro boyutta yüzeylerin genelinde çatlaklara rastlanmıştır. Bu görülen çatlaklarla ilgili olarak ince

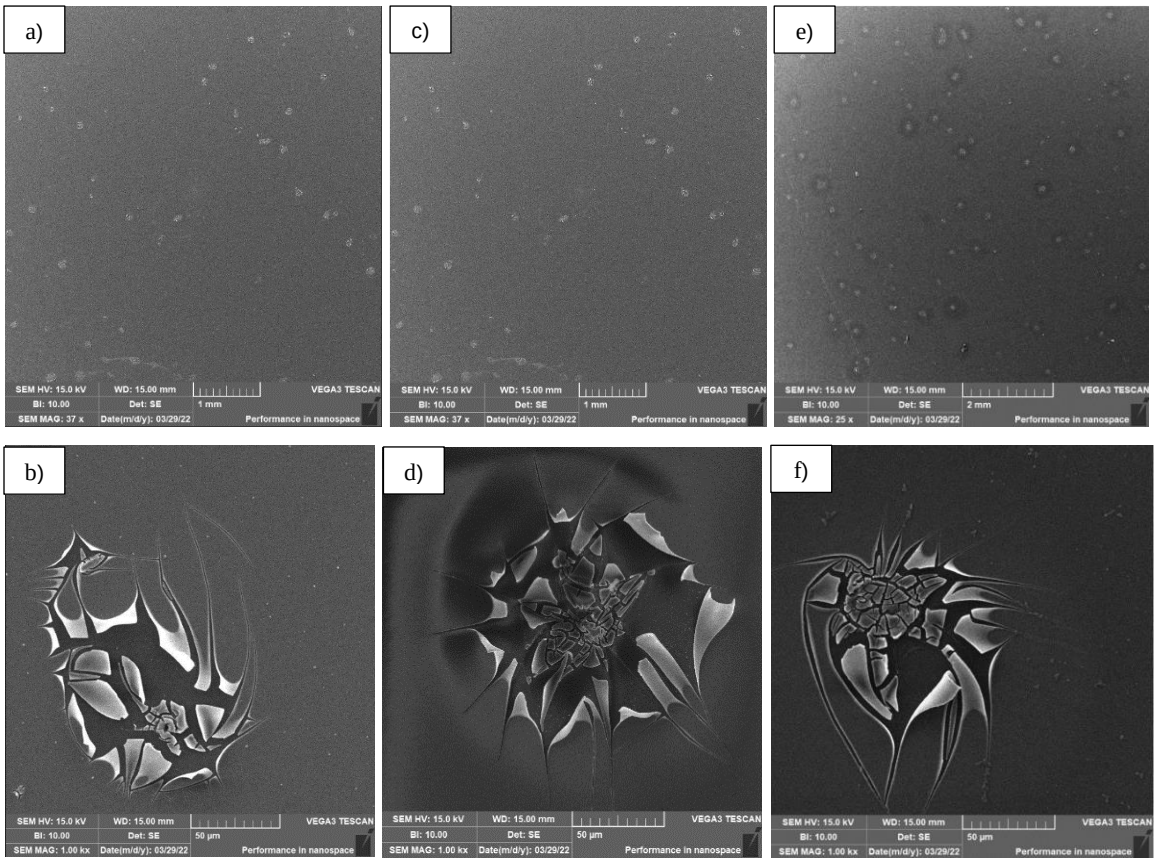
filmlere ait yüzey yapıları literatür ile kıyaslandığında, diğer çalışmalarda sergilenen yüzey görüntüleri ile benzerlik göstermektedir. Bu çatlakların sebebi; çözeltiye katılan asit türü (Dunuwila vd., 1994), filmlerdeki dahili stres ve büzülme (Yazid vd., 2019), film üretiminde kullanılan çözeltinin molaritesi (Lin vd., 2012), kurutma işlemi ve yüzey stresi olduğu düşünülmektedir (Elfanaoui vd., 2011). Bu tür çatlaklıkların bazı uygulamalar için örneğin fotokatalitiklik üzerine olumlu etkisi (Bonelli vd. 2017) ve bu türdeki filmlerin sensörler ve biyouygulamalarda özel kullanım alanları mevcuttur (Ramirez-Del-Solar ve Blanco, 2017).

TiO2/ZnO ve ZnO/TiO2 ince filmlerin SEM/EDS görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.2-5.13) filmlerin yüzey yapılarının ZnO doplamaya, ara kurutma sıcaklığına ve katman sayısına bağlı olarak değişiklik gösterdiği görüldü. Şekil 5.8 ve 5.9'dan hareketle 150 ^{o}C ara kurutma sıcaklığında TiO_2 ince film yapısının 250 ^{o}C'ye göre cam alttaşa daha iyi tutunduğu görülmektedir. Alttaşa iyi tutunan TiO_2 üzerine doplanan ZnO ince film katmanı da 250 ^{o}C'dekine göre daha homojen yayılmıştır. TiO_2 ince film katmanının üstte olduğu TiO2/ZnO filmlerde ise 4 kat ZnO üzerine 4 kat TiO_2'nin eklendiği TiO2/ZnO-4K** numunesinde adacıklar arası mesafenin az, bütünleşik bir film yapısının olduğu görülmektedir (Şekil 5.13). ZnO'nun en üst ince film katmanındaki SEM görüntüleri incelendiğinde TiO_2'nin üstte olduğu görüntülere göre daha homojen düzgün bir film oluşturduğu söylenebilir (Şekil 5.7, 5.11 ve 5.13). Ara kurutma sıcaklığı arttıkça adacıklar arasında mesafelerin arttığı görülmektedir. Katman sayısı arttırıldığında film yüzeylerinde görülen çatlakların arttığı ve bu çatlaklar arasında kalan adacık boyutlarının küçüldüğü anlaşılmaktadır (Nebi, 2021). Şekil 5.7'de ZnO doplu ZnO/TiO2-5K ve ZnO/TiO2-6K numunelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde film yapısının sıkı taneli homojen bir yapıya sahip olduğu (Wahab vd. 2013) ve ara kurutma sıcaklığı arttıkça tanecikler arası mesafenin da arttığı görülmektedir. ZnO/TiO2-5K ve ZnO/TiO2-6K numuneleri kendi içinde kıyaslandığında ZnO doplamada 6 katın 4 kata göre daha sıkı taneli bir ince film yapısı oluşturduğu söylenebilir. Saf ZnO ince filmin SEM görüntüleri incelendiğinde ZnO-3K numunesinin ZnO-4K'ya göre alttaşa daha düzgün dağıldığı görülmektedir (Şekil 5.14).

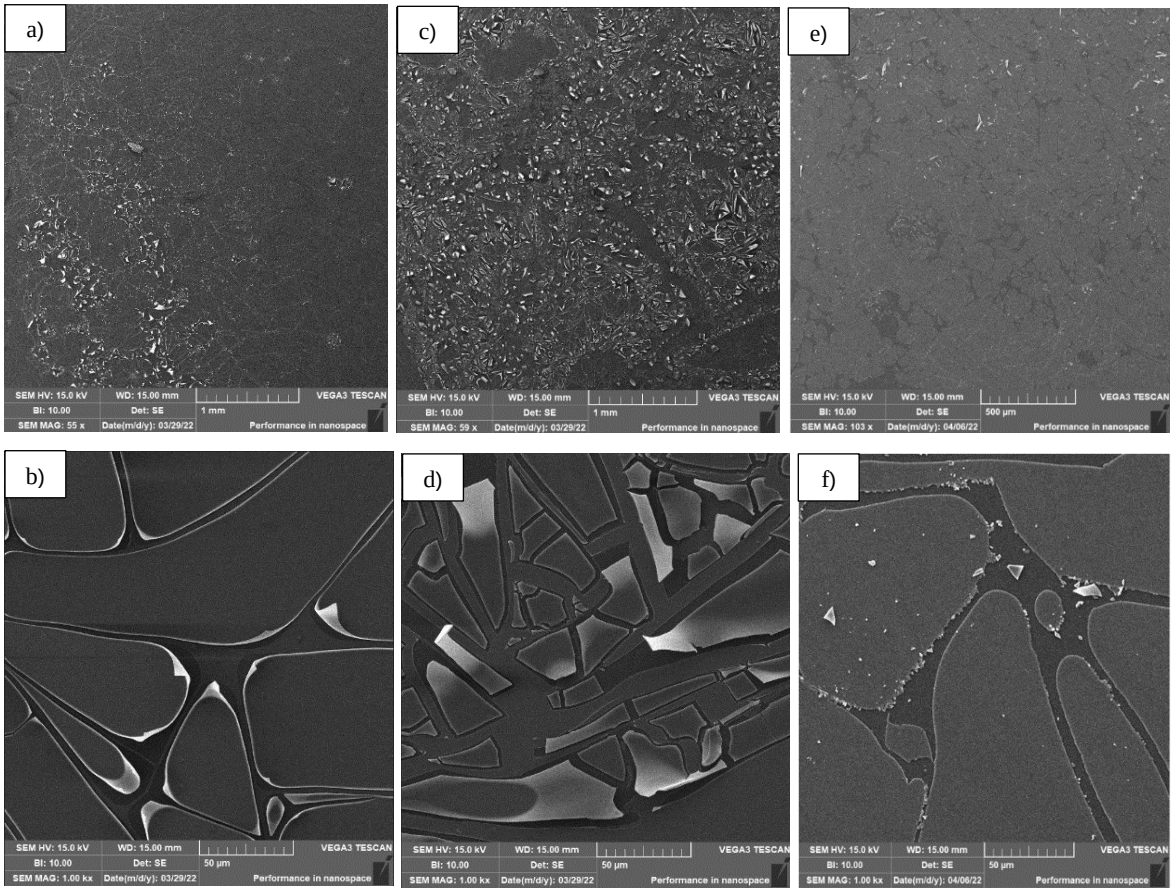
Tüm SEM görüntülerinde ZnO ince filmler incelendiğinde daha pürüzlü ve homojen olmayan bir yüzey görünümüne sahip olduğu görülmektedir. Gözenekli ve ayrıca aglomera ince film yapısına sahip TiO2/ZnO ve ZnO/TiO2 numuneleri ZnO ile karşılaştırıldığında; TiO_2 ince filmler daha homojendir (Örneğin Şekil (5.2-5.5)). Şekil 5.3'te TiO_2 ince

filmlerde; sol, cam alttaşa iyi yapışır ve ince film katman sayısı arttırıldıkça film tabakasının kalınlaştığı görüldü. İnce filmlere ayrıntılı olarak bakıldığında TiO2/ZnO ve ZnO/TiO2 numunelerinin düzgün bir film dağılımına, yüksek yoğunluğa ve geniş yüzey alanına sahip olduğu testler sonucunda yorumlanmaktadır. Film kalınlığı 4, 5 ve 6 kat olarak arttırıldığında ince film yapısının iyileştiği SEM görüntüleriyle açıklanabilir (Örneğin Şekil (5.6-5.13)) (Firdaus vd., 2012). TiO2/ZnO ve ZnO/TiO2 ince filmlerin kristal kalitesi tavlama sıcaklığı ile doğru orantılı olarak artmıştır (Prasada Rao ve Santhoshkumar, 2009; Raoufi ve Raoufi, 2009; Uthirakumar ve Hong, 2009).

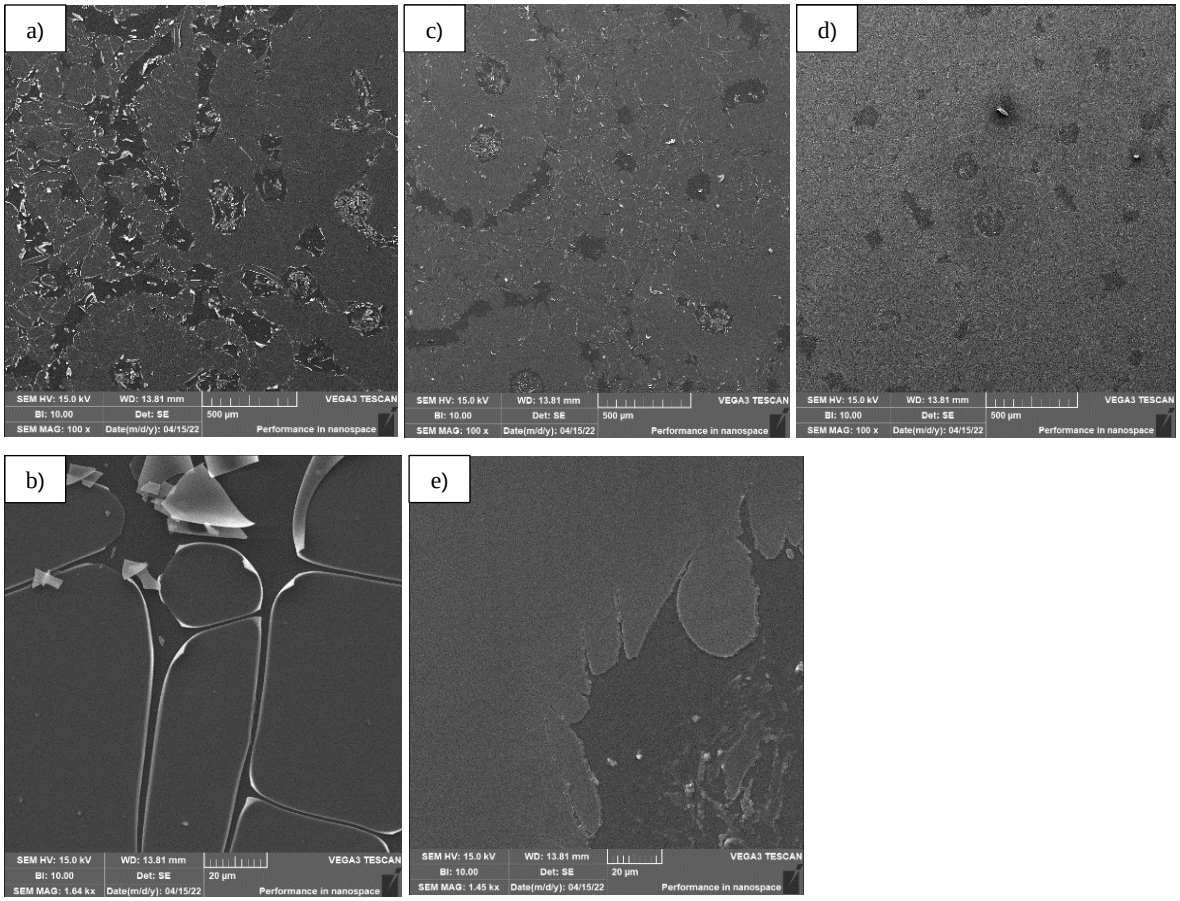
Sonuç olarak; ZnO doplama, katman sayısı, farklı ara kurutma ve tavlama sıcaklığı gibi farklı parametrelere bağlı olarak oluşturulan ince film numunelerinin SEM/EDS analizleri sonuçları yukarıda verilen literatür karşılaştırmaları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.



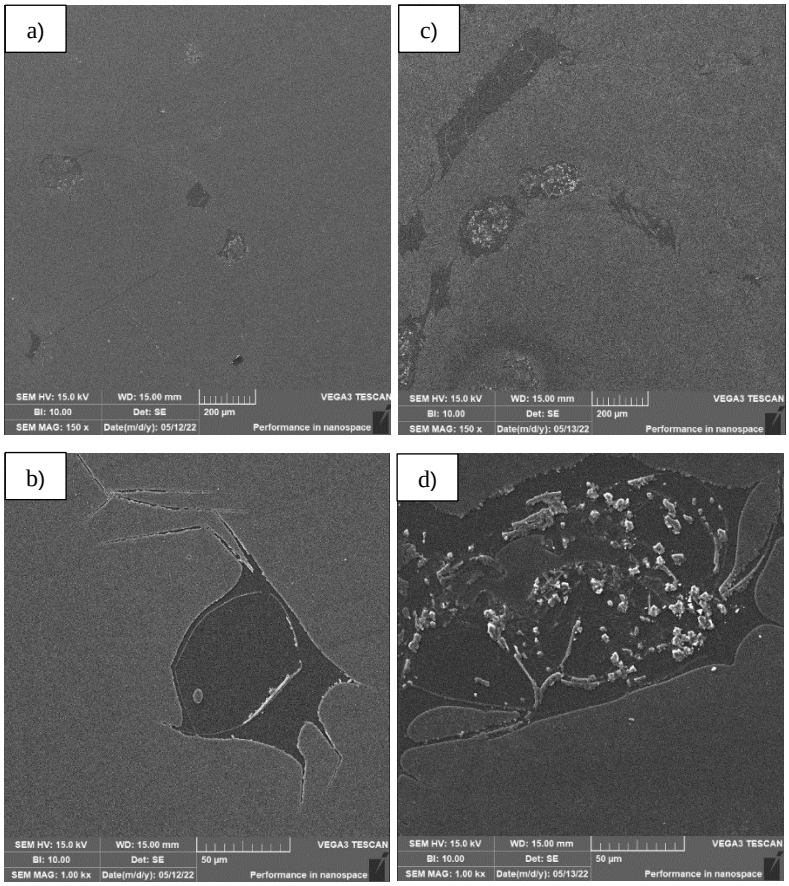
Şekil 5.2. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 100 ^oC: Tavlama sıcaklığı 450 ^oC) a) TiO2-4K, 150x b) TiO2-4K, 1.00kx c) TiO2-5K, 150x d) TiO2-5K, 1.00kx e) TiO2-6K, 150x.



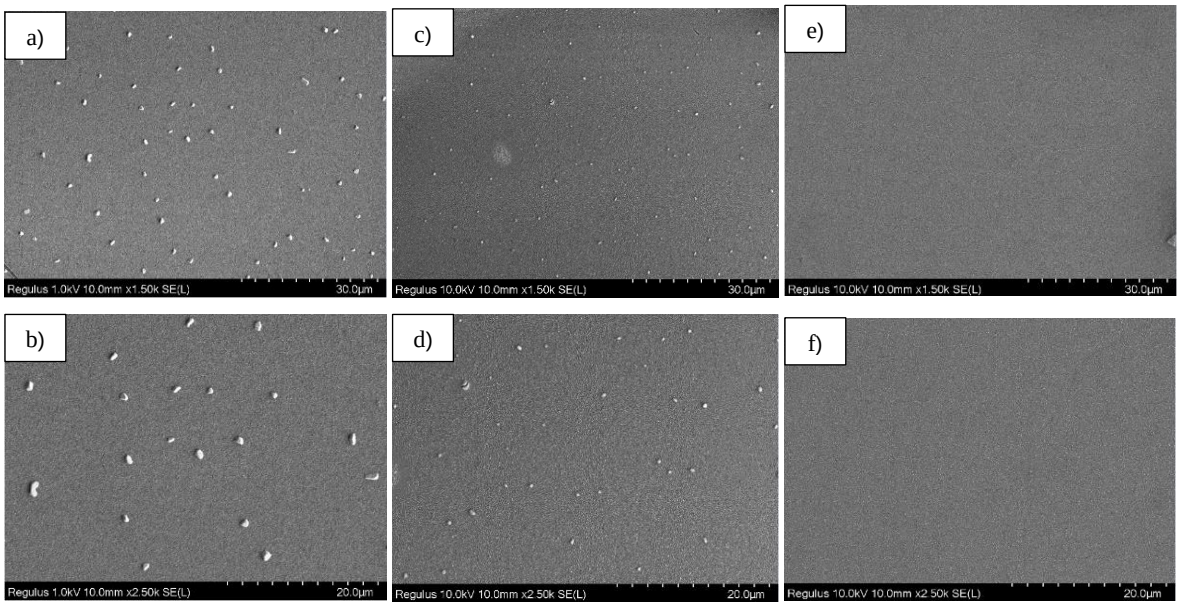
Şekil 5.3. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) TiO2-4K, 150x b) TiO2-4K, 1.00kx c) TiO2-5K, 150x d) TiO2-5K, 1.00kx e) TiO2-6K, 150x.



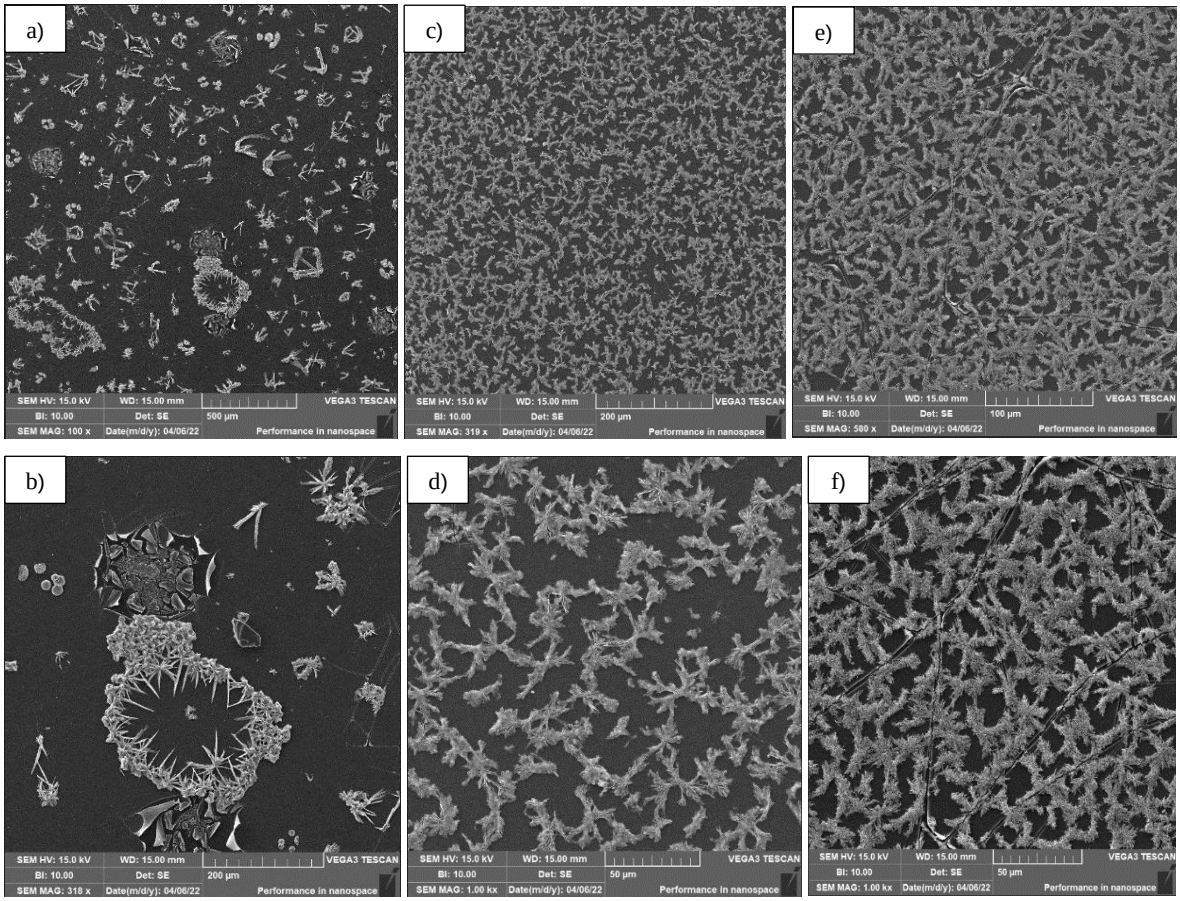
Şekil 5.4. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2-4K, 150x b) TiO2-4K, 1.00kx c) TiO2-5K, 150x d) TiO2-6K, 150x e) TiO2-6K, 1.00kx.



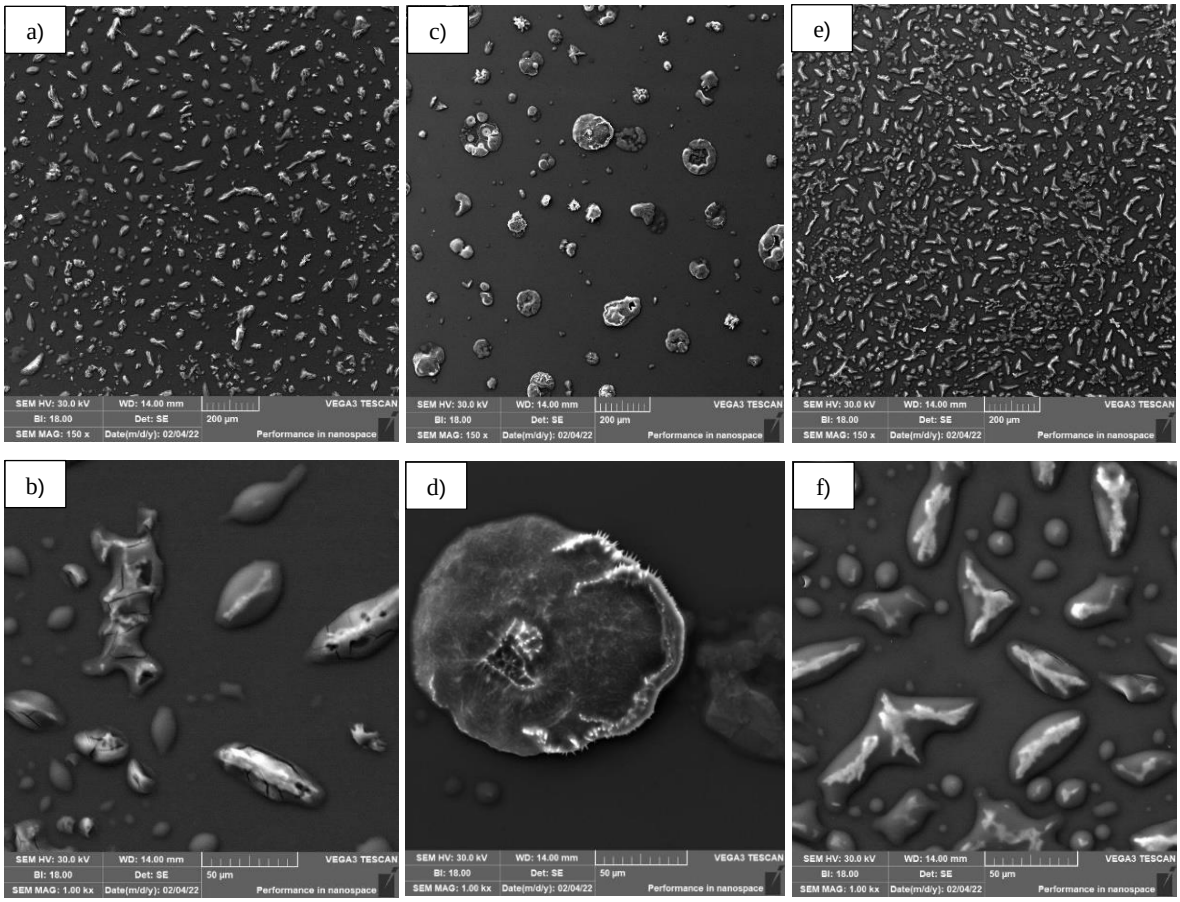
Şekil 5.5. Titanyum isopropoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 550 ºC) a) TiO2-4K, 150x b) TiO2-4K, 1.00kx c) TiO2-5K, 150x d) TiO2-5K, 1.00kx.



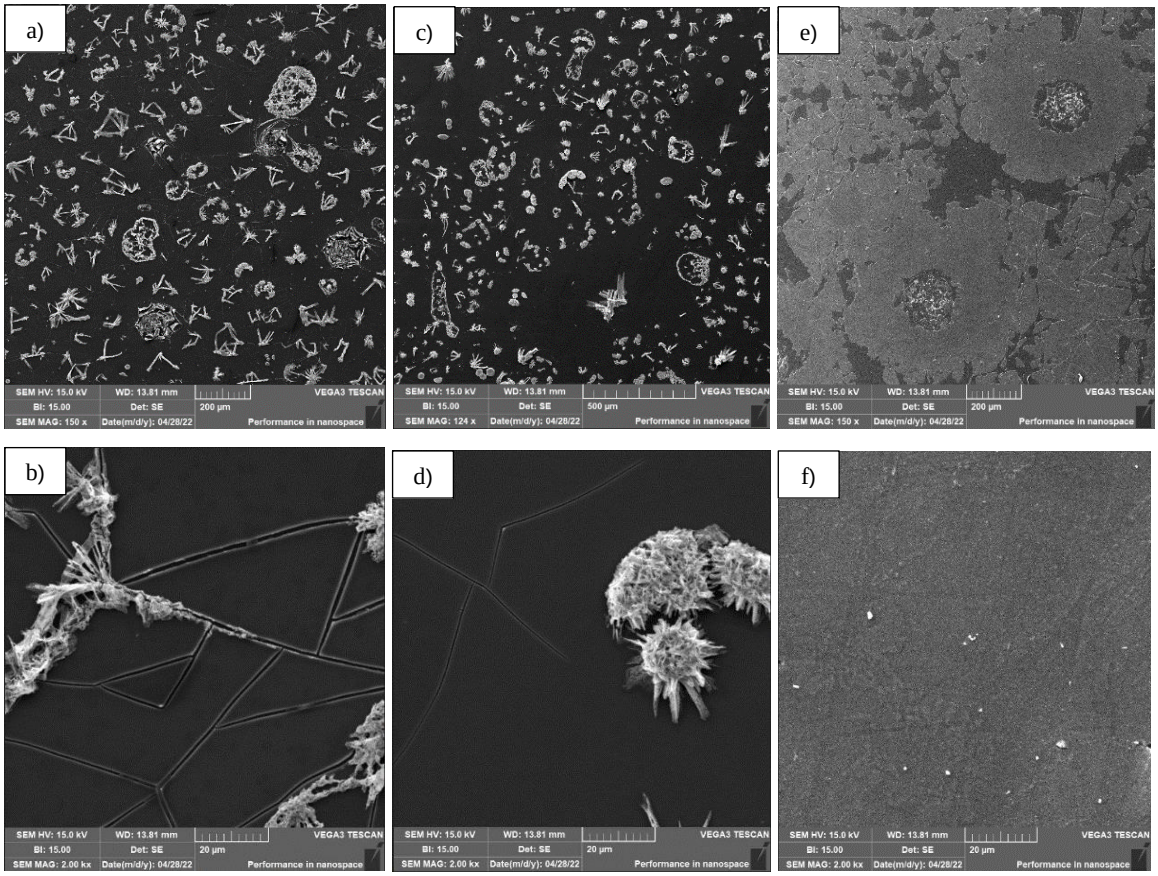
Şekil 4.6. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (1.50k ve 2.50k büyütme: Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K, 1.50k b) ZnO/TiO2-4K, 2.50k c) ZnO/TiO2-5K, 1.50k d) ZnO/TiO2-5K, 2.50k e) ZnO/TiO2-6K, 1.50k f) ZnO/TiO2-6K, 2.50k.



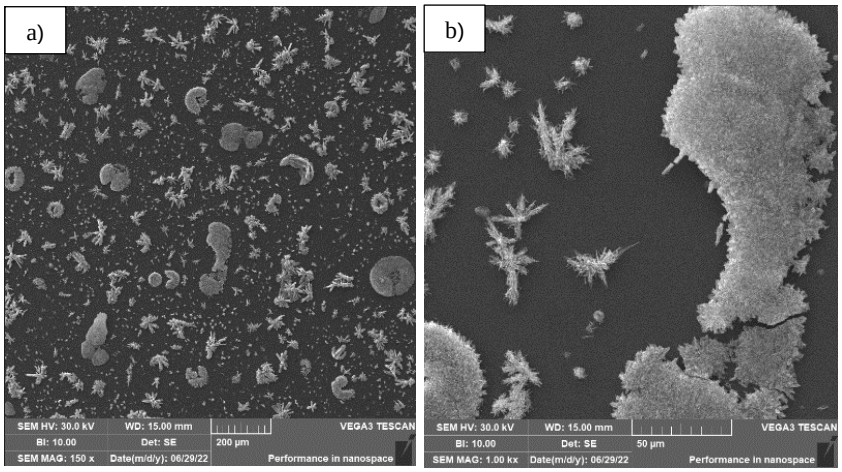
Şekil 5.7. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 450 ^{o}C) a) ZnO/TiO2-4K, 150x b) ZnO/TiO2-4K, 1.00kx c) ZnO/TiO2-5K, 150x d) ZnO/TiO2-5K, 1.00kx e) ZnO/TiO2-6K, 150x f) ZnO/TiO2-6K, 1.00kx.



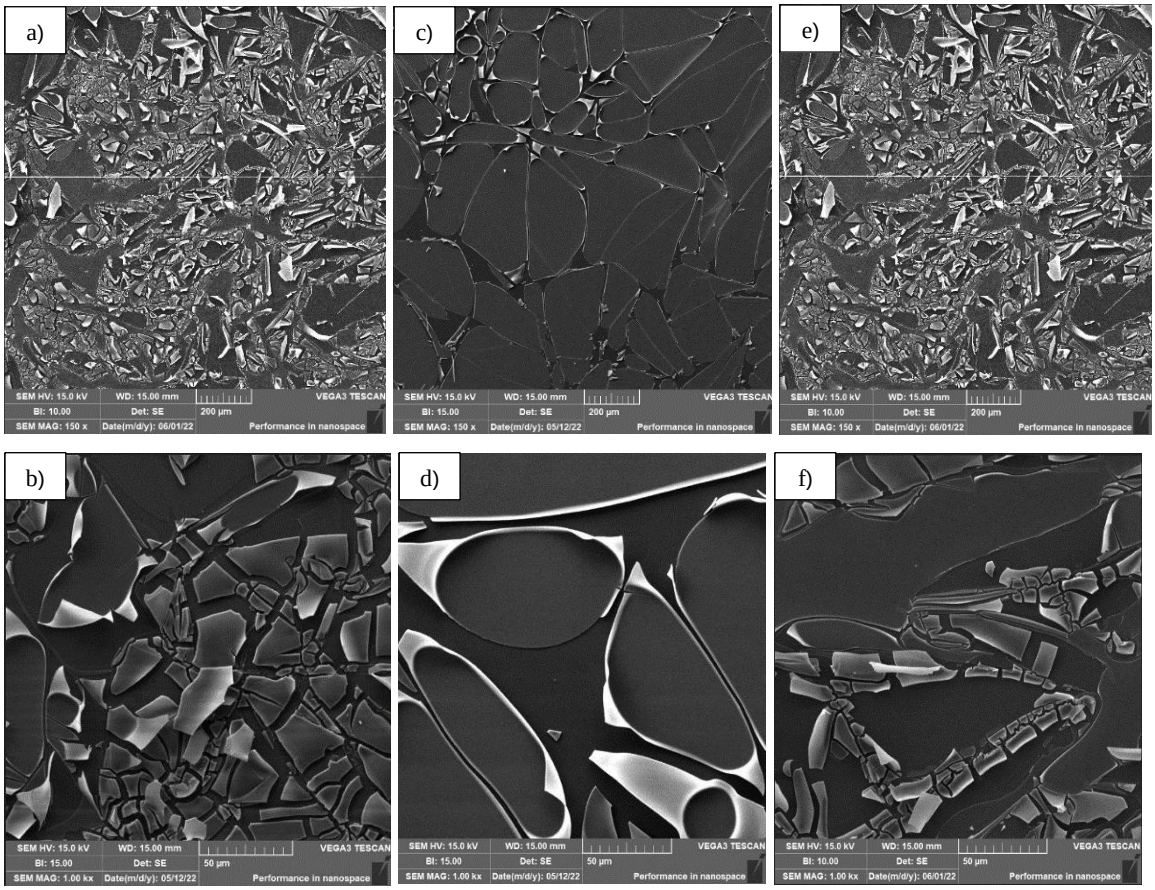
Şekil 5.8. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 250 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K, 150x b) ZnO/TiO2-4K, 1.00kx c) ZnO/TiO2-5K, 150x d) ZnO/TiO2-5K, 1.00kx e) ZnO/TiO2-6K, 150x f) ZnO/TiO2-6K, 1.00kx.



Şekil 5.9. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 2.00kx büyütme: Ara kurutma 100 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C) a) ZnO/TiO2-4K, 150x b) ZnO/TiO2-4K, 1.00kx c) ZnO/TiO2-5K, 150x d) ZnO/TiO2-5K, 1.00kx e) ZnO/TiO2-6K, 150x f) ZnO/TiO2-6K, 1.00kx.

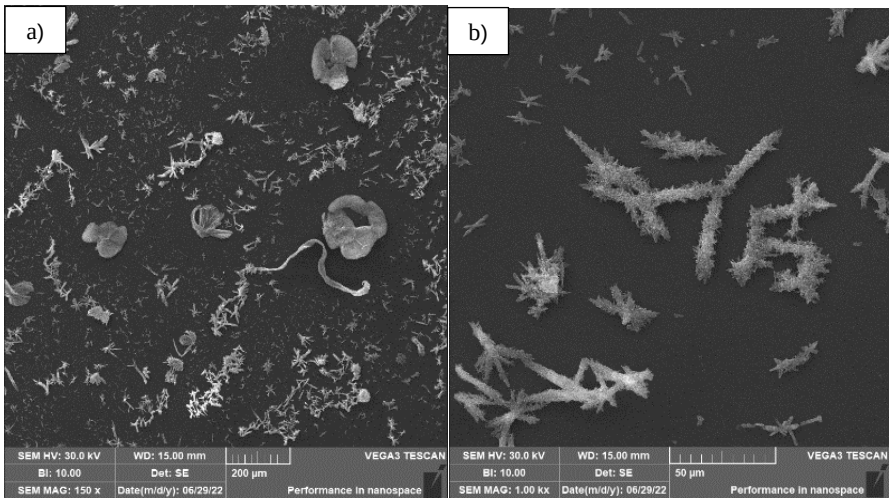


Şekil 5.10. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C) a) ZnO/TiO2-5K, 150x b) ZnO/TiO2-5K, 1.00kx.

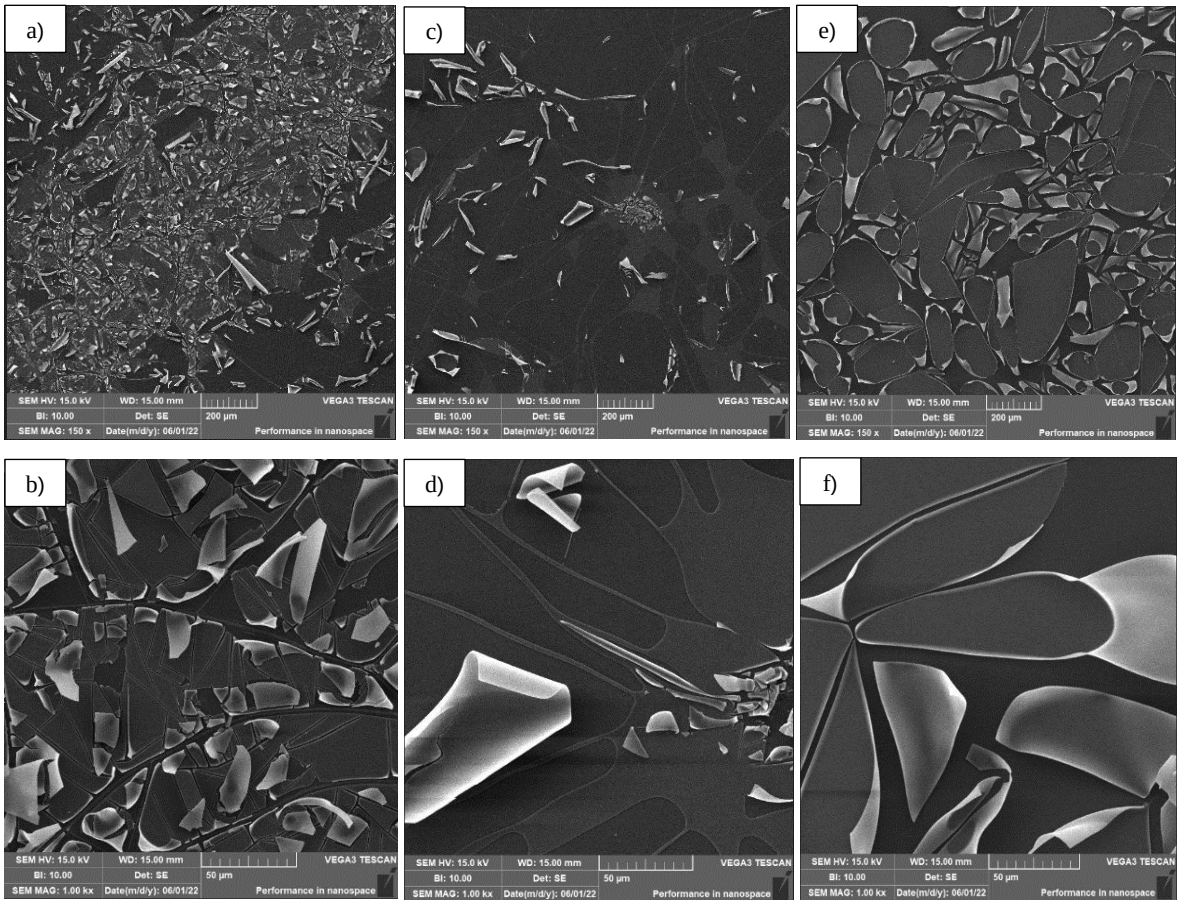


Şekil 5.11. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ^oC: Tavlama sıcaklığı 500 ^oC) a) TiO2/ZnO-4K*, 150x b) TiO2/ZnO-4K*, 1.00kx c) TiO2/ZnO-5K*, 150x d) TiO2/ZnO-5K*, 1.00kx e) TiO2/ZnO-6K*, 150x f) TiO2/ZnO-6K*, 1.00kx.

* 3 Kat ZnO üzerine 4, 5 ve 6 kat Ti doplaması

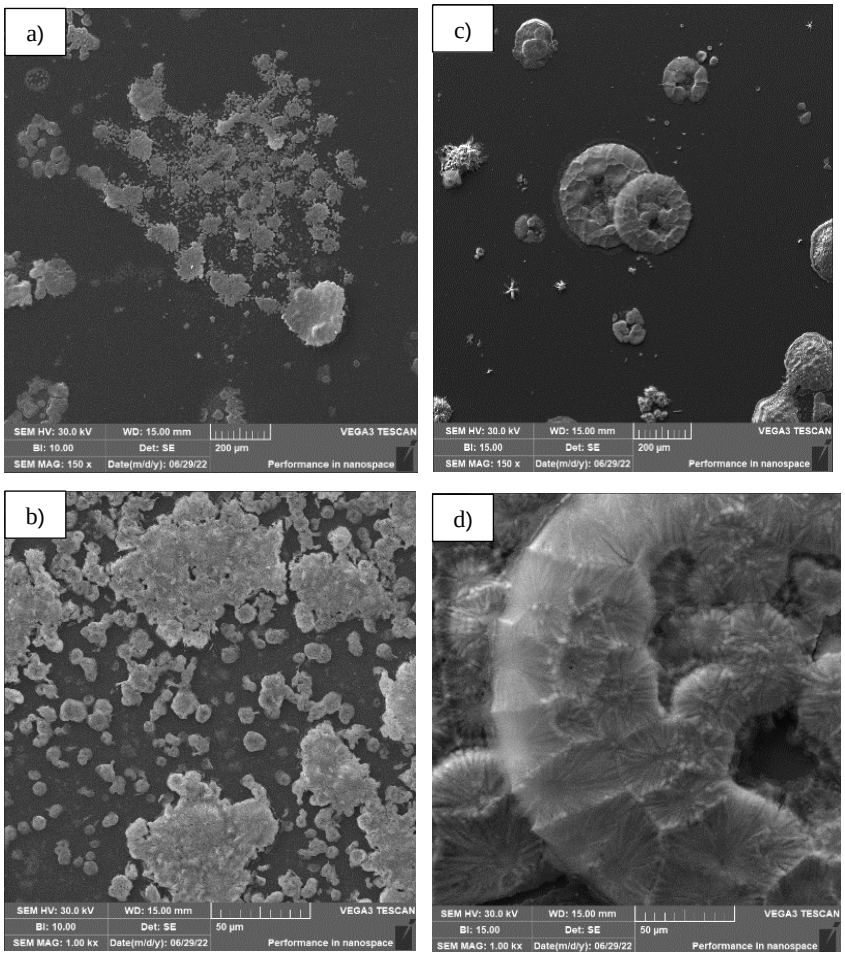


Şekil 5.12. Titanyum isopropoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunesinin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ^oC: Tavlama sıcaklığı 500 ^oC) a) ZnO/TiO2-5K, 150x b) ZnO/TiO2-5K, 1.00kx.



Şekil 5.13. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ^oC: Tavlama sıcaklığı 500 ^oC) a) TiO2/ZnO-4K**, 150x b) TiO2/ZnO-4K**, 1.00kx c) TiO2/ZnO-5K**, 150x d) TiO2/ZnO-5K**,1.00kx e) TiO2/ZnO-6K**,** 150x f) TiO2/ZnO-6K**, 1.00kx.

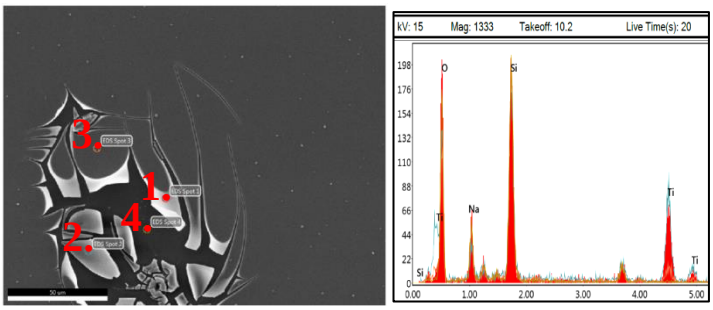
** 4 Kat ZnO üzerine 4, 5 ve 6 kat Ti doplaması



Şekil 5.14. ZnO ince film numunelerin farklı katmanlara ait SEM görüntüleri (150x ve 1.00kx büyütme: Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) ZnO-3K, 150x a) ZnO-3K, 1.00kx a) ZnO-4K, 150x a) ZnO-4K, 1.00kx.

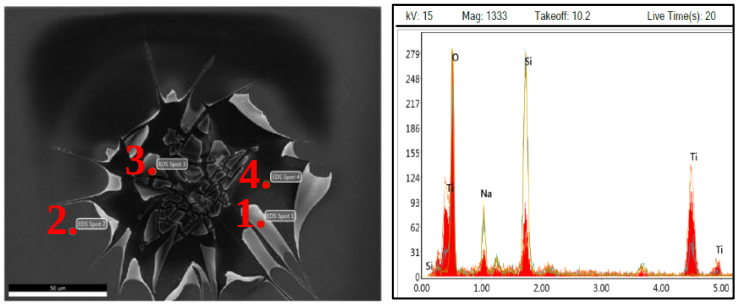
5.2. Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS)

İnce filmlere ait SEM/EDS sonuçları Şekil (5.15-5.47)'de verilmiştir. SEM görüntüleri üzerinde seçilen noktalardaki EDS analiz sonuçlarında kaplanan tabakalarda Ti, Zn ve O varlığı tespit edilmiştir. Beraberinde çıkan safsızlıkların tavlama esnasında kullanılan fırından kaynaklandığı düşünülmektedir (Örneğin Na). Katman sayısı arttıkça filmdeki Ti, Zn ve O elementlerinin yoğunluğu artmaktadır (Şekil (5.26-5.45)) (Firdaus vd., 2012).



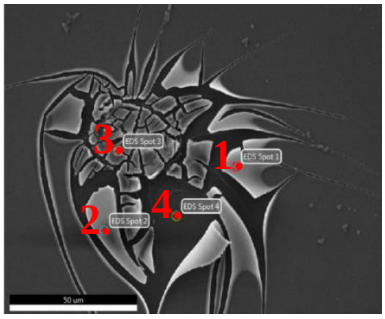
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	54.67	69.28	12.22
	Si	17.86	12.89	8.83
	Na	13.54	11.94	15.97
	Ti	13.92	5.89	6.23
2	O	48.92	65.04	13.84
	Si	20.62	15.62	8.89
	Na	12.09	11.18	17.21
	Ti	18.37	8.16	5.99
3	O	46.92	60.28	12.27
	Si	31.25	22.87	7.75
	Na	16.08	14.38	14.30
	Ti	5.75	2.47	9.14
4	O	51.56	63.30	10.16
	Si	30.19	21.11	7.67
	Na	18.25	15.59	13.14

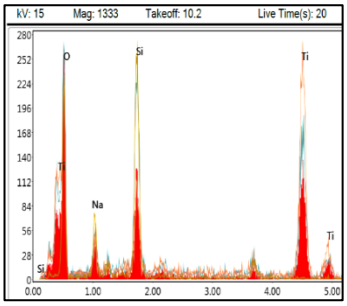
Şekil 5.15. TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	66.24	80.47	12.28
	Si	7.51	5.20	11.68
	Na	8.37	7.07	21.98
	Ti	17.88	7.26	5.41
2	O	50.42	64.05	12.58
	Si	25.38	18.37	8.47
	Na	15.89	14.05	15.86
	Ti	8.32	3.53	8.92
3	O	65.39	80.78	13.15
	Si	4.87	3.42	13.94
	Na	7.88	6.77	26.69
	Ti	21.87	9.02	5.63
4	O	54.92	66.22	9.91
	Si	26.57	18.25	8.13
	Na	18.51	15.53	13.82

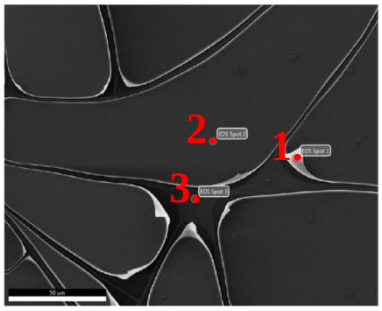
Şekil 5.16. TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).

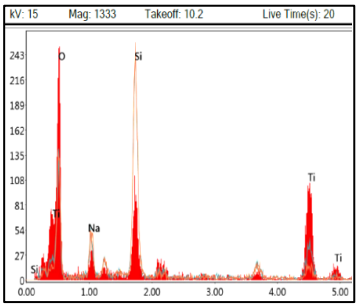




	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	60.19	75.64	12.59
	Si	9.66	6.91	10.16
	Na	10.54	9.22	19.18
	Ti	19.62	8.24	4.95
2	O	54.26	70.83	13.49
	Si	15.21	11.31	9.26
	Na	9.64	8.76	19.21
	Ti	20.88	9.10	5.57
3	O	54.17	73.28	14.37
	Si	6.84	5.27	12.25
	Na	7.83	7.37	23.12
	Ti	31.15	14.07	4.64
4	O	50.77	62.54	10.24
	Si	30.46	21.37	7.70
	Na	18.77	16.09	13.13

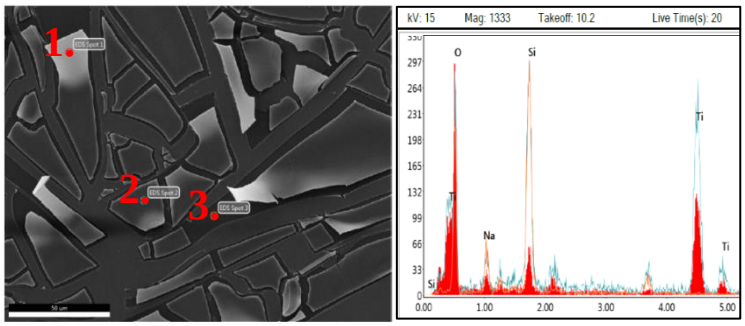
Şekil 5.17. TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).





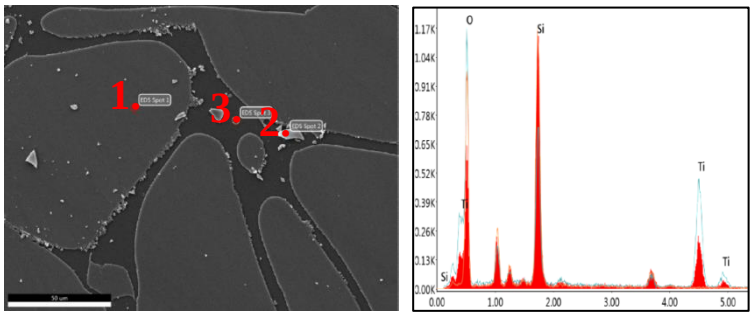
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	64.34	79.28	12.6
	Na	7.72	6.62	23.5
	Si	8.95	6.28	11.02
	Ti	18.99	7.82	5.67
2	O	44.97	59.41	13.31
	Na	15.3	14.07	14.93
	Si	28.9	21.75	8.12
	Ti	10.82	4.78	7.68
3	O	46.05	59.25	12.39
	Na	17.09	15.3	14.22
	Si	31.69	23.23	7.97
	Ti	5.18	2.22	11.32

Şekil 5.18. TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	68.49	83.38	12.46
	Na	5.71	4.84	28.55
	Si	4.50	3.12	14.74
	Ti	21.29	8.66	5.22
2	O	48.21	66.56	15.03
	Na	8.26	7.93	22.19
	Si	16.69	13.13	9.52
	Ti	26.84	12.38	5.61
3	O	50.37	62.32	10.53
	Na	17.30	14.90	13.79
	Si	32.33	22.79	7.57

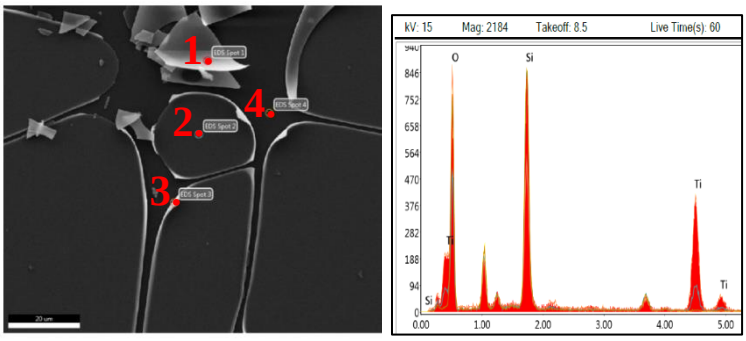
Şekil 5.19. TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	56.56	72.49	11.50
	Si	29.54	21.57	6.15
	Ti	13.89	5.95	4.99
2	O	67.69	83.01	10.80
	Si	13.00	9.08	7.20
	Ti	19.31	7.91	3.71
3	O	66.10	77.39	8.74
	Si	33.90	22.61	5.43

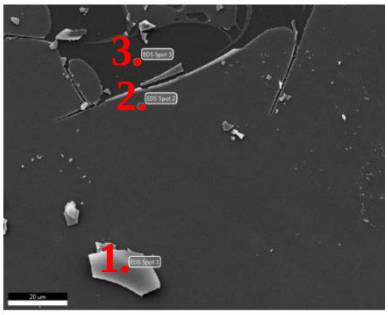
Şekil 5.20. TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).

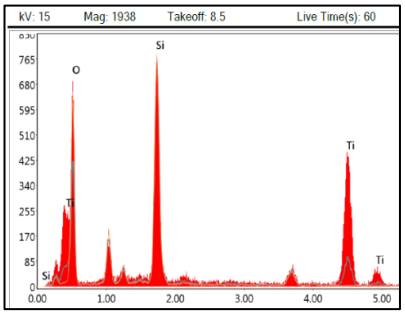
Saf TiO_2 kaplaması için Şekil (5.21-5.23)'e bakıldığında filmlerdeki katman sayısı arttıkça Ti yüzdesinin sırasıyla; 18,51< 20,96 < 24,03 arttığı görülmektedir.



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	62.31	78.46	11.28
	Si	19.19	13.76	7.18
	Ti	18.51	7.78	3.79
2	O	59.59	73.86	10.66
	Si	32.23	22.75	6.14
	Ti	8.18	3.39	6.08
3	O	68.26	83.37	10.94
	Si	12.81	8.91	7.68
	Ti	18.93	7.72	3.72
4	O	67.22	78.26	8.77
	Si	32.78	21.74	5.81

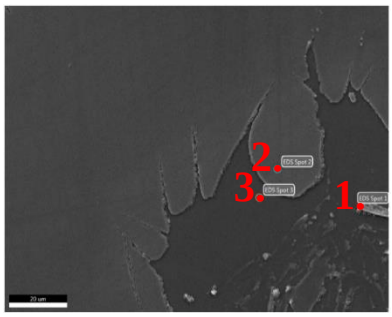
Şekil 5.21. TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC).

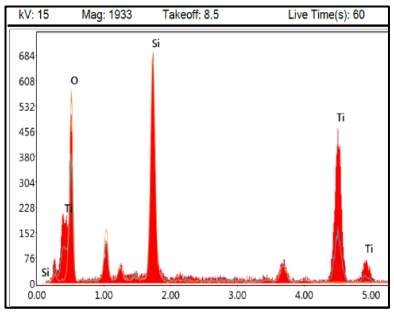




	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	61.05	77.97	11.77
	Si	17.99	13.09	7.38
	Ti	20.96	8.94	3.65
2	O	59.21	73.72	11.03
	Si	31.73	22.51	6.17
	Ti	9.06	3.77	5.84
3	O	66.84	77.96	8.83
	Si	33.16	22.04	5.81

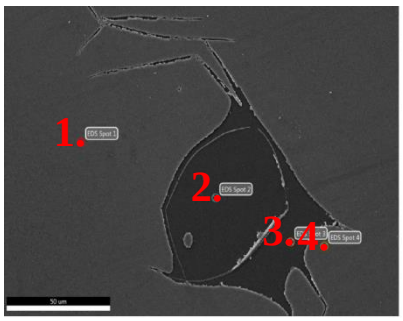
Şekil 5.22. TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).

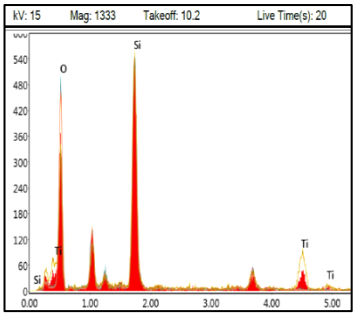




	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	57.84	75.91	12.2
	Si	18.13	13.56	7.44
	Ti	24.03	10.53	3.61
2	O	57.84	73.64	11.29
	Si	28.10	20.38	6.62
	Ti	14.06	5.98	4.83
3	O	67.11	78.18	8.81
	Si	32.89	21.82	5.84

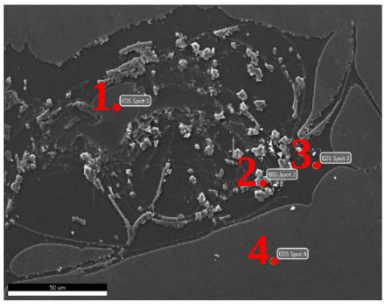
Şekil 5.23. TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).

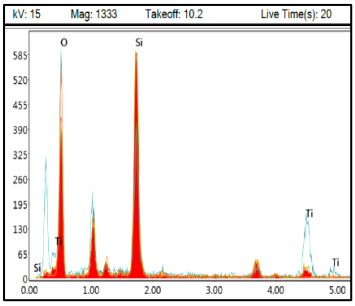




	Ti	6.80	2.78	9.41
2	O	66.62	77.79	9.35
	Si	33.38	22.21	6.10
3	O	66.27	77.53	9.37
	Si	33.73	22.47	6.02
4	O	57.97	73.59	12.12
	Si	28.73	20.78	6.84
	Ti	13.30	5.64	6.18

Şekil 5.24. TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 550 ^{o}C).

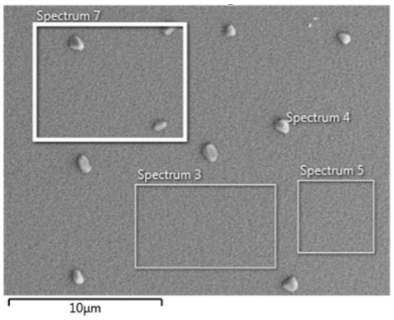


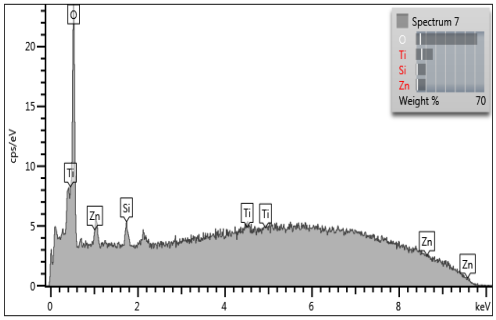


	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	62.00	74.98	10.65
	Si	33.91	23.37	6.20
	Ti	4.09	1.65	10.84
2	O	70.28	83.93	11.46
	Si	14.97	10.19	8.46
	Ti	14.75	5.88	5.87
3	O	66.24	77.50	9.46
	Si	33.76	22.50	6.06
4	O	61.51	74.80	10.88
	Si	33.41	23.14	6.30
	Ti	5.08	2.06	11.31

Şekil 5.25. TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 550 ^{o}C).

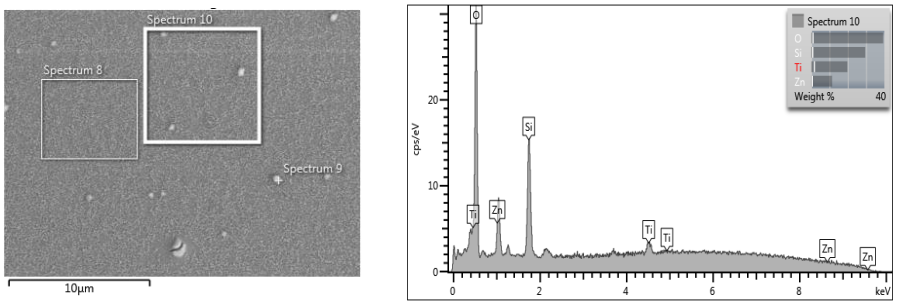
ZnO/TiO2 kaplaması için Şekil (5.26-5.28)'e bakıldığında filmlerdeki katman sayısı arttıkça Zn yüzdesinin sırasıyla; 9,92< 11,33< 12,63 ve Ti yüzdesinin sırasıyla; 17,29<19,78<29,30 olarak arttığı sonuçlanmıştır. Bu durum ince film oluşumunda katman sayısı arttıkça ince film yoğunluklarının da arttığını doğrulamaktadır.





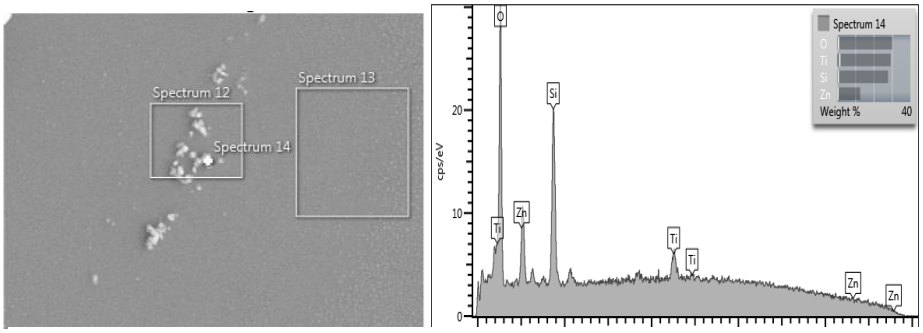
	Element	Ağırlık (%)
1	O	62.69
	Si	10.10
	Ti	17.29
	Zn	9.92

Şekil 5.26. ZnO/TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 450 ^{o}C).



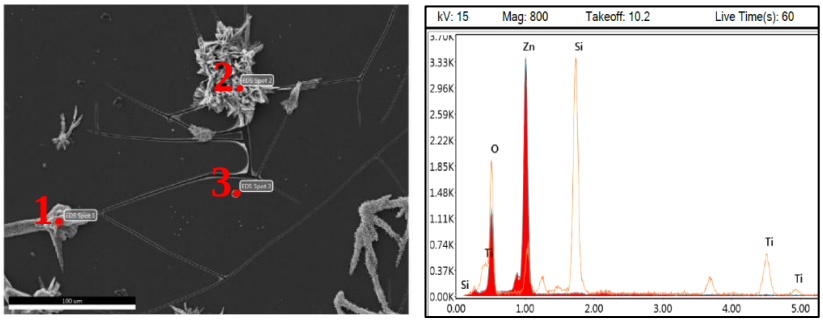
	Element	Ağırlık (%)
1	O	39.37
	Si	29.52
	Ti	19.78
	Zn	11.33

Şekil 5.27. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).



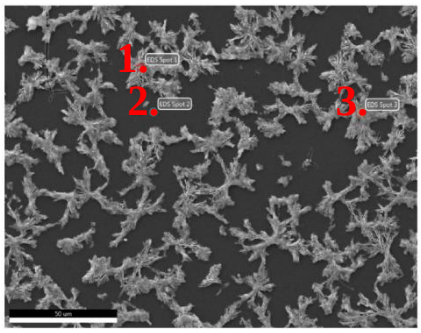
	Element	Ağırlık (%)
1	O	30.19
	Si	27.97
	Ti	29.30
	Zn	12.63

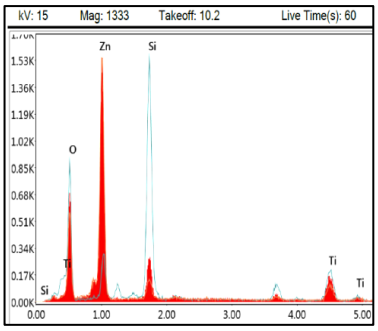
Şekil 5.28. ZnO/TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	51.76	81.42	9.00
	Zn	48.24	28.58	6.47
2	O	46.93	78.32	9.67
	Zn	53.07	21.68	6.31
3	O	46.54	66.46	10.99
	Zn	14.44	5.05	10.15
	Si	29.35	23.88	7.34
	Ti	9.67	4.61	5.56

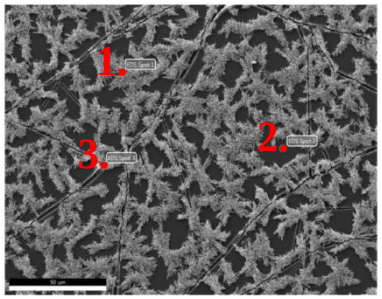
Şekil 5.29. ZnO/TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).

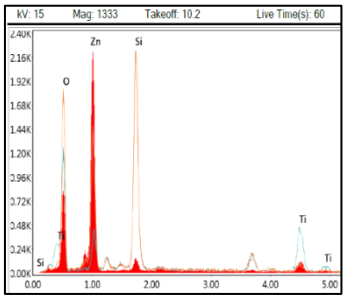




	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	26.60	56.08	11.15
	Zn	61.23	31.59	5.84
	Si	7.56	9.08	11.75
	Ti	4.62	3.25	6.99
2	O	45.70	65.61	10.93
	Zn	15.23	5.35	10.18
	Si	30.45	24.9	7.26
	Ti	8.62	4.13	5.51
3	O	43.63	72.30	10.95
	Si	7.13	6.74	12.85
	Ti	6.70	3.71	7.38
	Zn	42.54	17.25	6.85

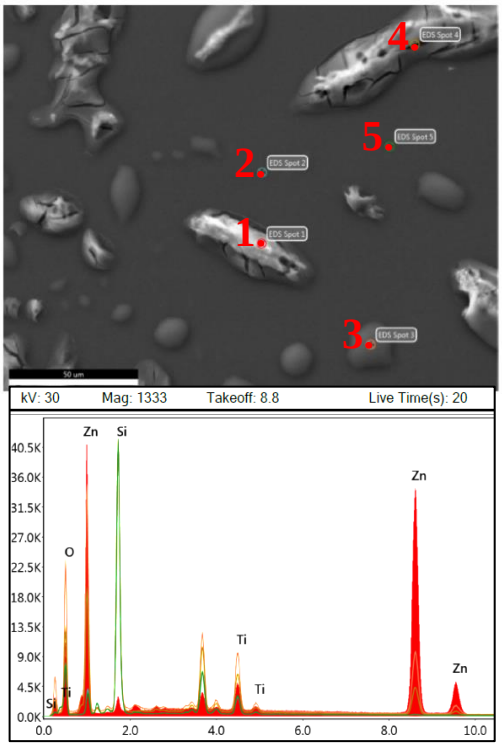
Şekil 5.30. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).





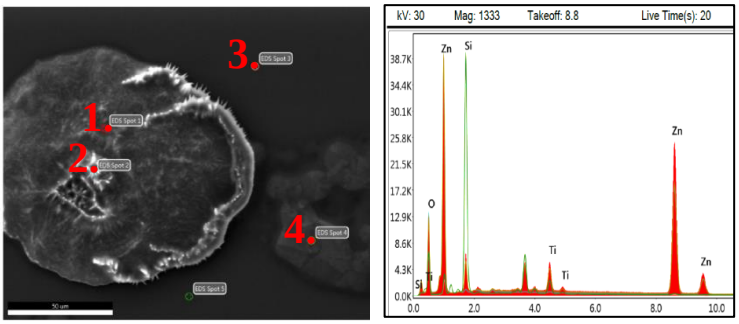
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	25.24	56.34	10.82
	Zn	68.99	37.69	5.34
	Si	3.19	4.06	14.6
	Ti	2.57	1.92	8.70
2	O	45.34	65.91	11.16
	Zn	15.38	5.47	9.75
	Si	27.87	23.08	7.55
	Ti	11.41	5.54	5.2
3	O	53.32	71.56	9.99
	Si	29.43	22.50	7.44
	Ti	2.29	1.03	14.06
	Zn	14.97	4.92	10.18

Şekil 5.31. ZnO/TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).



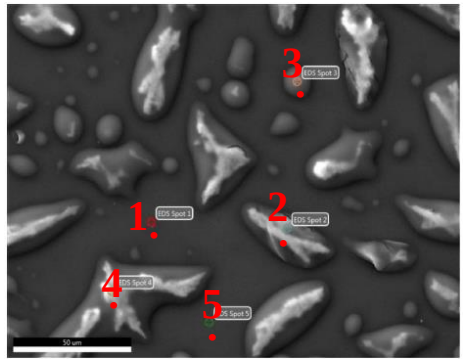
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	45.9	74.6	8.27
	Si	6.53	6.05	10.40
	Ti	2.93	1.59	3.83
	Zn	44.64	17.76	1.56
2	O	49.86	64.14	8.52
	Si	48.26	34.64	6.07
	Ti	2.66	1.15	3.77
	Zn	0.21	0.07	8.42
3	O	58.13	73.77	8.22
	Si	31.03	22.43	7.59
	Ti	3.76	1.60	3.05
	Zn	7.08	2.20	2.30
4	O	52.86	68.32	8.48
	Si	38.89	28.63	7.06
	Ti	3.76	1.62	3.40
	Zn	4.48	1.42	2.53
5	O	49.41	63.73	8.56
	Si	47.66	35.01	6.02
	Ti	2.92	1.26	3.70

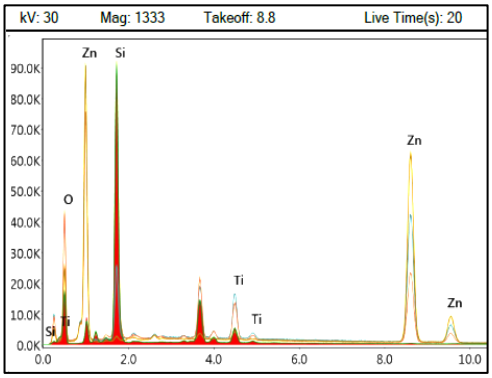
Şekil 5.32. ZnO/TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma sıcaklığı 250 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	48.36	73.08	8.35
	Si	15.00	12.91	9.44
	Ti	3.44	1.74	3.68
	Zn	33.21	12.28	1.63
2	O	63.82	78.82	6.76
	Zn	36.18	12.18	1.93
3	O	48.89	63.17	8.55
	Si	48.60	35.77	5.97
	Ti	2.41	1.04	3.98
	Zn	0.10	0.03	13.14
4	O	56.67	79.01	7.96
	Si	12.83	10.19	9.30
	Ti	3.08	1.44	3.17
	Zn	27.42	9.36	1.78

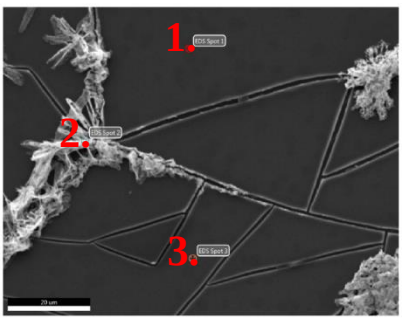
Şekil 5.33. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 250 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC).

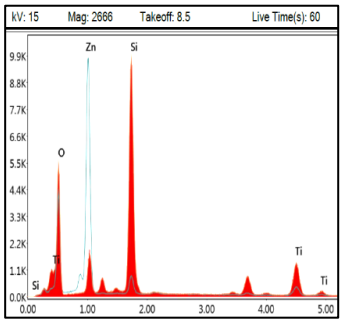




	Element	Weight %	Atomic %	Error %
1	O	49.64	63.88	8.50
	Si	47.81	35.05	6.03
	Ti	2.30	0.99	3.89
	Zn	0.25	0.08	7.27
2	O	60.22	79.65	7.98
	Si	16.37	12.34	8.86
	Ti	3.69	1.63	2.97
	Zn	19.72	6.38	1.94
3	O	54.64	70.90	8.23
	Si	34.14	25.23	7.59
	Ti	2.61	1.13	3.52
	Zn	8.62	2.74	2.17
4	O	51.46	80.08	7.72
	Si	2.54	2.25	11.48
	Ti	1.04	0.54	4.65
	Zn	44.96	17.12	1.69
5	O	49.39	63.61	8.51
	Si	48.22	35.37	5.99
	Ti	2.28	0.98	3.89
	Zn	0.11	0.03	11.81

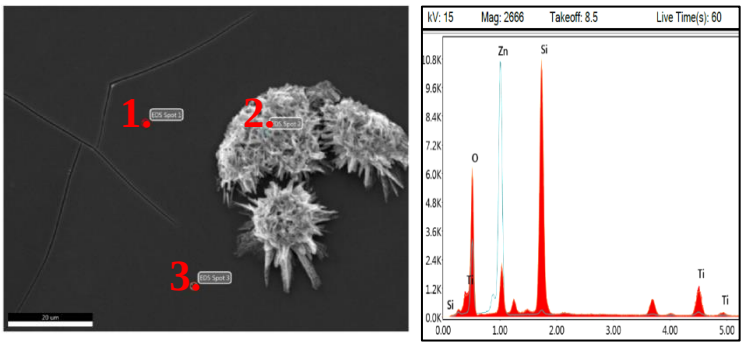
Şekil 5.34. ZnO/TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 250 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 450 ^{o}C).





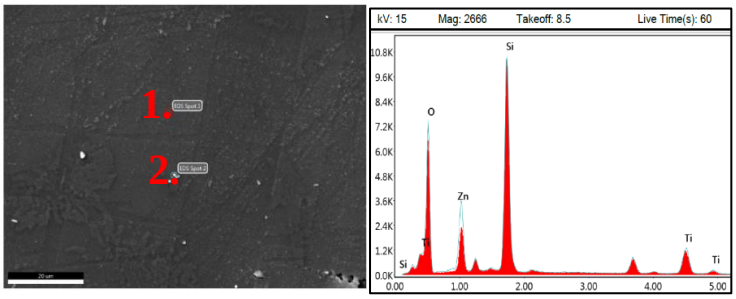
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	58.62	73.73	9.76
	Si	30.44	21.81	5.73
	Ti	9.74	4.09	3.43
	Zn	1.19	0.37	19.92
2	O	52.47	78.76	9.00
	Si	6.73	5.76	9.90
	Ti	3.68	1.85	5.01
	Zn	37.11	13.63	4.61
3	O	47.47	67.02	9.82
	Zn	14.68	5.07	7.48
	Si	30.24	24.32	6.97
	Ti	7.61	3.59	3.76

Şekil 5.35. ZnO/TiO2-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 100 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).



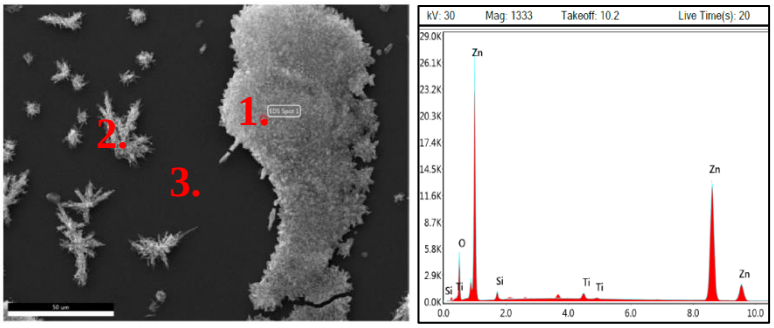
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	46.99	66.64	9.65
	Zn	15.77	5.47	6.99
	Si	30.67	24.78	7.01
	Ti	6.57	3.11	3.75
2	O	45.33	75.9	9.08
	Si	2.61	2.49	13.62
	Ti	1.89	1.06	8.06
	Zn	50.16	20.56	4.46
3	O	47.35	66.92	9.55
	Zn	16.21	5.61	6.91
	Si	30.84	24.83	7.01
	Ti	5.60	2.65	3.88

Şekil 5.36. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 100 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).



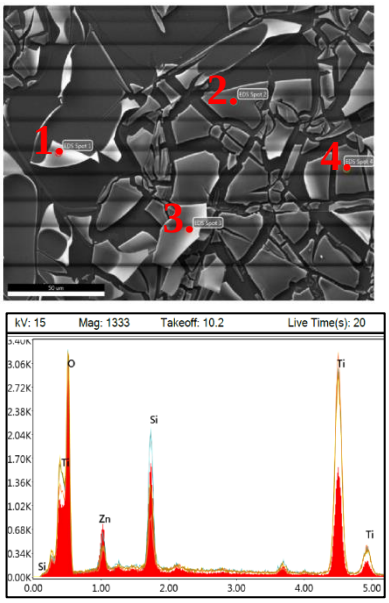
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	60.28	74.70	9.41
	Si	30.86	21.79	5.67
	Ti	7.46	3.09	3.59
	Zn	1.39	0.42	18.74
2	O	60.17	75.27	9.45
	Si	28.78	20.51	6.02
	Ti	7.48	3.13	3.53
	Zn	3.57	1.09	10.63

Şekil 5.37. ZnO/TiO2-6K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 100 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).



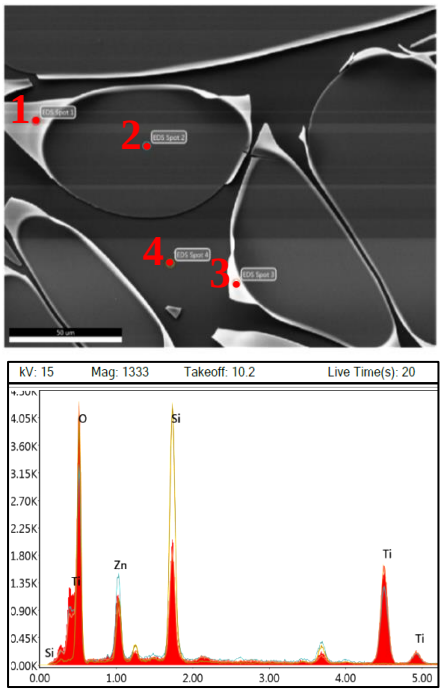
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	44.79	74.38	8.40
	Si	5.57	5.27	11.46
	Ti	1.18	0.65	6.77
	Zn	48.46	19.69	1.62
2	O	59.11	81.93	7.9
	Si	8.78	6.93	10.07
	Ti	2.01	0.93	3.96
	Zn	30.11	10.21	1.88
3	O	51.54	65.63	8.77
	Si	45.93	33.32	6.04
	Ti	2.30	0.98	4.44
	Zn	0.24	0.07	12.56

Şekil 5.38. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).



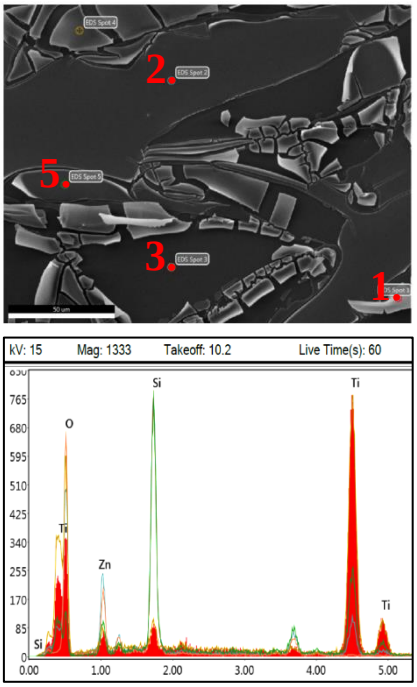
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	55.93	78.00	10.40
	Zn	15.49	5.29	10.45
	Si	10.32	8.20	7.96
	Ti	18.26	8.51	2.95
2	O	52.27	74.99	11.15
	Zn	10.11	3.55	12.77
	Si	10.15	8.29	7.85
	Ti	27.48	13.17	2.83
3	O	57.74	79.87	11.04
	Zn	6.70	2.27	13.45
	Si	4.38	3.45	8.73
	Ti	31.18	14.41	2.67
4	O	57.17	79.04	10.96
	Zn	8.11	2.74	13.71
	Si	6.73	5.30	8.26
	Ti	27.99	12.92	2.66

Şekil 5.39. TiO2/ZnO-4K* ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).



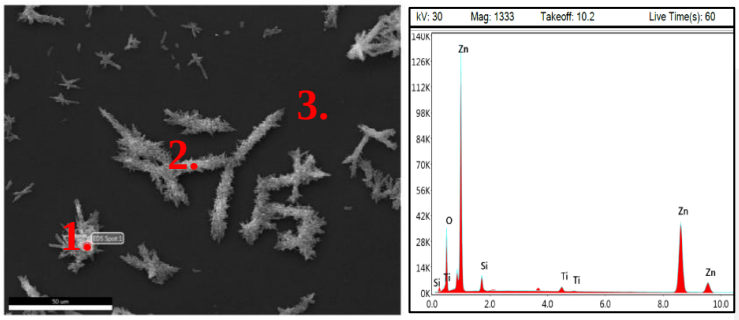
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	67.74	83.85	10.00
	Si	10.95	7.72	6.87
	Ti	17.89	7.40	2.88
	Zn	3.42	1.04	13.16
2	O	44.17	66.69	10.33
	Zn	21.38	7.90	7.87
	Si	22.56	19.41	7.54
	Ti	11.90	6.00	3.80
3	O	58.74	79.80	10.03
	Zn	15.28	5.08	9.86
	Si	10.41	8.06	7.85
	Ti	15.56	7.06	3.01
4	O	53.25	71.82	8.70
	Zn	17.68	5.84	6.92
	Si	20.07	22.34	6.80

Şekil 5.40. TiO2/ZnO-5K* ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	47.66	73.16	13.12
	Zn	7.43	2.79	19.48
	Si	2.82	2.47	13.52
	Ti	42.09	21.58	3.06
2	O	44.14	65.41	10.65
	Zn	21.03	7.63	8.87
	Si	27.86	23.51	7.77
	Ti	6.97	3.45	6.01
3	O	52.16	70.78	9.25
	Zn	17.60	5.85	8.05
	Si	30.24	23.38	7.18
4	O	55.75	79.05	12.29
	Zn	7.17	2.49	16.85
	Si	2.69	2.17	11.90
	Ti	34.40	16.29	3.15
5	O	25.38	44.24	14.67
	Zn	13.87	5.92	11.67
	Si	35.24	34.99	7.60
	Ti	25.51	14.85	4.82

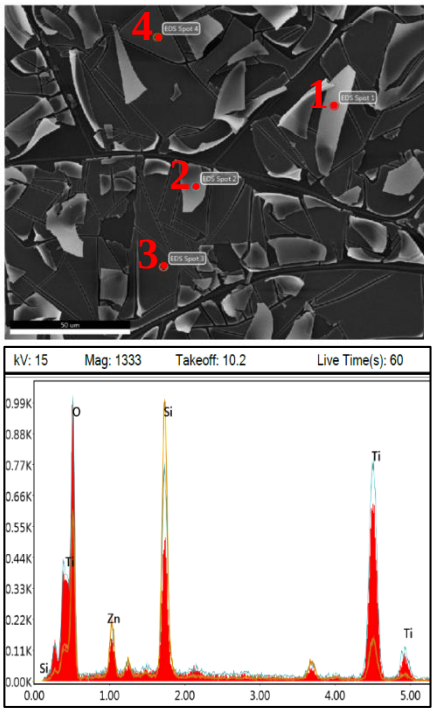
Şekil 5.41. TiO2/ZnO-6K* ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC).



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	57.97	81.19	7.50
	Si	9.41	7.50	9.36
	Ti	0.98	0.46	3.86
	Zn	31.64	10.84	1.73
2	O	51.30	71.86	8.14
	Si	24.58	19.62	8.51
	Ti	2.06	0.97	3.49
	Zn	22.05	7.56	1.70
3	O	51.32	65.47	8.48
	Si	45.95	33.39	5.95
	Ti	2.52	1.07	3.54
	Zn	0.21	0.07	10.28

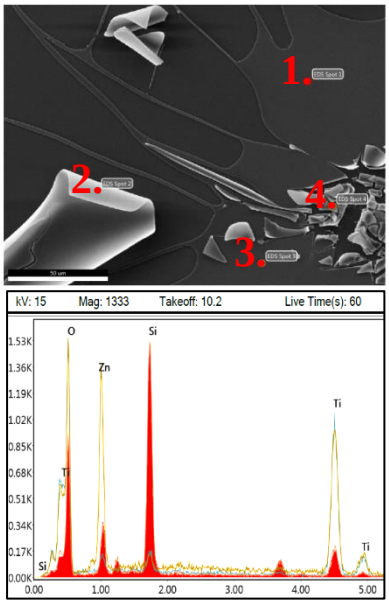
Şekil 5.42. ZnO/TiO2-5K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC)

TiO2/ZnO 4-6K** kaplaması için Şekil (5.43-5.45)'e bakıldığında ise katman sayısı arttıkça Zn ve Ti yüzdeleri sırasıyla 8,27; 16,34; 14,04 ve 22,47; 25,98; 18,56 olarak değerleri elde edilmiştir. Bu durum TiO2/ZnO-6K** numunesinin düzgün homojen bir film oluşturmadığını göstermektedir.



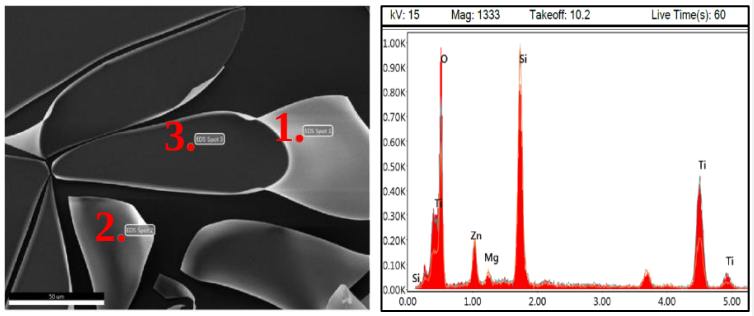
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	59.87	80.1	11.13
	Zn	8.27	2.71	15.02
	Si	9.39	7.16	8.51
	Ti	22.47	10.04	3.29
2	O	54.26	75.89	11.86
	Zn	9.12	3.12	13.70
	Si	11.78	9.39	8.49
	Ti	24.84	11.60	3.38
3	O	46.20	66.37	10.79
	Zn	15.83	5.57	9.75
	Si	29.08	23.8	7.36
	Ti	8.89	4.27	5.37
4	O	46.82	66.85	10.75
	Zn	15.42	66.85	10.75
	Si	28.97	23.56	7.28
	Ti	8.80	4.20	5.36

Şekil 5.43. TiO2/ZnO-4K** ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	46.28	66.16	10.6
	Zn	16.34	5.72	9.41
	Si	30.51	24.84	7.30
	Ti	6.87	3.28	5.74
2	O	64.96	84.81	11.13
	Zn	6.79	2.17	16.66
	Si	2.27	1.69	13.21
	Ti	25.98	11.33	3.31
3	O	45.73	65.76	10.69
	Zn	16.36	5.76	9.40
	Si	30.33	24.84	7.28
	Ti	7.59	3.64	5.80
4	O	39.60	70.10	11.78
	Zn	41.59	18.02	8.47
	Si	1.80	1.81	20.05
	Ti	17.01	10.06	4.27

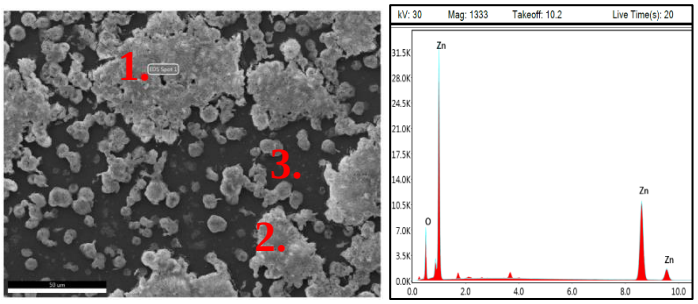
Şekil 5.44. TiO2/ZnO-5K** ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	56.48	76.5	10.97
	Zn	10.48	3.47	13.39
	Si	15.89	12.26	7.87
	Ti	17.15	7.76	3.85
2	O	49.76	70.91	11.69
	Zn	11.80	4.11	12.25
	Si	19.89	16.15	7.71
	Ti	18.56	8.83	3.96
3	O	44.12	63.93	11.05
	Zn	14.06	4.98	9.59
	Mg	3.59	3.24	14.85
	Si	26.81	22.13	7.57
	Ti	11.43	5.53	4.83

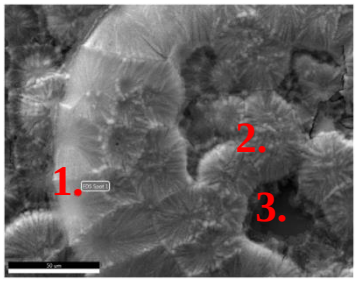
Şekil 5.45. TiO2/ZnO-6K** ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).

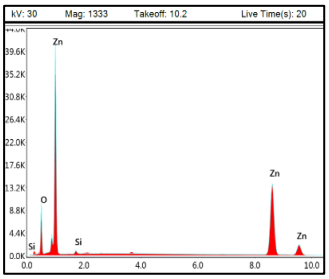
Son olarak saf ZnO ince film numunelerine ait SEM/EDS sonuçları incelendiğinde (Şekil 5.46 ve Şekil 5.47) Zn yüzdeleri sırasıyla 44,74; 43,98 çıkmıştır. Bu sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Fakat SEM görüntülerine bakıldığında ZnO-3K numunesinin SEM görüntüsünde tanecikli bir yapı gözlenirken ZnO-4K numunesi ağımsı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Sreedhar vd., 2022). ZnO; TiO_2'ye doplama malzemesi olacağı için tanecikli yapının ince film yüzeyini daha iyi pürüzlendireceği düşüncesiyle çalışmalarda cam alttaş üzerine 3 kat ZnO (ZnO-3K) ince film kaplaması tercih edildi.



	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	55.26	83.46	7.65
	Zn	44.74	16.54	1.82
2	O	45.50	77.33	8.19
	Zn	54.50	22.67	1.67
3	O	59.08	71.75	8.02
	Si	40.77	28.20	6.22
	Zn	0.15	0.05	14.75

Şekil 5.46. ZnO-3K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ^{o}C: Tavlama sıcaklığı 500 ^{o}C).





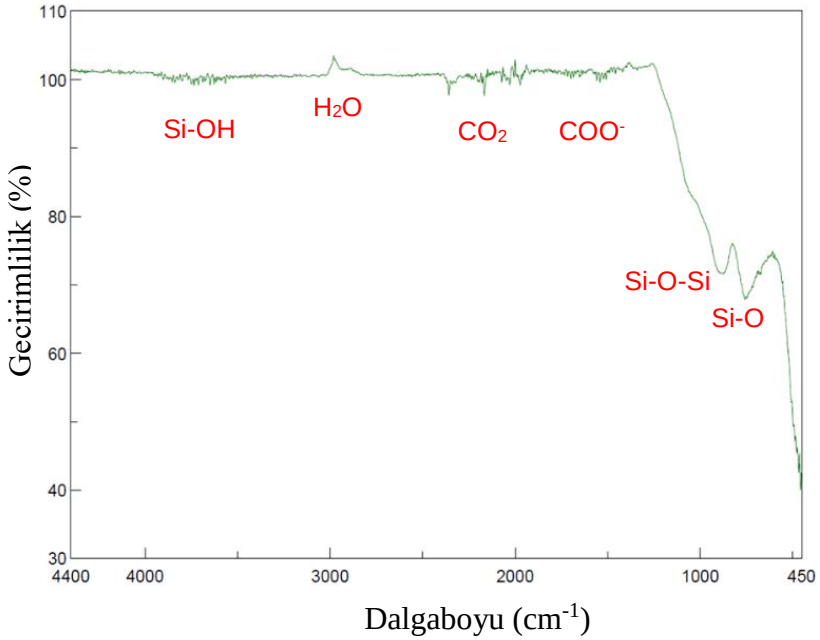
	Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Hata (%)
1	O	55.37	82.26	7.63
	Si	3.14	2.66	12.14
	Zn	41.50	15.09	1.80
2	O	53.78	81.71	7.70
	Si	2.24	1.94	13.89
	Zn	43.98	16.35	1.77
3	O	60.54	72.96	7.91
	Si	39.35	27.01	6.28
	Zn	0.11	0.03	18.78

Şekil 5.47. ZnO-4K ince film numunesinin EDS sonucu (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC).

5.3. Fourier Transform Kızılötesi Spektrofotometresi (FT-IR)

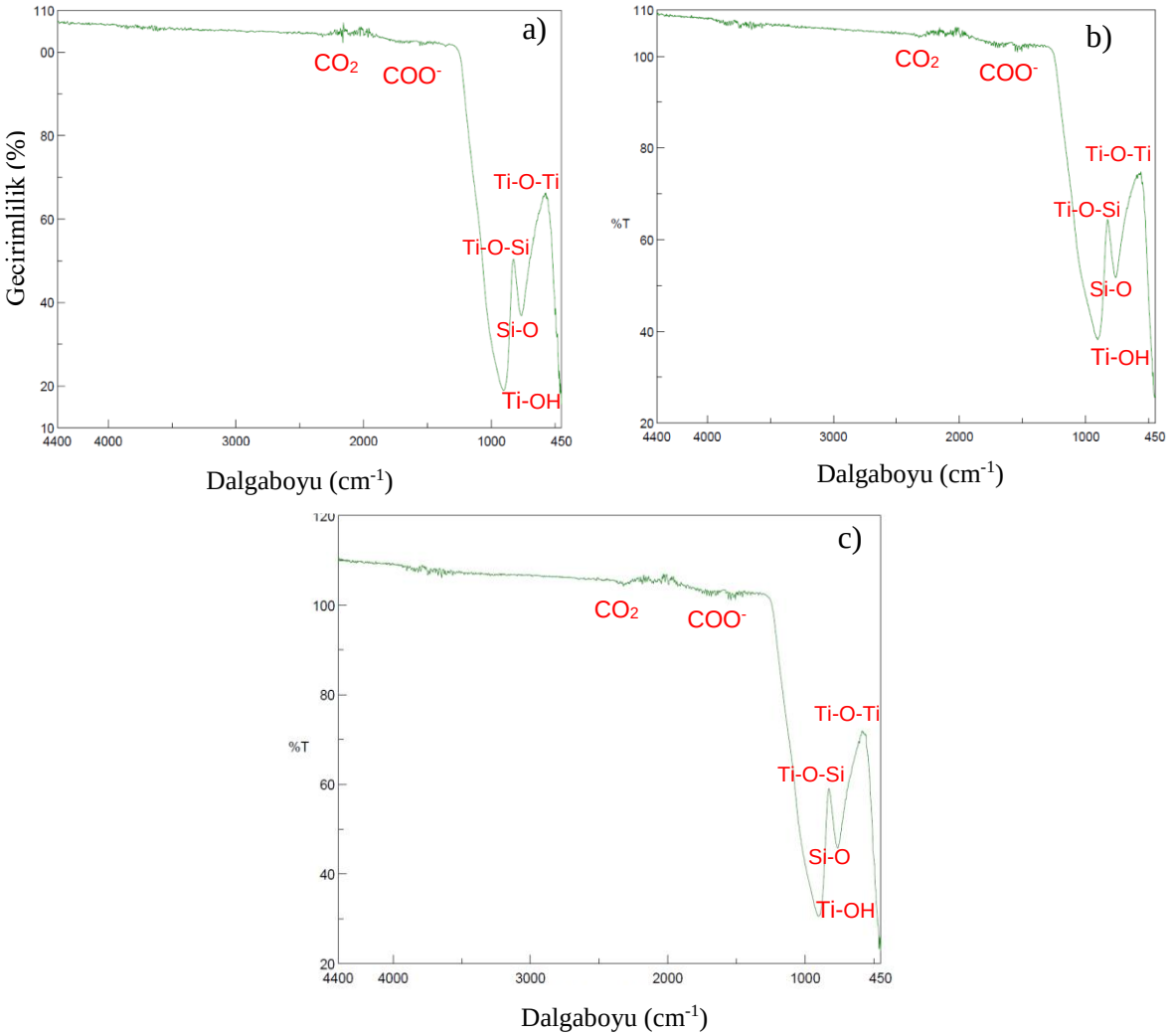
FT-IR spektrumu, bir bileşiğin bağ yapısı hakkında yeterli bilgi veren önemli bir kayıttır. Cam alttaşlar üzerine farklı parametreler denenerek oluşturulan ZnO, TiO_2, TiO2/ZnO ve ZnO/TiO2 ince filmlerin yapısını ve bağlanmasını araştırmak için FT-IR spektroskopisi kullanıldı. İnce filmlerin IR spektrumları, 4400-450 cm^{-1} aralığında alındı. Oda sıcaklığında kaydedilen FTIR sonuçları Şekil (5.48-5.63)'te verilmiştir.

Şekil 5.48'de, oda sıcaklığında kaydedilen kaplanmamış cam substratın FT-IR spektrumları gösterilmektedir. Cam alttaşın FT-IR analizi sonucunda 766 cm^{-1} ve 914 cm^{-1}'deki piklerindeki bükülme ve gerilme titreşimleri sırasıyla Si-O ve Si–O–Si bağları ile ilişkilendirilir. 1529 ve 2343 cm^{-1}'deki bantlar sırasıyla COO^- ve O=C=O bağlarının gerilme titreşimine atfedilen pikleri göstermektedir (Khetta vd., 2022). 1385 cm^{-1}'deki bantlar karbonat sınıflarıyla bağlantılıdır. 2854-2918 cm^{-1} civarındaki H_2O moleküllerinin de asimetrik ve simetrik gerilme bantları görülmektedir. Ayrıca 3600-3950 cm^{-1}, çeşitli Si-(OH) silanol gerilme bantlarından kaynaklanmaktadır (Menazea ve Abdelghany, 2020).

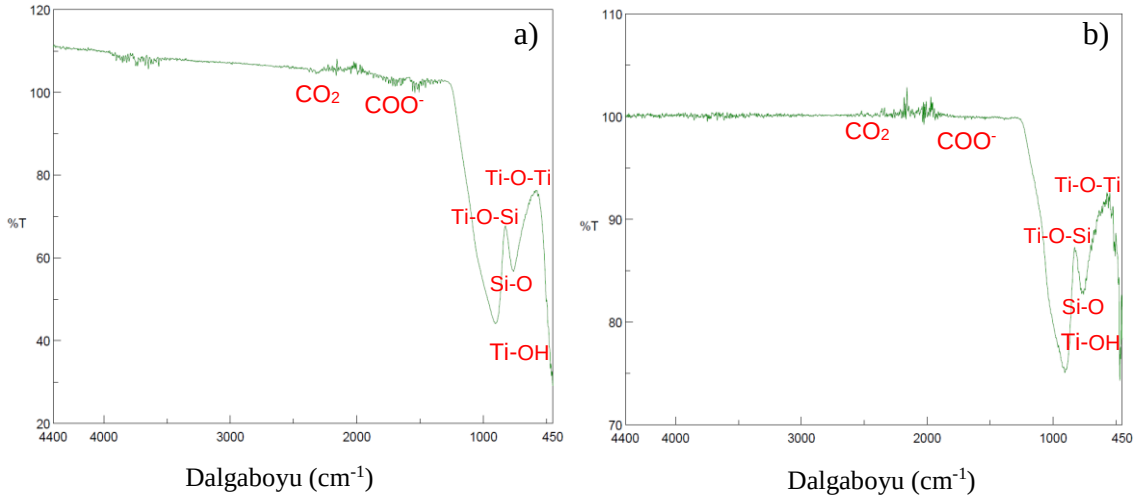


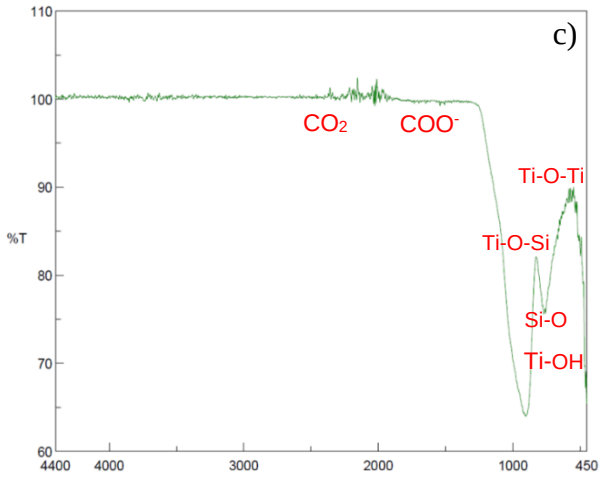
Şekil 5.48. Kaplamasız cam numunesini FTIR grafiği.

Şekil (5.49-5.52)'de oda sıcaklığında kaydedilen farklı sayıda katmanlarla kaplanmış FT-IR spektrumları saf TiO_2 ince filmleri göstermektedir. Cam alttaş üzerine saf TiO_2 ince filmi biriktirildikten sonra FTIR analiz sonuçlarında 450 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandı, TiO_2 ince filmlerin hidrofilik yapısından sorumlu olan –OH bağ gerilme titreşimine aittir (Adak vd., 2017). 508, 766 ve 950 cm^{-1}'de bulunan belirgin bantlar sırasıyla Ti–O–Ti, Si-O ve Ti–O–Si gerilme bağlarına dayanmaktadır. Ti–O–Ti bant tepe noktası yoğunluğu, ince film katman sayısı arttıkça artmakta, Ti–O–Si bant tepe noktası yoğunluğu, ince film katman sayısı arttıkça azalmaktadır. Bu durum, TiO_2 ince filmlerin cam alttaş üzerine başarılı bir şekilde kaplandığını doğrular. 1529 ve 2343 cm^{-1}'deki bantlar sırasıyla COO^- ve O=C=O bağlarının gerilme titreşimine atfedilen pikleri göstermektedir (Castañeda vd., 2002; Khetta vd., 2022). 3546 cm^{-1}'deki absorpsiyon bantları, ortam atmosferinden su moleküllerinin adsorpsiyonu nedeniyle gözlenen yüzey hidroksil grubunun veya adsorbe edilen suyun gerilme titreşimine atfedilir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla pik yüksekliklerinin arttığı görülmektedir (Manickam vd., 2019).

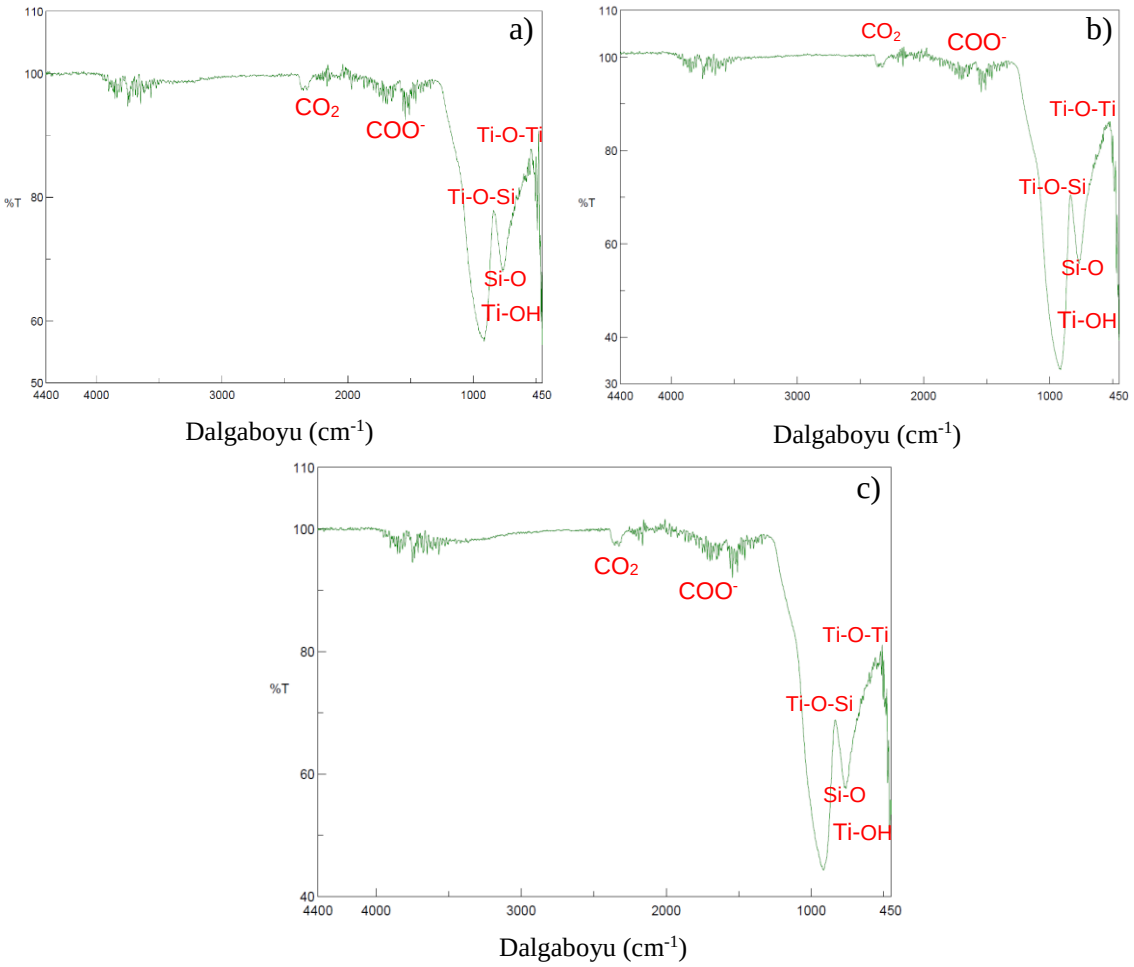


Şekil 5.49. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) TiO2-4K b) TiO2-5K c) TiO2-6K.

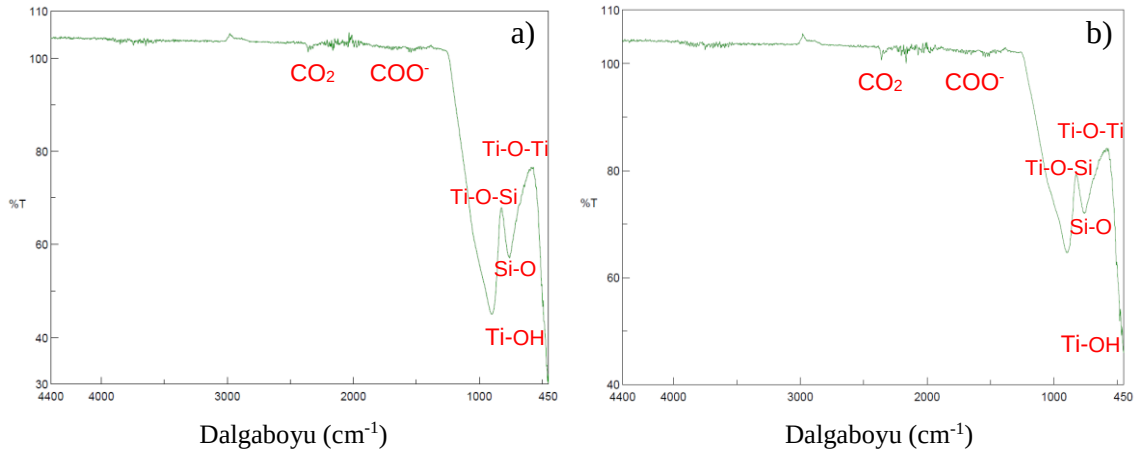




Şekil 5.50. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) TiO2-4K b) TiO2-5K c) TiO2-6K.

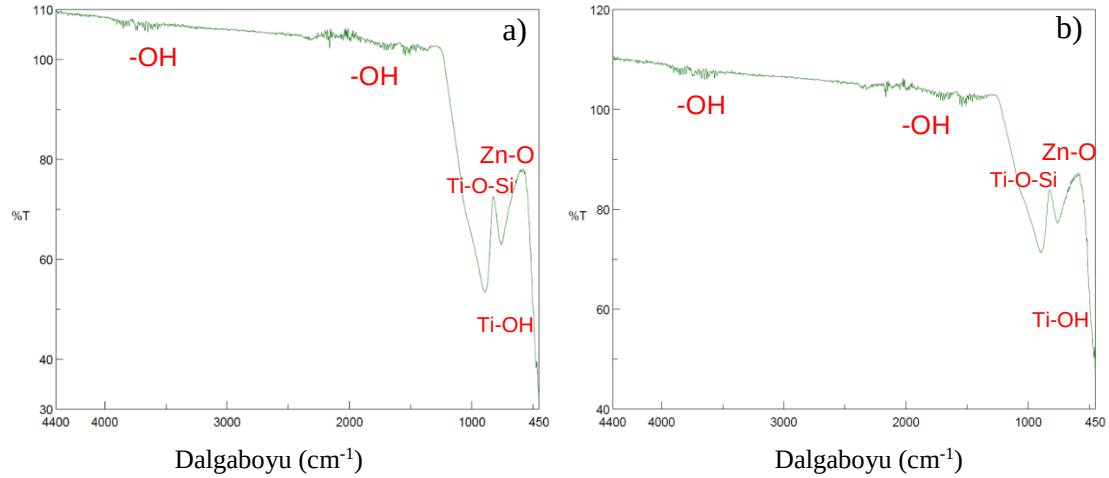


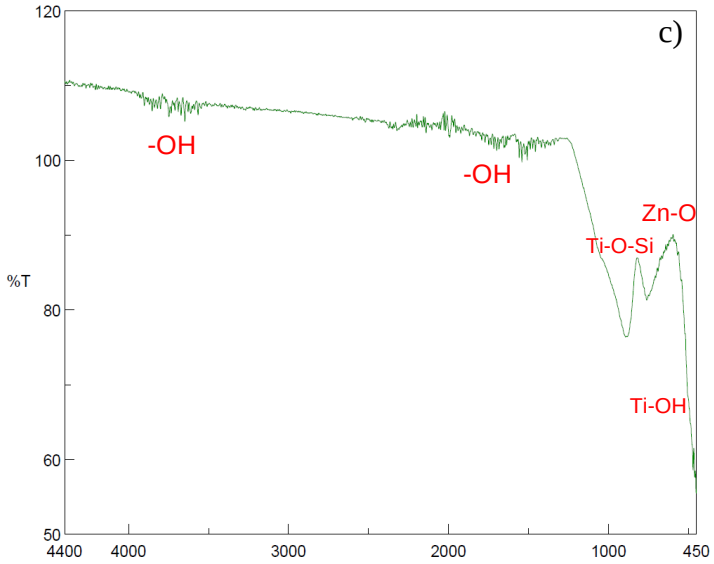
Şekil 5.51. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2-4K b) TiO2-5K c) TiO2-6K.



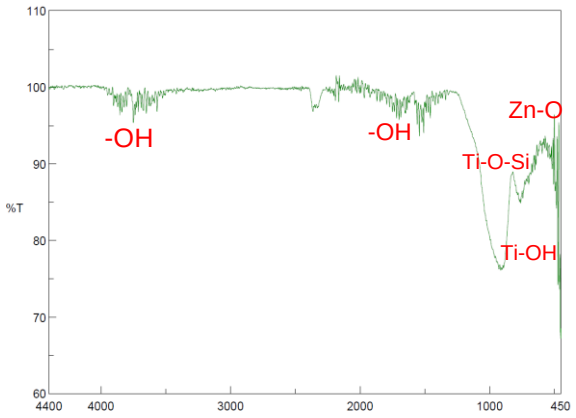
Şekil 5.52. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 100 ^oC: Tavlama sıcaklığı 550 ^oC) a) TiO2-4K b) TiO2-5K.

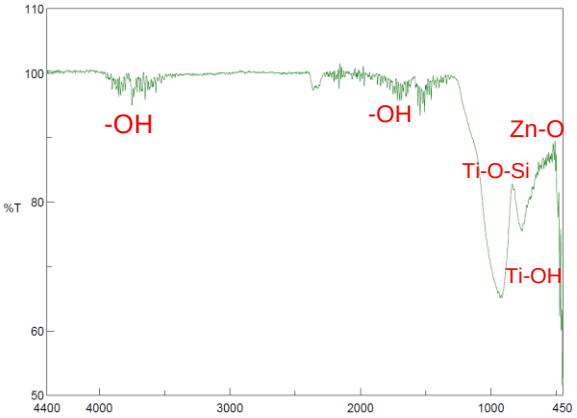
Şekil (5.53-5.62)'de, oda sıcaklığında farklı katman sayılarında yapılan çalışmalarda, kaplanmış TiO2/ZnO, ZnO/TiO2 ince film kaplamalarına ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Şekil (5.53-5.62)'e göre, ZnO katkılı TiO_2 ince film örnekleri için bantların 3430 cm^{-1}, 1629 cm^{-1}, 850 cm^{-1}, 520 cm^{-1}, 450 cm^{-1}'de olduğu görülmektedir. 3430 cm^{-1} ve 1629 cm^{-1}'de elde edilen bantlar, sırasıyla hidroksil grubu (-OH) ve C-O gerilme titreşimine atanmıştır. Bölgedeki 520 cm^{-1}'de pik veren band Zn-O bağını göstermektedir (Menazea ve Awwad, 2020; Dobrucka ve Długaszewska, 2016; Samy vd., 2019; Rahmani ve Ardyanian, 2018).

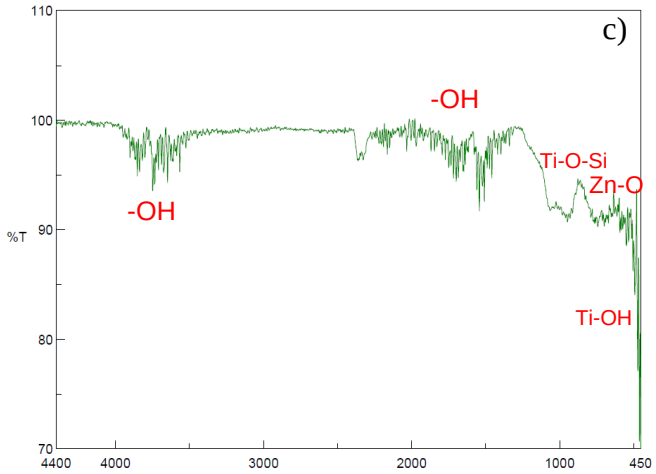




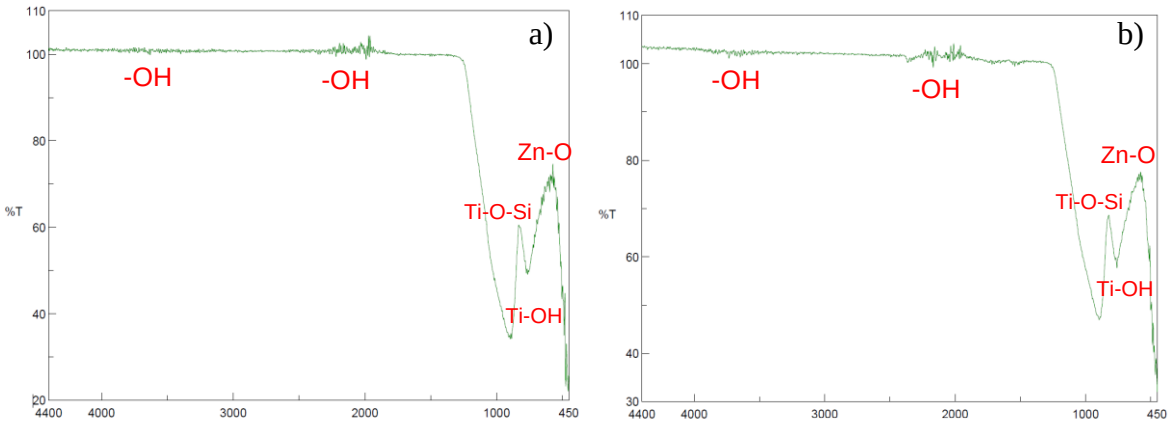
Şekil 5.53. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K b) ZnO/TiO2-5K c) ZnO/TiO2-6K.



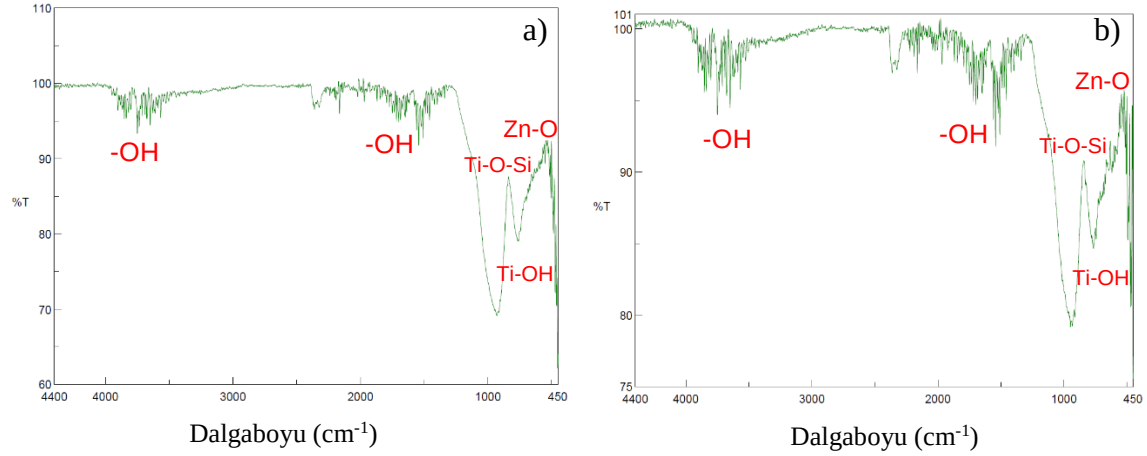


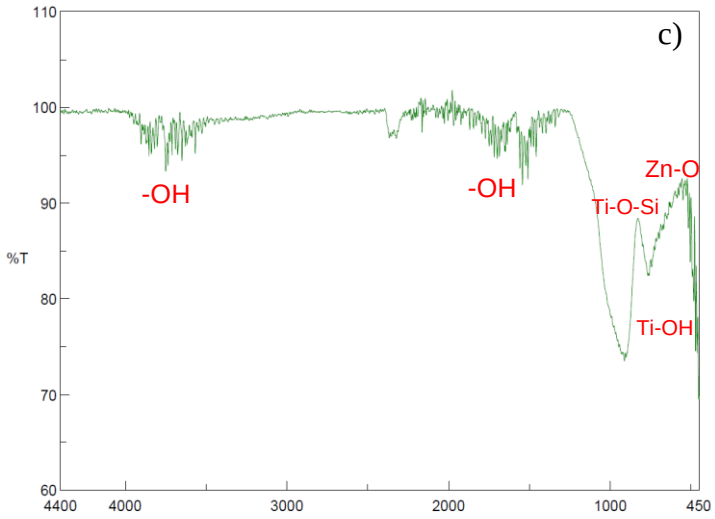


Şekil 5.54. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K b) ZnO/TiO2-5K c) ZnO/TiO2-6K.

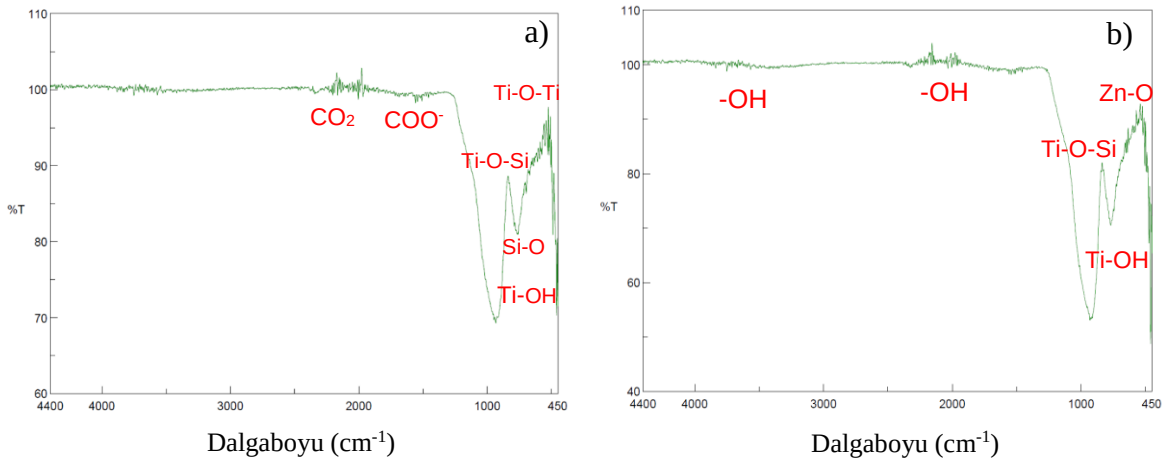


Şekil 5.55. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 250 ºC: Tavlama sıcaklığı 450 ºC) a) ZnO/TiO2-4K b) ZnO/TiO2-6K.

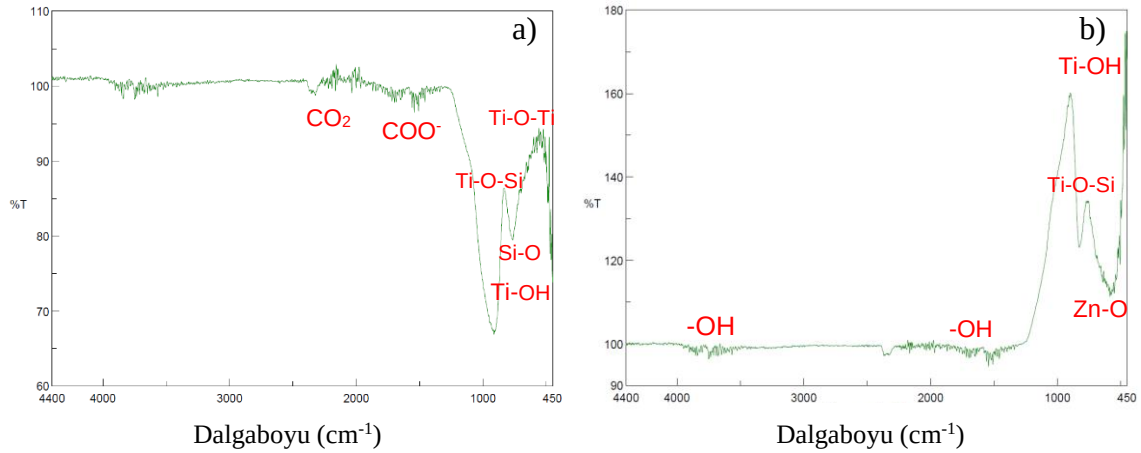




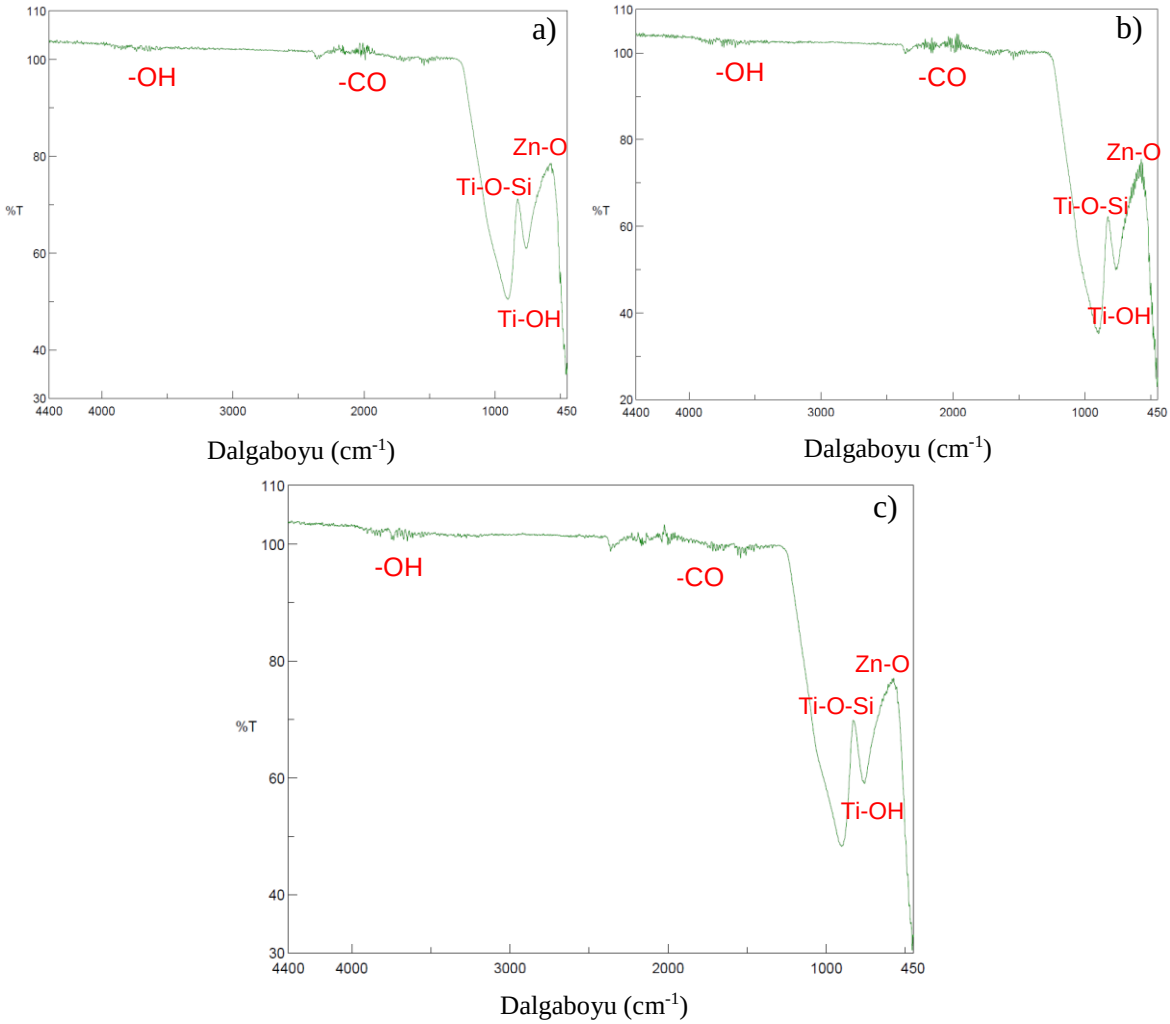
Şekil 5.56. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ZnO/TiO2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 100 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) ZnO/TiO2-4K b) ZnO/TiO2-5K c) ZnO/TiO2-6K.



Şekil 5.57. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2-5K b) ZnO/TiO2-5K.

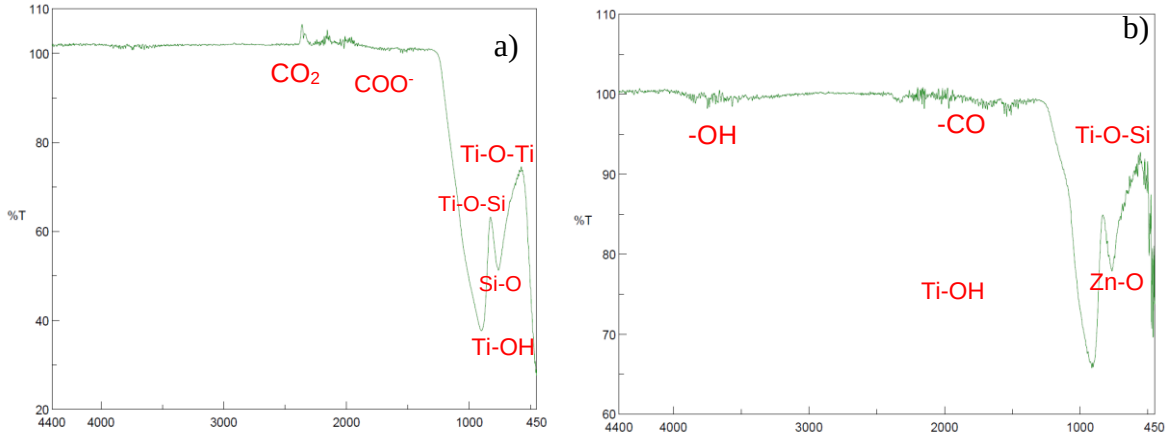


Şekil 5.58. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 550 ºC) a) TiO2-5K b) ZnO/TiO2-5K.

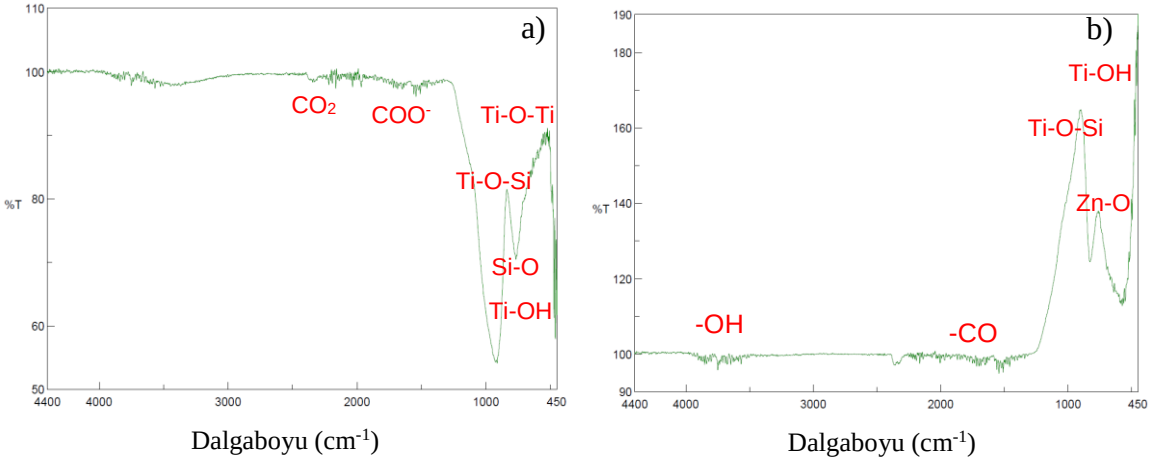


Şekil 5.59. Titanyum bütoksit başlatıcılı TiO2/ZnO ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2/ZnO-4K* b) TiO2/ ZnO-5K* c) TiO2/ZnO-6K*.

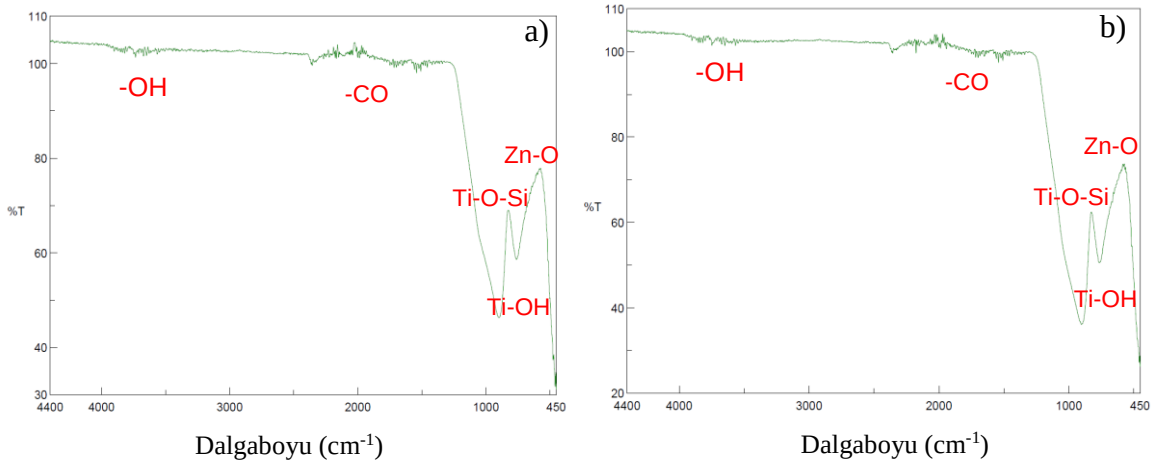
* 3 Kat ZnO üzerine 4, 5 ve 6 kat Ti doplaması

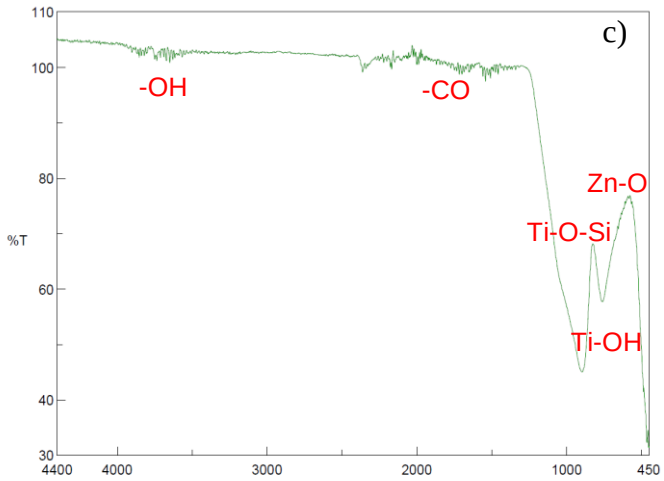


Şekil 5.60. Titanyum isopropoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ^oC: Tavlama sıcaklığı 500 ^oC) a) TiO2-5K b) ZnO/TiO2-5K.



Şekil 5.61. Titanyum isopropoksit başlatıcılı TiO_2 ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ^oC: Tavlama sıcaklığı 550 ^oC) a) TiO2-5K b) ZnO/TiO2-5K.

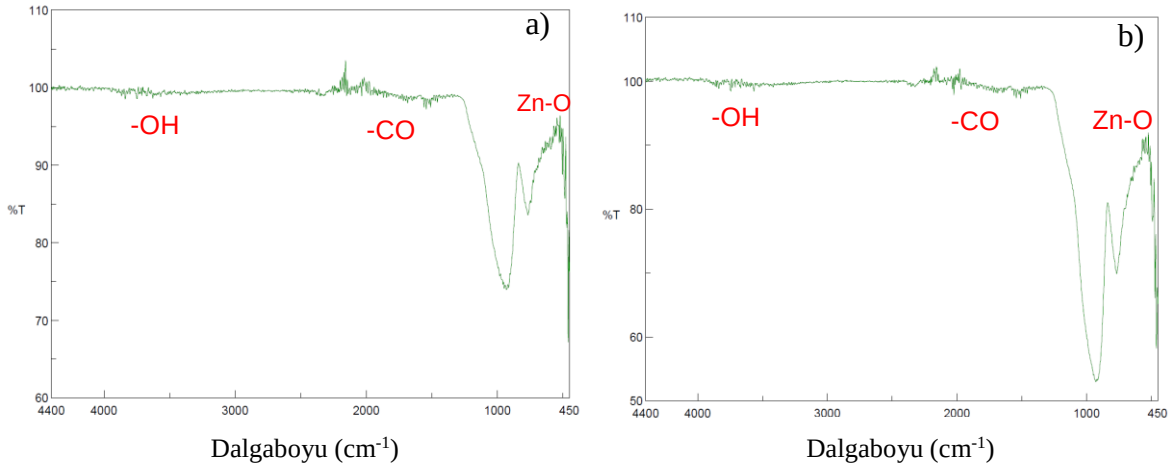




Şekil 5.62. Titanyum bütoksit başlatıcılı TiO2/ZnO ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) TiO2/ZnO-4K** b) TiO2/ ZnO-5K** c) TiO2/ZnO-6K**.

** 4 Kat ZnO üzerine 4, 5 ve 6 kat Ti doplaması

Şekil 5.63'te oda sıcaklığında farklı katman sayılarında yapılan çalışmalarda, kaplanmış saf ZnO ince film kaplamalarına ait FTIR spektrumları gösterilmektedir. 460 cm^{-1}'deki gerilme titreşiminde gözlenen pik Zn-O bağı varlığını gösterir. 3440 ve 1600 cm^{-1}'de elde edilen bantlar, sırasıyla hidroksil grubu (-OH) ve C-O gerilme titreşimine atanmıştır (Rahmani ve Ardyanian, 2018). Saf ZnO ince filmlere yapılan FT-IR analiz sonuçları birbiriyle benzerlik göstermekte olup ince filmlerin kimyasal bileşimlerinde ZnO olduğu kanıtlandı (Getie vd. 2017; Samy vd. 2019)

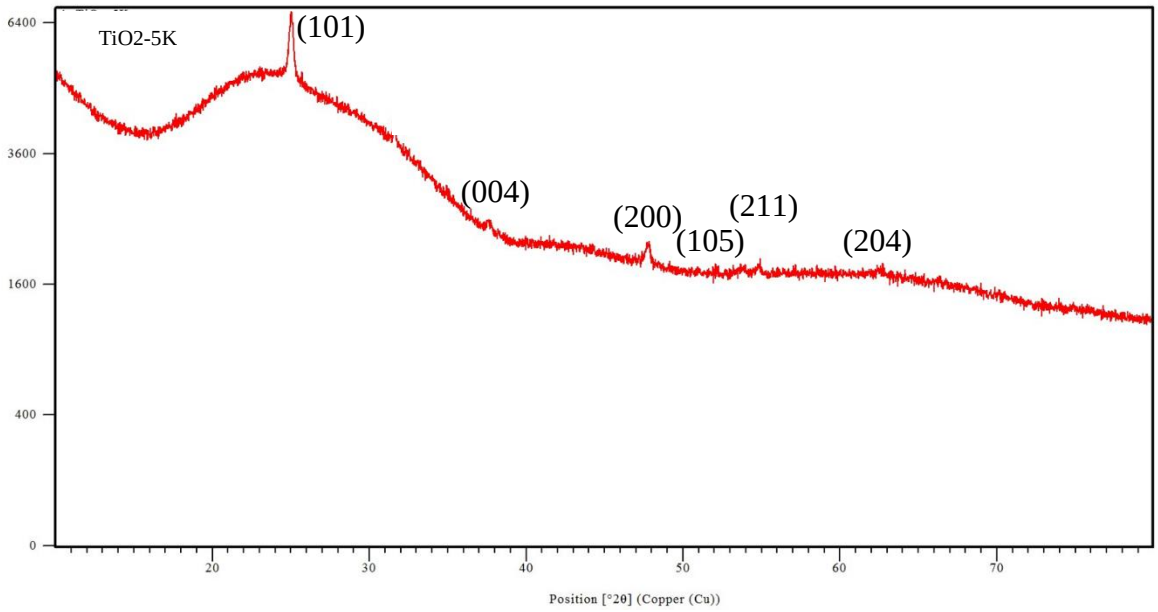


Şekil 5.63. ZnO ince film numunelerin farklı katmanlara ait FTIR grafikleri (Ara kurutma 150 ºC: Tavlama sıcaklığı 500 ºC) a) ZnO-3K b) ZnO-4K.

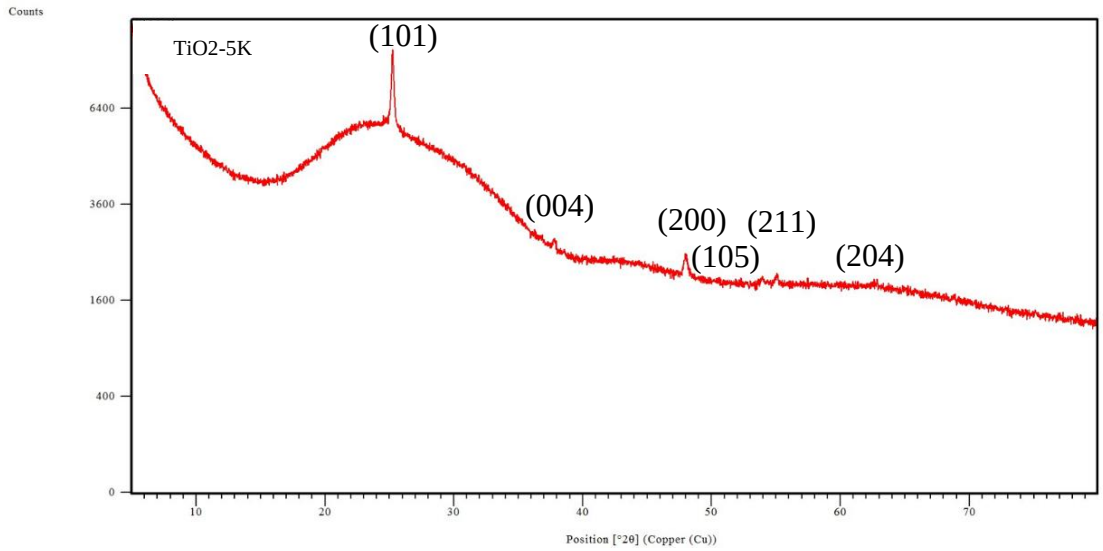
5.4. X-ışını Difraktometresi (XRD)

X-ışını kırınımı; kristallik, faz, kristal boyutu ve yönelimi hakkında bilgi sağlar. TiO_2 anataz (JCPDS kart no. 21-1272), TiO_2 rutil (JCPDS kart no. 21-1276) ve TiO_2 brokit (JCPDS kart no. 29-1360) gibi TiO_2'nin üç ana kristal fazının XRD modelleri mevcuttur (Scarpelli vd., 2018). Orta ve geniş açı bölgesinde (2θ = 10 ila 80°) elde edilen XRD profilinin referans desenlerle karşılaştırılması, TiO_2 ve ZnO sollerinin kristal fazı belirlenmektedir. Saf TiO_2, ZnO/TiO2 ve TiO2/ZnO ince filmlerin kristallik derecelerini ve yapılarını araştırmak için XRD analizi yapıldı. Şekil (5.64-5.70)'te sırasıyla 1 saat süreyle 100 ^oC ara kurutma, 450 ^oC'de tavlanmış TiO2-5K; 150 ^oC ara kurutma, 450 ^oC'de tavlanmış TiO2-5K; 100 ^oC ara kurutma, 450 ^oC'de tavlanmış ZnO/TiO2-4K; 100 ^oC ara kurutma, 450 ^oC'de tavlanmış ZnO/TiO2-5K; 250 ^oC ara kurutma, 450 ^oC'de tavlanmış ZnO/TiO2-6K; 100 ^oC ara kurutma, 450 ^oC'de tavlanmış ZnO/TiO2-6K ve 150 ^oC ara kurutma, 500 ^oC'de tavlanmış TiO2/ZnO-4K numunelerinin X-ışını kırınım modeli gösterilmektedir.

Şekil 5.64 ve Şekil 5.65'te cam alttaş üzerine kaplanan saf TiO_2 ince filmlerin sırasıyla 100 ve 150 ^oC ara kurutma sıcaklıklarında yapılan XRD analiz sonuçları verilmiştir.



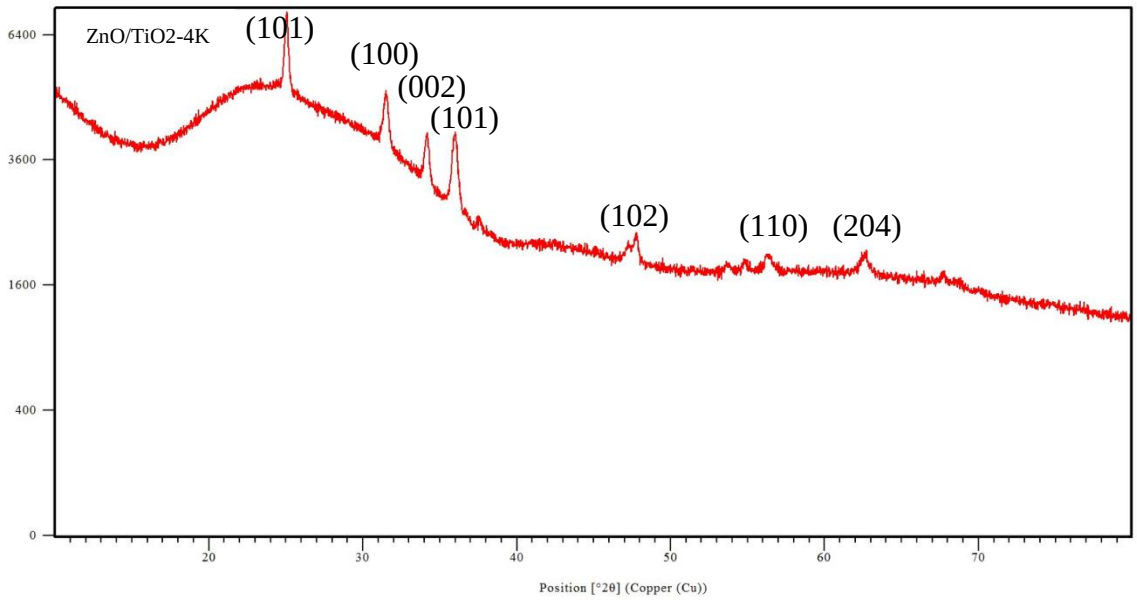
Şekil 5.64. Cam alttaş üzerine kaplanan TiO2-5K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 100 ^oC Tavlama sıcaklığı: 450 ^oC).



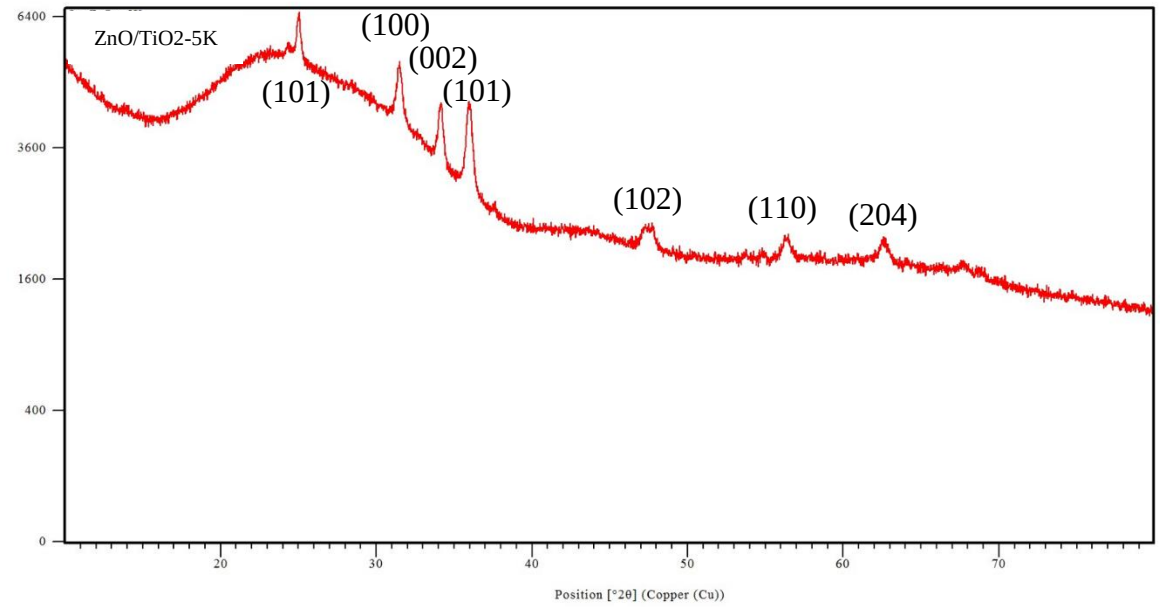
Şekil 5.65. Cam alttaş üzerine kaplanan TiO2-5K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 150 ºC Tavlama sıcaklığı: 450 ºC).

Tespit edilen (h k l) tepe noktaları, kafes düzlemlerine (101), (004), (200), (105), (211) ve (204) karşılık gelen 2θ açıları 25,28°;37,78°; 48°; 53,90°; 55,10° ve 61,0° 'dir. Gözlenen piklerin, 100 ve 150 ºC ara kurutma sıcaklıklarında etkilenmediği sırasıyla Şekil 5.64 ve Şekil 5.65'te görülmektedir. Elde edilen ince film katmanlardaki TiO_2 kristalinin anataz fazında (tetragonal) olduğu doğrulanmıştır (JCPDS kart no. 21-1272). TiO_2 (101) düzlemindeki en şiddetli pik vermesiyle anataz fazında olduğunu kanıtlanmıştır (Kim vd. 2002; Manickam vd. 2019). Saf TiO_2 ince filmlerde (110) rutif faz düzlemine rastlanmamış olup anataz faz yüzdesi % 100'dür.

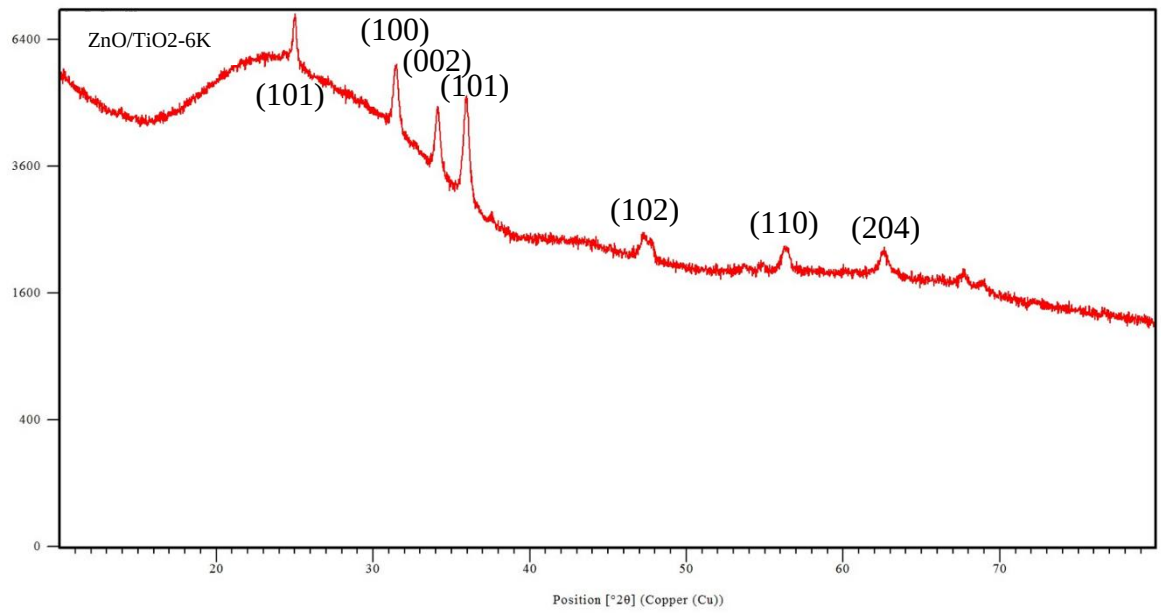
Şekil (5.66-5.68)'de cam alttaşa 5 kat TiO_2 ince film üzerine 4, 5 ve 6 kat ZnO ince film kaplaması yapılan numunelerin XRD analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.66. Cam alttaş üzerine kaplanan ZnO/TiO2-4K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 100 ^{o}C Tavlama sıcaklığı: 450 ^{o}C).



Şekil 5.67. Cam alttaş üzerine kaplanan ZnO/TiO2-5K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 100 ^{o}C Tavlama sıcaklığı: 450 ^{o}C.



Şekil 5.68. Cam alttaş üzerine kaplanan ZnO/TiO2-6K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 100 ^{o}C Tavlama sıcaklığı: 450 ^{o}C).

Numunelerin 2θ açıları 25,3^{o}; 31.9^{o}; 34,4^{o}; 36^{o}; 48,1^{o}; 56,5^{o} ve 61,0^{o}'de elde edildi. TiO_2'nin anataz (JCPDS kart no. 21-1272) varlığını gösteren en şiddetli pikin ve ZnO'nun heksagonel kafes yapısı (JCPDS Card no. 89-1397) varlığını gösteren piklerin düzlemleri sırasıyla (101), (100), (002), (101), (102), (110) ve (204)'te görülmektedir (Ismail vd., 2019; Li vd., 2014; Rahmani ve Ardyanian, 2018; Upadhaya vd., 2019). Değişen katman sayısı ve ara kurutma sıcaklıklarında TiO_2 anataz faz yapısı varlığını korumuştur. ZnO doplu TiO_2 ince film içeriğinde anataz faz yüzdesini hesaplamak için denklem (5.1) kullanılmıştır (Ijadpanah-Saravy vd., 2014);

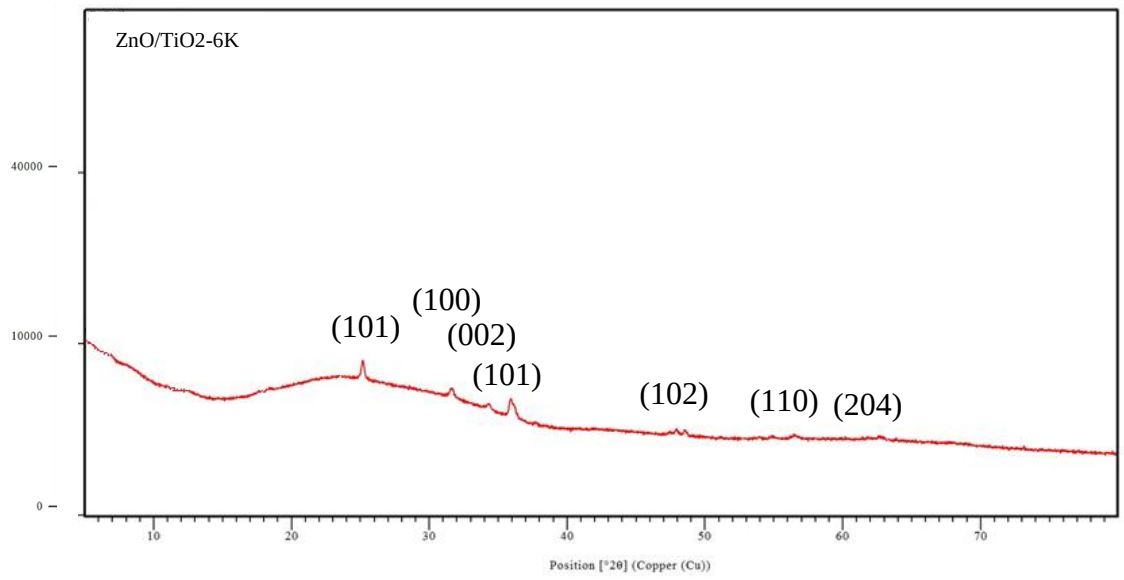
$$X_A(\%) = 100/(1 + 1{,}265 * \frac{I_R}{I_A}) \quad (5.1)$$

Burada I_A ve I_R, X-ışını yansımasının şiddetini ifade etmektedir. Anataz ve rutil faz yüzdesini hesaplamak için sırasıyla (101) ve (110) düzlemlerine bakılmaktadır. Denklem (3)'e göre hesaplanan ZnO doplu TiO_2 ince filmlere ait anataz fazın yüzdeleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. ZnO doplu ince filmlerde katman sayısı arttırıldığında (4, 5 ve 6 kat) filmlerdeki anataz yüzdesi sırasıyla 76; 53; 61 olarak hesaplanmıştır.

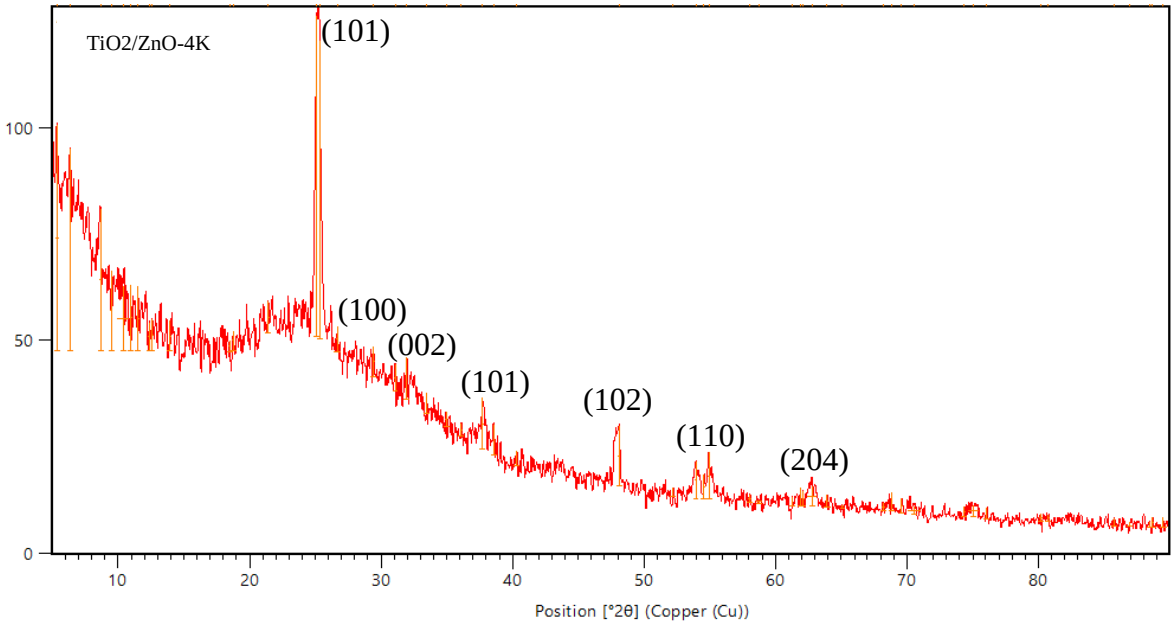
Çizelge 5.1. ZnO doplu TiO_2 ince filmlere ait anataz fazı yüzdeleri

Numune	Ara kurutma sıcaklığı (°C)	Tavlama sıcaklığı (°C)	I_R	I_A	$X_A(\%)$
ZnO/TiO2-4K (Şekil 5.66.)	100	450	500	2000	76
ZnO/TiO2-5K (Şekil 5.67.)	100	450	700	1000	53
ZnO/TiO2-6K (Şekil 5.68.)	100	450	500	1000	61
ZnO/TiO2-6K (Şekil 5.69.)	250	450	333	1666	80
TiO2/ZnO-4K (Şekil 5.70.)	150	500	10	100	89

Farklı ara kurutma ve tavlama sıcaklıkları, katman sayıları, ayrıca TiO_2 üzerine ZnO ve ZnO üzerine TiO_2 ince filmlerinin kaplandığı numunelere ait XRD analiz sonuçları Şekil 5.69 ve Şekil 5.70'te verilmiştir.



Şekil 5.69. Cam alttaş üzerine kaplanan ZnO/TiO2-6K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 250 °C Tavlama sıcaklığı: 450 °C).



Şekil 5.70. Cam alttaş üzerine kaplanan TiO2/ZnO-4K ince filmin XRD desenleri (Ara kuruma sıcaklığı: 150 ^{o}C Tavlama sıcaklığı: 500 ^{o}C).

İnce film numunelerinde TiO_2, (101) düzlemindeki en şiddetli piki vererek anataz fazı oluşturduğunu doğrulamıştır. 5 kat TiO_2 üzerine ZnO ince film katkılı ince filmlerin saf TiO_2'ye anatazın bir kısmı rutil faza dönüşmüştür (Şekil 5.69 ve Şekil 5.70). ZnO doplu TiO_2 ince film kaplamalarına ait numunelerde ara kurutma ve tavlama sıcaklıkları arttırıldığında TiO_2 yapısının rutil faza doğru kaydığı yapılan hesaplamalarla doğrulanmaktadır (Hakki vd. 2019).

5.5. Temas Açısı Ölçümü ve Yüzey Enerjisi

Yüzey ıslanabilirliği cam yüzeyinin hidrofobikliğini doğrudan etkilediğinden temas açısı ölçümü yapılmıştır (Seifi vd., 2022). Görünür ışık altında temas açısı ölçümleri için test sıvı olarak su kullanılmıştır. Elde edilen sollerin oluşturduğunince filmler üzerinde temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Krüss cihazında 0,5 µL su kullanılarak; Titanyum n-bütoksit ve Titanyum isopropoksit başlatıcılı elde edilen tüm ince filmlerin temas açıları ve yüzey enerji ölçüm sonuçları sırasıyla Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir. En yüksek temas açısı ölçüm sonuçları TTIP başlatıcılı ince film numunelerinde görülmüştür (Şekil 5.71).

Çizelge 5.2. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı ince film kaplamaların temas açıları ve yüzey enerjisi ölçüm sonuçları

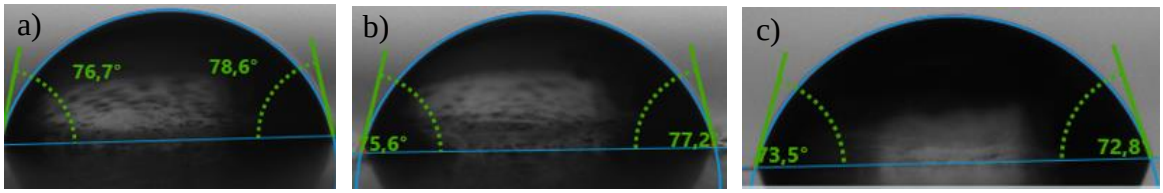
		Numune	Temas Açısı (º)	Yüzey Enerjisi (mN/m)
		Cam Alttaş	20,2	69,21
Titanyum n-bütoksit	**Ara Kurutma 100ºC, Tavlama 450ºC**	TiO2-4K	36,2	60,85
		TiO2-5K	44,9	56,75
		TiO2-6K	37,6	60,77
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 450ºC	TiO2-4K	42,0	62,83
		TiO2-5K	50,1	57,46
		TiO2-6K	44,1	59,47
	Ara Kurutma 100ºC, Tavlama 500ºC	TiO2-4K	47,3	58,45
		TiO2-5K	50,0	52,73
		TiO2-6K	43,8	57,40
	Ara Kurutma 100ºC, Tavlama 550ºC	TiO2-4K	47,2	54,39
		TiO2-5K	49,5	54,20
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 500ºC	TiO2-5K	40,4	58,27
		ZnO/TiO2-5K	57,3	53,37
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 550ºC	TiO2-5K	53,9	51,97
		ZnO/TiO2-5K	55,2	51,15
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 500ºC	TiO2/ZnO-4K*	48,0	54,39
		TiO2/ZnO-5K*	50,6	53,78
		TiO2/ZnO-6K*	45,9	55,45

* 3 Kat ZnO üzerine 4,5 ve 6 kat Ti doplaması

Çizelge 5.3. Titanyum isopropoksit başlatıcılı ince film kaplamaların temas açıları ve yüzey enerjisi ölçüm sonuçları

		Numune	Temas Açısı (º)	Yüzey Enerjisi (mN/m)
		Cam Alttaş	20,2	69,21
Titanyum isopropoksit	Ara Kurutma 100ºC, Tavlama 450ºC	ZnO/TiO2-4K	37,6	60,74
		ZnO/TiO2-5K	56,5	51,42
		ZnO/TiO2-6K	63,6	45,68
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 450ºC	ZnO/TiO2-4K	46,8	57,15
		ZnO/TiO2-5K	71,0	40,24
		ZnO/TiO2-6K	70,3	44,04
	Ara Kurutma 250ºC, Tavlama 450ºC	ZnO/TiO2-4K	77,2	39,22
		ZnO/TiO2-5K	65,1	43,31
		ZnO/TiO2-6K	78,6	37,02
	Ara Kurutma 100ºC, Tavlama 500ºC	ZnO/TiO2-4K	52,6	52,69
		ZnO/TiO2-5K	70,4	42,16
		ZnO/TiO2-6K	73,5	39,79
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 500ºC	TiO2-5K	39,6	58,54
		ZnO/TiO2-5K	51,3	54,78
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 550ºC	TiO2-5K	48,4	55,26
		ZnO/TiO2-5K	62,0	47,52
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 500ºC	TiO2/ZnO-4K**	54,6	54,82
		TiO2/ZnO-5K**	53,4	50,91
		TiO2/ZnO-6K**	63,3	52,78
Saf ZnO	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 500ºC	ZnO-3K	50,1	54,63
		ZnO-4K	52,5	53,59

** 4 Kat ZnO üzerine 4,5 ve 6 kat Ti doplaması



Şekil 5.71. İnce filmlere yapılan temas açısı ölçüm sonuçları a) 250 ºC ara kurutma ve 450 ºC tavlama sıcaklığına sahip ZnO/TiO2-6K numunesi; b) 250 ºC ara kurutma ve 450 ºC tavlama sıcaklığına sahip ZnO/TiO2-4K numunesi; c) 100 ºC ara kurutma ve 500 ºC tavlama sıcaklığına sahip ZnO/TiO2-6K numunesi.

Temas açısı ölçümlerinde kaplanmamış cam substratın temas açısı 20,2^{o}'dir. Cam alttaşa uygulanan ince film kaplaması ile yüzeyin ıslanabilirliği azalmıştır (Seifi vd., 2022). Saf TiO_2 ince film numunelerinin temas açısı sonuçları 41,7^{o}; 45,4^{o} ve 44,5^{o}'dir ve 90^{o}'nin altında kaldığı için ince filmlerin hidrofob olmadığı görülmektedir (Okumuş, 2020). Burada temas açısı en yüksek olan numune TiO2-5K numunesidir (45,4^{o}). Öte yandan ZnO katkılı TiO_2 ince film numunelerinin, ZnO/TiO2-4K, ZnO/TiO2-6K temas açısı sonuçları sırasıyla 77,2^{o} ve 78.6^{o} çıkmıştır. Temas açısı ölçüm sonuçlarına bakıldığında ZnO doplu TiO_2 ince filmlerin daha hidrofobik olduğu söylenebilir (Yoo and Kim, 2021).

Çizelge 5.2 ve 5.3'e bakıldığında ince film katman sayısı ile temas açısı arasında bir orantının olmadığı ve aynı şekilde ince film katman sayısı ile yüzey enerjisi arasında da herhangi bir ilişkinin olmadığı görülmektedir. İnce fimlere uygulanan farklı ara kurutma ve tavlama sıcaklıkları arttırıldığında ise genel olarak temas açılarının arttığı, yüzey enerjilerinin de azaldığı söylenebilir. Titanyum başlatıcıları (Titanyum n-bütoksit ve TTIP) değiştirildiğinde de TTIP ile hazırlanan ince filmlerin temas açıları Titanyum n-bütoksit'e göre daha yüksek ve yüzey enerjilerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Cam alttaşa saf TiO_2 ince filmi uygulandığında temas açısının arttığı, yüzey enerjisinin azaldığı gözlenmiştir. TiO_2 ince filme ZnO doplaması yapıldığında ise temas açısının daha da arttığı, yüzey enerjisininde daha fazla azaldığı doğrulanmıştır (Upadhaya vd., 2019).

Yüzey enerjisi, her katı için farklı ve ayırt edici bir özelliktir. Temas açısı ve yüzey enerjisi arasında ters orantı vardır. Şekil 5.71'de ZnO katkılı TiO_2 ince filmlerin görüntülerinden de anlaşıldığı gibi yüksek temas açılarına sahip ince filmlerin sırasıyla 37,02; 39,22; 39,79 mN/m ile en düşük yüzey enerjilerine sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 5.3). Yüzey enerjisi 40 mN/m değerinin altına düştüğü için Şekil 5.71'deki kaplamaların yüzeyleri hidrofobik özelliktedir (Okumuş, 2020).

5.6. Yüzey Pürüzlülük

İnce filmlerdeki yüzey pürüzlülük değeri, hidrofobik özelliği belirlemek için önemli bir karakterizasyon metodudur. Yüzey pürüzlülükte "Ra" aritmetik ortalama pürüzlülük değerini ifade eder. Saf TiO_2, saf ZnO, TiO2/ZnO, ZnO/TiO2 ince filmler üzerinde ayrı ayrı pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. TiO_2 ve ZnO katkılarıyla ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü düşürülerek yüzey ve sıvı arasındaki temas alanı minimize edildi. Böylece hidrofobik özellik iyileştirilmeye çalışılmıştır (Lafuma ve Quéré, 2003; Nuraje vd., 2013). Hidrofobik bir

yüzeyin hem pürüzlü hem de yüzey enerjisinin düşük olması gerekmektedir. Cam alttaş öncelikle saf TiO_2 ince filmi ile pürüzlendirilerek alttaşın yüzey enerjisi (69,21 mN/m) düşürülmüştür. Sonrasında ZnO ince filmi katkılandırılarak pürüzlülük (Ra) arttırılmaya çalışıldı (Bhushan ve Jung, 2011).

Titanyum n-bütoksit ve Titanyum isopropoksit başlatıcılı, ayrıca saf ZnO ince film kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçları sırasıyla Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5'te verilmiştir. Cam alttaş üzerine kaplanan farklı TiO_2 başlatıcılı, ZnO doplamalı, ince film katman sayısı, ara kurutma ve tavlama sıcaklığı parametreleri çalışılarak elde edilen tüm ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü ölçüldü. Çizelge 5.4 ve 5.5'e göre cam alttaşın yüzey pürüzlülüğü 15 nm olup bu değer saf TiO_2 ince filmi uygulandığında 42-112 nm'lere çıktığı görülmektedir. ZnO doplaması ile ise pürüzlülüğün maksimum 505 nm'ye kadar çıktığı testler sonucu doğrulanmıştır. TiO_2 ve ZnO solleri ile elde edilen ince film kaplama deneylerinde katman sayısının değişmesinin yanında, doplanan ZnO solünün üstte olması yüzeyin daha çok pürüzlü hale gelmesinde etkili olmuştur (Ra=505 nm) (Güzelçimen vd., 2020; Yedikardeş, 2016). Saf TiO_2 ince filmlerde ara kurutma ve tavlama sıcaklıkları arttırıldığında genel olarak pürüzlülük değerleri artmıştır. ZnO/TiO2 ince filmler için ara kurutma ve tavlama sıcaklıkları arttırıldığında pürüzlülük değerleri daha da artmıştır. Genel olarak tüm ince filmler için katman sayısı arttırıldığında pürüzlülük değerlerinin de arttığı görülmektedir. Titanyum başlatıcıları (Titanyum n-bütoksit ve TTIP) değiştirildiğinde de TTIP ile hazırlanan ince filmlerin pürüzlülük değeri Titanyum n-bütoksit'e göre daha büyük çıkmıştır (Asib vd., 2020; Khetta vd., 2022).

Çizelge 5.4. Titanyum n-bütoksit başlatıcılı İnce film kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçları

		Numuneler	**Ra (nm)**
		Cam Alttaş	15
Titanyum n-bütoksit	**Ara Kurutma 100ºC, Tavlama 450ºC**	TiO2-4K	62
		TiO2-5K	112
		TiO2-6K	105
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 450ºC	TiO2-4K	57
		TiO2-5K	99
		TiO2-6K	82
	Ara Kurutma 100ºC, Tavlama 500ºC	TiO2-4K	49
		TiO2-5K	91
		TiO2-6K	61
	Ara Kurutma 100ºC, Tavlama 550ºC	TiO2-4K	52
		TiO2-5K	98
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 500ºC	TiO2-5K	54
		ZnO/TiO2-5K	81
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 550ºC	TiO2-5K	44
		ZnO/TiO2-5K	102
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 500ºC	TiO2/ZnO-4K*	124
		TiO2/ZnO-5K*	192
		TiO2/ZnO-6K*	212

* 3 Kat ZnO üzerine 4, 5 ve 6 kat Ti doplaması

Çizelge 5.5. Titanyum isopropoksit başlatıcılı İnce film kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçları

		Numuneler	Ra (nm)
		Cam Alttaş	15
Titanyum isopropoksit	**Ara Kurutma 100ºC, Tavlama 450ºC**	ZnO/TiO2-4K	68
		ZnO/TiO2-5K	87
		ZnO/TiO2-6K	138
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 450ºC	ZnO/TiO2-4K	51
		ZnO/TiO2-5K	53
		ZnO/TiO2-6K	64
	Ara Kurutma 250ºC, Tavlama 450ºC	ZnO/TiO2-4K	201
		ZnO/TiO2-5K	446
		ZnO/TiO2-6K	505
	Ara Kurutma 100ºC, Tavlama 500ºC	ZnO/TiO2-4K	111
		ZnO/TiO2-5K	127
		ZnO/TiO2-6K	141
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 500ºC	TiO2-5K	45
		ZnO/TiO2-5K	310
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 550ºC	TiO2-5K	42
		ZnO/TiO2-5K	130
	Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 500ºC	TiO2/ZnO-4K**	144
		TiO2/ZnO-5K**	146
		TiO2/ZnO-6K**	176
Saf ZnO	**Ara Kurutma 150ºC, Tavlama 500ºC**	ZnO-3K	135
		ZnO-4K	220

** 4 Kat ZnO üzerine 4, 5 ve 6 kat Ti doplaması

Bu tez çalışmasındaki tüm çalışılan ince film katmanları içinde en iyi elde edilen sonuçlar ve literatürde rastlanan sonuçlara Çizelge 5.6'da yer verilmiştir. İnce film kaplama deneylerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında sonuçlar literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.6. İnce filmlere ait referans tablosu

Hazırlanan Numune	**Kaplama Yöntemi**	**Katman Sayısı**	**Temas Açısı Değeri (º)**	**Pürüzlülük Değeri, Ra (nm)**	**Kaynak**
TiO_2	Döndürerek kaplama	1	-	50	(Krýsa vd. 2011)
TiO_2	Sol-jel sprey kaplama	1	97	230	(Jacobs vd., 2021)
TiO_2	Döndürerek kaplama	1	21	200	(Liang vd., 2018)
TiO_2	Sprey piroliz yöntemi	1	-	148	(Shamala ve Vishwas, 2022)
TiO_2/ZnO	Püskürtme yöntemi	1	-	28	(Surve vd., 2019)
TiO_2/ZnO	Döndürerek kaplama	4	-	240	(Asib vd. 2020)
ZnO/TiO_2	Döndürerek kaplama	1	43,6	150	(Upadhaya vd., 2019)
ZnO/TiO_2	Sol-jel daldırarak kaplama	3-8	-	294	(Bensouyad vd., 2011)
ZnO/TiO_2	Döndürerek kaplama	1-8	-	80	(Dascalu vd., 2021)
ZnO/TiO_2	Atomik katman biriktirme	1-6	75	-	(Gu vd., 2013)
TiO_2	Döndürerek kaplama	5	53,9	44	Bu çalışma
ZnO	Döndürerek kaplama	4	52,5	220	Bu çalışma
ZnO/TiO_2	Döndürerek kaplama	5 kat TiO_2 üzerine 6 kat ZnO	78,6	505	Bu çalışma
TiO_2/ZnO	Döndürerek kaplama	4 kat ZnO üzerine 6 kat TiO_2	63,3	176	Bu çalışma

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Teknolojik uygulamalarda yaygın kullanılan cam alttaşlar Yorglass'tan temin edilmiş olup üzerine ince film kaplamalarında yüksek performan sergileyen anataz fazlı TiO_2 ince film kaplamalarının sentezlenmesi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. İnce filmler kaplanırken; basit ve ekonomik olması ile dikkat çeken sol-jel döndürerek kaplama tekniği kullanılmıştır. TiO_2 ince filmlerinin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelleri yapısal, optik ve yüzey özelliklerine önemli derecede bağlıdır. TiO_2'ye katkı olarak literatürde farklı doplamalarla (Mn, Zn, Mg, Al vb) ince film yapısının iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışmada ZnO doplamasının kullanılmasına karar verilmiştir. Oluşturulan TiO_2, ZnO, TiO2/ZnO, ZnO/TiO2 ince filmlerinin kolay temizlenebilme özelliklerini göstermek için hidrofobluk özelliğinin uygunluğu araştırılmıştır.

Cam alttaş üzerine kaplanan farklı TiO_2 başlatıcılı, ZnO doplamalı, ince film katman sayısı, ara kurutma ve tavlama sıcaklığı parametreleri çalışılarak elde edilen tüm ince filmlerin SEM/EDS, FT-IR, XRD, temas açısı, yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğü ölçülmüştür.

SEM/EDS görüntüleri incelendiğinde numunelerin çoğunluğunda katman sayısı arttıkça kullanılan malzeme yüzdesi de artmıştır. Bununla beraber, kaplamaların geneli üzerinde derin çatlaklar oluşmuştur. En düzgün ince film yapısı 5 ve 6 ince film katmanlı ZnO/TiO2 (250 ^oC ara kurutma sıcaklığı, 450 ^oC tavlama sıcaklığında) numunelerine ait olup yüzeyde adacıklara ve soyuklara rastlanmamıştır. Film, cam yüzeyine homojen dağılmıştır.

XRD analiz sonuçlarına göre; ince film numunelerinde TiO_2, (101) düzlemindeki en şiddetli piki vererek anataz fazı oluşturduğu JCPDS 21-1272 kart numarasına göre ve 5 kat TiO_2 üzerine ZnO ince film katkılı ince filmlerin saf TiO_2'ye anatazın bir kısmı rutil faza dönüştüğü JCPDS 21-1276 kart numarasına göre doğrulanmıştır (Scarpelli vd., 2018). Değişen katman sayısı ve ara kurutma sıcaklıklarında TiO_2 anataz faz yapısı varlığını korumuştur. ZnO doplu TiO_2 ince film içeriğinde anataz-rutil faz yüzdesini hesaplamak için denklem (5.1) kullanılmıştır (Ijadpanah-Saravy vd., 2014). Saf ZnO doplu TiO_2 ince film kaplamalarına ait numunelerde ara kurutma ve tavlama sıcaklıkları arttırıldığında TiO_2

yapısının rutil faza doğru kaydığı yapılan hesaplamalarla doğrulanmaktadır (Hakki et al., 2019). ZnO'nun JCPDS 89-139 kart numarasına göre hekzagonel kafes yapısının varlığı kanıtlanmıştır (Ismail vd., 2019; Li vd., 2014; Rahmani ve Ardyanian, 2018; Upadhaya vd., 2019).

İnce film numunelerinin temas açılarına, yüzey enerjilerine ve pürüzlülüğüne bakıldığında sonuç olarak; en düzgün ince filmin %80 anataz yapısında oluştuğu görüldü. Farklı parametrelerde cam alttaş üzerine ince film kaplanmış numuneler içinde; 4, 5 ve 6 kat kaplanmış ZnO/TiO2 numunelerin temas açısı değerleri sırasıyla 77,2^{o}; 65,1^{o}; 78.6^{o}, yüzey enerjileri sırasıyla 39,22; 43,31; 37,02 mN/m pürüzlülükleri 201; 446 ve 505 nm olarak ölçülmüştür (250 ^{o}C ara kurutma sıcaklığı, 450 ^{o}C tavlama sıcaklığında). Bu verilere göre pürüzlülük ve temas açısı birlikte değerlendirildiğinde temas açısının en yüksek (78,6^{o}), yüzey enerjisinin en düşük (37,02 mN/m), pürüzlülüğün yüksek (505 nm) olduğu numune olarak ZnO/TiO2-6K ince filmi olduğu öngörülmüştür. Titanyum n-bütoksit ve Titanyum isopropoksit başlatıcılı, ayrıca saf ZnO ince film kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarına göre cam alttaş 15 nm olup bu değer saf TiO_2 ince filmi uygulandığında 42-112 nm'lere çıktığı görülmektedir. ZnO doplaması ile ise pürüzlülüğün maksimum 505 nm'ye kadar çıktığı testler sonucu doğrulanmıştır. TiO_2 ve ZnO solleri ile elde edilen ince film kaplama deneylerinde katman sayısının değişmesinin yanında, doplanan ZnO solünün üstte olması yüzeyin daha çok pürüzlü hale gelmesinde etkili olmuştur (Ra=505 nm) (Güzelçimen vd., 2020; Yedikardeş, 2016). Saf TiO_2 ince filmlerde ara kurutma ve tavlama sıcaklıkları arttırıldığında genel olarak pürüzlülük değerleri artmıştır. ZnO/TiO2 ince filmler için ara kurutma ve tavlama sıcaklıkları arttırıldığında pürüzlülük değerleri daha da artmıştır. Genel olarak tüm ince filmler için katman sayısı arttırıldığında pürüzlülük değerlerinin de arttığı görülmektedir. Titanyum başlatıcıları (Titanyum n-bütoksit ve TTIP) değiştirildiğinde de TTIP ile hazırlanan ince filmlerin pürüzlülük değeri Titanyum n-bütoksit'e göre daha büyük çıkmıştır (Asib vd., 2020; Khetta vd., 2022). TiO_2 ve ZnO ince film malzemeleri cam alttaşın yüzey enerjisinin fotokatalitik aktivitesini doğrudan etkilemektedir. TiO_2 ince film kaplamalara göre ZnO doplu ince film kaplamaların temas açısı daha yüksek ve yüzey enerjileri daha düşüktür (Kumawat vd., 2022; Upadhaya vd., 2019).

Elde edilen deneysel çalışmalar sonucunda cam alttaş üzerine ince film kaplama da en etkili parametre; doplanan solün çeşidi olmuştur (Wongkaew vd., 2015). Farklı

parametrelerde cam alttaş üzerine ince film kaplanmış numuneler içinde; yüksek anataz içeriğine sahip (%80), temas açısının yüksek (78,6^{o}), yüzey enerjisinin düşük (37,02 mN/m), pürüzlülüğün yüksek (505 nm) olan numune ZnO/TiO2-6K (250 ^{o}C ara kurutma sıcaklığı, 450 ^{o}C tavlama sıcaklığında)'dır.

Yüksek lisans tez kapsamında geliştirilen kolay temizlenebilen fırın iç camı kaplamasının sentezlenmesinde cam firmaları ile iş birliği yapılarak kaplama seri üretime geçirilebilir. Yapılan testlere ek olarak; kaplama ömrü tayin edilebilir. Sol-jel ile hazırlanan sollerin ortam koşullarından etkinlendiği için olabildiğince hızlı kullanılması gerekmektedir. Seri üretimde fırın camına entegre edilecek ince film kaplamasının yüzeyde homojen olmasını kolaylaştıracak doktor blade yönteminin kullanılması önerilir. Ayrıca ince film kaplamanın cama entegrasyonunda kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminin tercih edilmesi sol-jel yöntemine göre ince film kaplamanın daha uzun ömürlü olmasını sağlayacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Adak, D., Ghosh, S., Chakrabarty, P., Mondal, A., Saha, H., Mukherjee, R., ve Bhattacharyya, R. (2017). *Self-cleaning V-TiO2:SiO2 thin-film coatings with enhanced transmission for solar glass cover and related applications.* Solar Energy, Volume *155*, (p. 410–418). https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.06.014

Agrawal, A., Siddiqui, S. A., Soni, A., Khandelwal, K., ve Sharma, G. D. (2021). *Performance analysis of TiO2 based dye sensitized solar cell prepared by screen printing and doctor blade deposition techniques.* Solar Energy, Volume *226*, (p. 9–19). https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.001

Aida, M. S., Abdel-wahab, M. S., ve Hammad, A. H. (2022). *Impact of samarium on the structural and physical properties of sputtered ZnO thin films*. Optik, Volume *250*. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168322

Asib, N. A. M., Husairi, F. S., Eswar, K. A., Afaah, A. N., Mamat, M. H., Rusop, M., ve Khusaimi, Z. (2020). *Developing high-sensitivity UV sensors based on ZnO nanorods grown on TiO2 seed layer films using solution immersion method.* Sensors and Actuators, A: Physical, Volume *302*. https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111827

Aytaç, A., ve Malayoğlu, U. (2018). *Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden PVD ve JVD/DVD ince film kaplamaların karşılaştırılması ve DVD kaplama teknolojisinin endüstriyel uygulamaları üzerine kavramsal, akademik ve teorik bir analiz.* Savunma Bilimleri Dergisi, *17*(1), 2148–1776.

Bardakçı, S. (2007). *Sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO2 ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Baykal, B. (2015). *Fonksiyonlaştırılmış nano TiO2 sentezi ve fotokatalitik uygulamaları* [Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Bazu, T. (2013). *Sol-jel yöntemi ile kaplanarak kendi kendini temizleyen yüzeylerin elde edilmesi ve karakterizasyonu* [Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Bellardita, M., Yurdakal, S., ve Palmisano, L. (2021). *Synthesis and characterization of titanium dioxide and titanium dioxide–based materials.* In Titanium Dioxide (TiO_2) and Its Applications (p. 87–165). https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819960-2.00021-3

Bensouyad, H., Adnane, D., Dehdouh, H., Toubal, B., Brahimi, M., Sedrati, H., ve Bensaha, R. (2011). *Correlation between structural and optical properties of TiO2:ZnO thin films prepared by sol-gel method.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, *59*(3), 546–552. https://doi.org/10.1007/s10971-011-2525-5

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bhushan, B., ve Jung, Y. C. (2011). *Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction.* In Progress in Materials Science, 56(1), 1–108. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003

Biçer, E. D. (2015). *Sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO2-SiO2 nanokompozit ince filmlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Bonelli, B., Esposito, S., ve Freyria, F. S. (2017). *Mesoporous Titania: Synthesis, Properties and Comparison with Non-Porous Titania.* In Titanium Dioxide. (p. 119-141) https://doi.org/10.5772/intechopen.68884

Bright, C. I. (2018). *Transparent conductive thin films.* In Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications (p. 741–788). https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102073-9.00021-7

Castañeda, L., Alonso, J. C., Ortiz, A., Andrade, E., Saniger, J. M., ve Bañuelos, J. G. (2002). *Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films.* In Materials Chemistry and Physics, Volume *77* (p. 938-944).

Chaudhari, K. B., Rane, Y. N., Shende, D. A., Gosavi, N. M., ve Gosavi, S. R. (2019). *Effect of annealing on the photocatalytic activity of chemically prepared TiO2 thin films under visible light.* Optik, Volume *193*. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163006

Chimupala, Y. (2015). *Synthesis and Characterization of the TiO2 (B) phase*. [pHD, The University of Leeds]. https://www.semanticscholar.org/paper/Synthesis-and-characterization-of-the-TiO2(B)-phase-Chimupala/0b24c094cdf296d95a46dbe020329262ade6cc44

Dascalu, I., Calderon-Moreno, J. M., Osiceanu, P., Bratan, V., Hornoiu, C., ve Somacescu, S. (2021). *Amorphous ZnO modified anatase TiO2 thin films templated by tripropylamine and their electrical properties.* Thin Solid Films, Volume *729*. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138697

D. Dunuwila, D., D. Gagliardi, C., ve A. Berglund, K. (1994). *Application of Controlled Hydrolysis of Titanium(IV) Isopropoxide to Produce Sol-Gel-Derived Thin Films*. Chemistry of Materials, *6*(9), 1556–1562. https://doi.org/10.1021/cm00045a013

Dobrucka, R., ve Długaszewska, J. (2016*). Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using Trifolium pratense flower extract.* Saudi Journal of Biological Sciences, *23*(4), 517–523. https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2015.05.016

Dulian, P., Zajic, J., ve Zukowski, W. (2021). *Effect of titanium source and sol-gel TiO2 thin film formation parameters on its morphology and photocatalytic activity.* Materials Science, *38*(3), 424–433. https://doi.org/10.2478/msp-2020-0056

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Durmaz, D. (2019). *Sol-jel döndürmeli kaplama tekniği ile TiO2 filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu* [Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Erdoğan, E., Turgut, G., ve Yilmaz, M. (2021). *Sol–gel spin coating derived cadmium oxide semiconductor thin films: Effect of Lutetium contribution.* Optik, Volume *240*. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166819

Ersundu, A. E. (2017). *Investigation of photocatalytic activity of sol-gel derived boron and/or nitrogen doped TiO2 powder and thin films under UV and visible light.* Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering, *17*(1), 227–238. https://doi.org/10.5578/fmbd.53936

Firdaus, C. M., Shah Rizam, M. S. B., Rusop, M., ve Rahmatul Hidayah, S. (2012). *Characterization of ZnO and ZnO: TiO2 thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique.* Procedia Engineering, Volume *41*, (p.1367–1373). https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.323

Garcia-Peiro, J. I., Bonet-Aleta, J., Bueno-Alejo, C. J., ve Hueso, J. L. (2020). *Recent advances in the design and photocatalytic enhanced performance of gold plasmonic nanostructures decorated with non-titania based semiconductor hetero-nanoarchitectures.* Catalysts, *10*(12), 1–27. https://doi.org/10.3390/catal10121459

Getie, S., Belay, A., Reddy AR, C., ve Belay, Z. (2017). *Synthesis and characterizations of zinc oxide nanoparticles for antibacterial applications.* Journal of Nanomedicine ve Nanotechnology, Voume *8* https://doi.org/10.4172/2157-7439.s8-004

Ghrib, T., AL-Saleem, N. K., AL-Naghmaish, A., Elshekhipy, A. A., Brini, S., Briki, K., ve Elsayed, K. A. (2021). *Annealing effect on the microstructural, optical, electrical, and thermal properties of Cu2O/TiO2/Cu2O/TiO2/Si heterojunction prepared by sol-gel technique.* Superlattices and Microstructures, Volume *164* https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.107119

Glöß, D., Frach, P., Gottfried, C., Klinkenberg, S., Liebig, J. S., Hentsch, W., Liepack, H., ve Krug, M. (2008). *Multifunctional high-reflective and antireflective layer systems with easy-to-clean properties.* Thin Solid Films, *516*(14), 4487–4489. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.097

Göçer, S., Zaimoğlu, Z., ve Cırık, K. (2020). *Titanyum dioksit sentezi (TİO2).* Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, *23*(4), 219–226. https://doi.org/10.17780/ksujes.780560

Gürsoy, T. (2019). *Sol-jel tekniği ile büyütülen TİO2 ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gu, Y. Z., Lu, H. L., Geng, Y., Ye, Z. Y., Zhang, Y., Sun, Q. Q., Ding, S. J., ve Zhang, D. W. (2013). *Optical and microstructural properties of ZnO/ TiO2 nanolaminates prepared by atomic layer deposition.* Nanoscale Research Letters, *8*(1), 1–5. https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-107

Güzelçimen, F., Tanören, B., Çetinkaya, Ç., Kaya, M. D., Efkere, H. İ., Özen, Y., Bingöl, D., Sirkeci, M., Kınacı, B., Ünlü, M. B., ve Özçelik, S. (2020). *The effect of thickness on surface structure of rf sputtered TiO2 thin films by XPS, SEM/EDS, AFM and SAM.* Vacuum, Volume *182*. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109766

Hakki, H. K., Allahyari, S., Rahemi, N., ve Tasbihi, M. (2019). *Surface properties, adherence, and photocatalytic activity of sol–gel dip-coated TiO2–ZnO films on glass plates.* Comptes Rendus Chimie, *22*(5), 393–405. https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.05.007

Ijadpanah-Saravy, H., Safari, M., Khodadadi-Darban, A., ve Rezaei, A. (2014). *Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater.* Analytical Letters, *47*(10), 1772–1782. https://doi.org/10.1080/00032719.2014.880170

Işık N., S. (2014). *Çinko doplanmış nano titanyum dioksit (TiO2) sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları* [Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Ismail, A. M., Menazea, A. A., Kabary, H. A., El-Sherbiny, A. E., ve Samy, A. (2019). *The influence of calcination temperature on structural and antimicrobial characteristics of zinc oxide nanoparticles synthesized by Sol–Gel method.* Journal of Molecular Structure, Volume *1196*, (p. 332–337). https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.084

Jacobs, M., de Vos, Y., ve Middelkoop, V. (2021). *Thickness controlled SiO2/TiO2 sol-gel coating by spraying.* Open Ceramics, *Volume 6*. https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100121

Kandemir, İ. (2020). *Mikrokapsülasyon ve sol-jel teknolojileri kulanılarak koku salınımlı ve antibakteriyel kumaş geliştirilmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Kangallı, A. (2018). *Düşük sıcaklıkta kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle epitaksiyel SiGe film büyütme ve film karakterizasyonu* [Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Karthikeyan, C., Arunachalam, P., Ramachandran, K., Al-Mayouf, A. M., ve Karuppuchamy, S. (2020). *Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications.* In Journal of Alloys and Compounds *Volume 828.* https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154281

Kazan, Z. (2014). *Sürfaktan yardımıyla mezogözenekli TiO2 sentezi ve fotokatalitiklik etkinliği* [Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Kesen, F. (2020). *Sol-jel yöntemi ile grafen ve bor nitrür nanotabaka ile katkılanmış TiO2 nanokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu* [Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Khetta, B. O., Attaf, A., Derbali, A., Saidi, H., Bouhdjer, A., Aida, M. S., ben khetta, Y., Messemeche, R., Nouadji, R., Rahmane, S., ve Djehiche, N. E. (2022). *Precursor concentration effect on the physical properties of transparent titania (Anatase-TiO2) thin films grown by ultrasonic spray process for optoelectronics application.* Optical Materials, Volume *132*. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112790

Kim, D. J., Hahn, S. H., Oh, S. H., ve Kim, J. (2002). *Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO 2 thin films prepared by sol-gel dip coating.* Materials Letters, Volume *57*, (p. 355–360). www.elsevier.com/locate/matlet

Krýsa, J., Novotná, P., Kment, Š., ve Mills, A. (2011). *Effect of glass substrate and deposition technique on the properties of sol gel TiO2 thin films.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, *222*(1), 81–86. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.05.005

Kumawat, A., Chattopadhyay, S., Misra, K. P., Misra, R. D. K., ve Kumari, P. (2022). *Micro-strain governed photoluminescence emission intensity of sol-gel spin coated Eu doped ZnO thin films.* Thin Solid Films, https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139521

Lafuma, A., ve Quéré, D. (2003). *Superhydrophobic states.* In Nature Materials *2*(7), 457–460. https://doi.org/10.1038/nmat924

Liang, Y., Sun, S., Deng, T., Ding, H., Chen, W., ve Chen, Y. (2018). *The preparation of TiO2 film by the sol-gel method and evaluation of its self-cleaning property.* Materials, *11*(3). https://doi.org/10.3390/ma11030450

Li, H., Li, N., Zhang, Y., He, H., ve Liu, Z. (2017). *Visible light-induced super-hydrophilic anatase porous thin film with easy-to-clean and antifogging properties.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, *83*(3), 502–517. https://doi.org/10.1007/s10971-017-4448-2

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lin, C. Y. W., Nakaruk, A., ve Sorrell, C. C. (2012). *Mn-doped titania thin films prepared by spin coating*. Progress in Organic Coatings, *74*(4), 645–647. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.030

Li, W., Liang, R., Hu, A., Huang, Z., ve Zhou, Y. N. (2014). *Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO2 photocatalysts.* RSC Advances, *4*(70), 36959–36966. https://doi.org/10.1039/c4ra04768k

Manickam, K., Muthusamy, V., Manickam, S., Senthil, T. S., Periyasamy, G., ve Shanmugam, S. (2019). *Effect of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of nanocrystalline TiO2 thin films synthesized by sol-gel dip coating method.* Materials Today: Proceedings, Volume *23*, (p. 68–72). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.651

Menazea, A. A., ve Abdelghany, A. M. (2020). *Precipitation of silver nanoparticle within silicate glassy matrix via Nd:YAG laser for biomedical applications.* Radiation Physics and Chemistry, Volume *174*. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108958

Mostafa, M. (2009). *Hybrid sol-gel/polyaniline coating for the corrosion protection of AA2024* [PHD, Sheffield Hallam University]. http://shura.shu.ac.uk/20092/

Mugundan, S., Praveen, P., Sridhar, S., Prabu, S., Lawrence Mary, K., Ubaidullah, M., Shaikh, S. F., ve Kanagesan, S. (2022). *Sol-gel synthesized barium doped TiO2 nanoparticles for solar photocatalytic application.* Inorganic Chemistry Communications, Volume *139*. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109340

Mussa, M. (2020). *Development of hybrid sol-gel coatings on AA2024-T3 with environmentally benign corrosion inhibitors* [pHD, Sheffield Hallam University]. http://shura.shu.ac.uk/27382/

Mut, M. (2022). *ALD yöntemi ile üretilen ZnO ince filmlerinin mikroyapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Nebi, M. (2021). *Sol-Gel döndürerek kaplama tekniğiyle katkılı TiO2 filmlerin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi* [Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Niu, W., Wang, G., Liu, X., ve Tang, J. (2015). *Preparation and Electrochromic Performance of TiO2 Thin Film.* In Int. J. Electrochem. Sci, Volume *10*. www.electrochemsci.org

Nuraje, N., Khan, W. S., Lei, Y., Ceylan, M., ve Asmatulu, R. (2013). *Superhydrophobic electrospun nanofibers.* Journal of Materials Chemistry A, *1*(6), 1929–1946. https://doi.org/10.1039/c2ta00189f

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Okumuş, Y. (2020). *Cam yüzeyinin hidrofobik özelliğinin fiziksel ve kimyasal modifikasyon yoluyla iyileştirilmesi*. [Doktora Tezi, İstanbul Teknik Ünversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Özdoğan, E., Seventekin, N., ve Demir, A. (2006). *Lotus etkili yüzeyler.* Tekstil ve Konfeksiyon, *Volume 1*, 287–290. https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/217969

Öztürk, H. Y. (2010). *Co-katkılı TiO2 ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Prasada Rao, T., ve Santhoshkumar, M. C. (2009). Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, *255*(8), 4579–4584. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.079

Radhia, M. (2021). *Elaboration and characterization of undoped and doped titanium dioxide thin layers by sol gel (spin coating) for photocatalytic applications*. [pHD, University Mohamed Khider of Biskra]. http://thesis.univ-biskra.dz/5395/

Rahmani, F., ve Ardyanian, M. (2018). Fabrication and characterization of ZnO/TiO2 multilayers, deposited via spin coating method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *29*(5), 4285–4293. https://doi.org/10.1007/s10854-017-8375-3

Ramirez-Del-Solar, M., ve Blanco, E. (2017). *Porous thin films from sol-gel.* In Submicron Porous Materials (p. 157–188). https://doi.org/10.1007/978-3-319-53035-2_6

Raoufi, D., ve Raoufi, T. (2009). *The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films.* Applied Surface Science, *255*(11), 5812–5817. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.010

Rey-García, F. (2012). *Planar waveguides obtained on commercial glass substrates by sol-gel and laser irradiation methods* [pHD, Santiago Üniversitesi]. https://www.researchgate.net/publication/267736703

Rozati, S. M., ve Ziabari, S. A. M. (2022). *A review of various single layer, bilayer and multilayer TCO materials and their applications.* Materials Chemistry and Physic, Volume *292*. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126789

Sakthivel, P., Murugan, R., Asaithambi, S., Karuppaiah, M., Vijayaprasath, G., Rajendran, S., Hayakawa, Y., ve Ravi, G. (2018). *Studies on optoelectronic properties of magnetron sputtured cadmium stannate (Cd2SnO4) thin films as alternative TCO materials for solar cell applications.* Ceramics International, Volume *44*, (p.2529–2538). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.005

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Samy, A., El-Sherbiny, A. E., ve Menazea, A. E. R. A. (2019). *Green synthesis of high impact zinc oxide nanoparticles.* Egyptian Journal of Chemistry, Volume *62*, (p. 29–37). https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.12863.1802

Sarıgül, H., ve Sorar, İ. (2016). *Sol-Jel yöntemiyle hazırlanan TiO2 filmlerin optik ve elektrokromik özellikleri.* Marmara Fen Bilimleri Dergisi, *28*(2). https://doi.org/10.7240/mufbed.14319

Scarpelli, F., Mastropietro, T. F., Poerio, T., ve Godbert, N. (2018). *Mesoporous TiO2 thin films: state of the art.* In Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment. https://doi.org/10.5772/intechopen.74244

Seifi, A., Salari, D., Khataee, A., Çoşut, B., Arslan, L. Ç., ve Niaei, A. (2022). *Enhanced photocatalytic activity of highly transparent superhydrophilic doped TiO2 thin films for improving the self-cleaning property of solar panel covers.* Ceramics International. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.130

Sert, A. (2014). *Development of enzyme-based coating methods for the prevention of bacterical biofilm formation* [Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Shamala, K. S., ve Vishwas, M. (2022). *Influence of substrate temperature on optical, structural and dielectric properties of TiO2 thin films prepared by spray pyrolysis technique.* Materials Today: Proceedings, *52*, (p. 1344–1347). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.071

Sreedhar, A., Ta, Q. T. H., ve Noh, J. S. (2022). *Rational engineering of morphology modulated Ti-ZnO thin films coupled monolayer Ti3C2 MXene for efficient visible light PEC water splitting activity.* Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 921. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116703

Surve, S., Banerjee, M. K., ve Sachdev, K. (2019). *Bottom gate ZnO-TiO2 thin film transistor fabrication using a Rf-sputtering technique on Si and glass substrates.* Materials Today: Proceedings, Volume *42*, (p.1754–1759). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1224

Teko, A. (2014). *Saydam iletken oksit tabakalarda yapısal özelliklerin araştırılması* [Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Upadhaya, D., Kumar, P., ve Dhar Purkayastha, D. (2019). *Superhydrophobic ZnO/TiO2 heterostructure with significantly enhanced photocatalytic activity*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, *30*(11), 10399–10407. https://doi.org/10.1007/s10854-019-01381-2

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Uthirakumar, P., ve Hong, C. H. (2009). *Effect of annealing temperature and pH on morphology and optical property of highly dispersible ZnO nanoparticles.* Materials Characterization, *60*(11), 1305–1310. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.06.002

Utku, G., Altuntepe, A., ve Zan, R. (2019). *Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen sentezine tavlama ve büyütme sürelerinin etkisi.* Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology, *7*(2), 263–271. https://doi.org/10.15317/scitech.2019.197

Wahab, H. A., Salama, A. A., El-Saeid, A. A., Nur, O., Willander, M., ve Battisha, I. K. (2013). *Optical, structural and morphological studies of (ZnO) nano-rod thin films for biosensor applications using sol gel technique.* Results in Physics, Volume *3*, (p. 46–51). https://doi.org/10.1016/j.rinp.2013.01.005

Wongkaew, A., Soontornkallapaki, C., Amhae, N., ve Lamai, W. (2015). *Effect of ZnO on a superhydrophilic self-cleaning properties of TiO2/SiO2 thin film on glass slide substrate.* Advanced Materials Research, Volume *1131*, (p. 237–241). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1131.237

Yazid, S. A., Rosli, Z. M., ve Juoi, J. M. (2019). *Effect of titanium (IV) isopropoxide molarity on the crystallinity and photocatalytic activity of titanium dioxide thin film deposited via green sol-gel route.* Journal of Materials Research and Technology, *8*(1), 1434–1439. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.10.009

Yedikardeş, F. B. (2016). *Preparation and characterization of anti bacterial, anti stratch and easy to clean multifunctional coating bu sol gel method* [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Yıldız, İ., ve Evcin, A. (2019). *Sol-jel daldırmalı kaplama yöntemiyle nano boyutlu kaplamalar.* UBAK Sempozyum.

Yılmaz, K. (2020). *Geniş alanda polimerik ince filmlerin kesikli başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretimi* [Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Yin, Y. (2017). *Low temperature sol gel processing of titania with phase control for thermoelectric applications* [MsC, Manchester University] https://www.research.manchester.ac.uk/portal/files/86866069/FULL_TEXT.PDF

Yoo, J. Y., ve Kim, J. G. (2021). Comparison of self-cleaning and transmittance properties between ZnO and ZnO@TiO2 core–shell nanoparticle array coating films. *Journal of the Korean Physical Society*, *78*(7), 559–565. https://doi.org/10.1007/s40042-021-00126-x

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zheng, Z., Liao, C., Xia, Y., Chai, W., Xie, C., Zhang, W., ve Liu, Y. (2021). *Facile fabrication of robust, biomimetic and superhydrophobic polymer/graphene-based coatings with self-cleaning, oil-water separation, anti-icing and corrosion resistance properties.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume *627*. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127164

Zulkiflee, N. S., Hussin, R., Halim, J., Zainal, M. Z., Nizam, S., ve Rahman, S. A. (2016). *Characterization of TiO2, ZnO, and TiO2/ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Method*. *11*(12). www.arpnjournals.com