**T.C.**
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# ZİRKONYUM OKSİT KATKILI $TiO_2/SiO_2$ İNCE FİLMİNİN ÜRETİM VE KARAKTERİZASYONU

**ASLI SÖNMEZ**
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**
**2014**

**T.C.**

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# ZİRKONYUM OKSİT KATKILI $TiO_2/SiO_2$ İNCE FİLMİNİN ÜRETİM VE KARAKTERİZASYONU

**ASLI SÖNMEZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMANI

DOÇ. DR. AHMET YAVUZ ORAL

**GEBZE**

**2014**

| | |
|---|---|
| **GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ** | **YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU** |

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.06.2014 tarih ve 2014/36 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/07/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Aslı Sönmez'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Ahmet Yavuz Oral

ÜYE : Muhammed Hasan Aslan

ÜYE : Koray Öztürk

**ONAY**

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

# ÖZET

Bu çalışmada, $TiO_2$ ve $SiO_2$ içeren ince filmlere oranı değişen $ZrO_2$ katkısının etkisi incelenerek yeni ince filmler üretilmesi ve bu filmlerin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Prizma çiftleyicide karakterizasyonun yapılabilmesi için ince filmlerin dalga kılavuzu özelliği göstermesi gereklidir. Bu yüzden ince filmler, daha küçük kırınım indisine sahip mikroskop camı üzerine kaplanarak ölçüm yapılmıştır. Yöntem olarak, maliyeti uygun olan sol-jel daldırarak kaplama yöntemi seçilmiştir. Üretilen ince filmlerin mikroyapıları, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ile incelenmiştir. Kristal yapının karakterize edilmesi amacıyla X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır. Son olarak, prizma çiftleyici (prism coupler) ile kırılma indisleri ve film kalınlıkları, yüksek hassasiyetli olarak ölçülmüş ve sonuçları yorumlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler: İnce film, daldırarak kaplama, sol-jel, $SiO_2$, $TiO_2$, $ZrO_2$, fotokatalitik etki, dalga kılavuzu.**

# SUMMARY

The purpose in this study is to investigate and to characterize thin films that include $TiO_2$ and $SiO_2$ in varying proportions and doped with $ZrO_2$. Thin films must be exhibiting the waveguide properties to be characterized by a prism coupler. Therefore, thin films were coated on microscope slides because of their smaller refractive indexes than thin films. Relatively less expensive sol-gel dip coating method was chosen. Fabricated thin film microstructures were investigated by scanning electron microscope (SEM) and energy diffraction spectroscopy (EDS). To characterize crystal structure, X-Ray diffraction (XRD) was used. Finally, refractive index and thickness were measured by prism coupler with high sensitivity and results were interpreted.

**Key Words: Thin film, dip-coating, sol-gel, $SiO_2$, $TiO_2$, $ZrO_2$, photocatalytic properties, waveguide.**

# TEŞEKKÜR

Öncelikle, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Doç. Dr. Ahmet Yavuz Oral'a ve akademik tecrübeleri ile her zaman çalışmalarımda katlısı bulunan Uzman Dr. Zehra Banu Bahşi'ye,

Tezim için yardımlarını esirgemeyen ve değerli zamanlarını ayıra yüksek lisans tez savunma jüri hocalarım Doç. Dr. Koray Öztürk ve Doç. Dr. Muhammed Hasan Aslan'a,

Bütün çalışmalarım boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşlarım Kamile Burcu Çelik, Ece Simooğlu Sarı, Dilek Taşkın Gazioğlu, Hazar Çelik, Mehmet Emre Aköz ve çalışma arkadaşım Mehmet Sezer'e,

Ve son olarak göstermiş oldukları sonsuz destek ve sabırlarından dolayı sevgili annem Yıldız Sönmez, ablam Nazlı Sönmez Matt, babam Akın Sönmez ve her zaman sevgilerini yanımda hissettiğim kalabalık aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER


| | Sayfa |
|---|---|
| ÖZET | iv |
| SUMMARY | v |
| TEŞEKKÜR | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| TABLOLAR DİZİNİ | xiv |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği | 1 |
| 2. İNCE FİLMLER | 3 |
| 2.1. İnce Filmlerin Gruplandırılması ve Altlıklar | 4 |
| 2.2. İnce Film Biriktirme Yöntemleri | 6 |
| 2.2.1. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) | 6 |
| 2.2.2. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD) | 7 |
| 2.2.2.1. Elektron Bombardımanı ile Buharlaştırma Yöntemi | 7 |
| 2.2.2.2. Katodik Ark Yöntemi | 8 |
| 2.2.3. Sıçratma Yöntemi (Sputtering Process) | 8 |
| 2.3. İnce Filmlerde Kalınlık Ölçümleri ve Kullanılan Teknikler | 8 |
| 2.3.1. Taramalı Akustik Mikroskop ile İnce Filmlerin Kalınlığının Ölçülmesi | 9 |
| 2.3.2. Dalga Kılavuzlama Modeli | 9 |
| 2.3.3. Michelson Girişimölçeri ve X-ışını Soğurulması | 10 |
| 2.3.4. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) | 10 |
| 2.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) | 10 |
| 2.4. İnce Filmlerin Güncel Uygulamaları | 10 |
| 3. SOL-JEL | 12 |
| 3.1. Sol-Jel Yönteminin Çeşitleri | 13 |
| 3.2. Sol-Jel Yönteminin Basamakları ve Üretilen Yapılar | 16 |
| 3.3. Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları | 18 |

4. DALDIRARAK KAPLAMA YÖNTEMİ 20
4.1. Daldırarak Kaplama Yönteminin Basamakları 20
4.2. Daldırarak Kaplama Yöntemi Sırasında Oluşan Kuvvetler ve Film Kalınlığının Hesaplanması 21
4.3. Daldırarak Kaplama Yöntemi Sırasında Oluşan Kuvvetler ve Film Kalınlığının Hesaplanması 24
5. PRİZMA ÇİFTLEYİCİ 25
5.1. Efektif İndis 26
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 27
6.1. Çalışmanın Amacı 27
6.2. Kaplama Yapılan Altlıkların Temizlenmesi 27
6.3. Çözeltilerin ve İnce Filmlerin Hazırlanması 28
6.4. İnce Filmlerin Kaplanması 29
6.5. Isıl İşlemler 32
6.6. İnce Filmlerin Mikroyapı, Kimyasal Bileşim ve Faz Analizleri 32
6.7. Prizma Çiftleyici (Prism Coupler) Cihazı Kullanılarak Oluşturulan Deney Setinin Kurulumu 32
7. BULGULAR VE TARTIŞMA 34
7.1 İnce Film Mikroyapılarının Karakterizasyonu 34
7.2. Prizma Çiftleyici Ölçüm Sonuçları 36
7.3. X-ışınları Kırınım(XRD) Sonuçları 46
7.4. Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) Sonuçları 48
8. SONUÇLAR 53

KAYNAKLAR 54
ÖZGEÇMİŞ 59

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| **Simgeler ve Kısaltmalar** | | **Açıklamalar** |
|---|---|---|
| AcAc | : | Asetilaseton |
| BTEX | : | Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen |
| CVD | : | Kimyasal buhar biriktirme yöntemi |
| DC | : | Doğru akım |
| EDS | : | Enerji Dağılımlı Spektroskopi |
| PVC | : | Fiziksel buhar biriktirme yöntemi |
| RF | : | Radyo frekans |
| SEM | : | Taramalı elektron mikroskobu |
| TBA | : | Tam bant aralıkları |
| TBT | : | Tetra-n-butilortotitanat |
| TEM | : | Geçirimli elektron mikroskobu |
| TEOS | : | Tetraetil-ortosilikat |
| XRD | : | X-ışınları Kırınım |
| ZON | : | Zirkonyum(IV) oksinitrathidrat |

# ŞEKİLLER DİZİNİ


| Şekil No: | | Sayfa |
|---|---|---|
| 2.1: | Altlıkların sınıflandırılması. | 5 |
| 3.1: | Sulu sol-jelin oluşum tepkimeleri. | 14 |
| 3.2: | Susuz sol-jelin oluşum tepkimeleri. | 15 |
| 3.3: | Sol-jel yöntemi ile oluşabilecek yapılar. | 17 |
| 4.1: | Daldırarak kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgilerinin yönü | 21 |
| 4.2: | Daldırarak kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgilerinin yönü | 21 |
| 6.1: | $SiO_2$, $TiO_2$ ve $ZrO_2$ içeren ince filmlerin üretimi | 31 |
| 6.2: | Prizma çiftleyici cihazının deneysel hazırlanması | 33 |
| 7.1: | Mol oranı 10:10:1 (TBT:TEOS:ZON) tavlama sıcaklığı 400ºC ve tavlama süresi 1 saat olan ince filmin SEM görüntüsü | 34 |
| 7.2: | Mol oranı 10:10:1 (TBT:TEOS:ZON) tavlama sıcaklığı 800ºC ve tavlama süresi 1 saat olan ince filmin SEM görüntüsü | 35 |
| 7.3: | TEOS/TBT mol oranı:10:10 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri | 37 |
| 7.4: | TEOS:TBT:ZON mol oranı:10:10:1 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri | 38 |
| 7.5: | TEOS:TBT:ZON mol oranı:10:10:0,5 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri | 39 |
| 7.6: | TEOS:TBT mol oranı:5:15 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri | 40 |
| 7.7: | TEOS:TBT mol oranı:7,5:12,5 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri | 41 |
| 7.8: | TEOS:TBT:ZON mol oranı:5:15:1 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri | 42 |
| 7.9: | TEOS:TBT:ZON mol oranı:7,5:12.5:1 olan ince filmden alınan | 42 |

prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri (Grafiğin üzerindeki değer kırılma indisini göstermektedir).

7.10: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ sırasıyla 10:10, 10:10:0,5 ve 10:10:1 olan ve 1 saat sinterlenmiş kaplamaların kırınım indisi değerleri 44

7.11: Sırasıyla TiO2:SiO2 oranının 1:1, 5:3 ve 3:1 olduğu ince filmlerin kırınım indisi değerleri 45

7.12: Zirkonya katkısı sabit olup Sırasıyla TiO2:SiO2 oranının 1:1, 5:3 ve 3:1 olduğu ince filmlerin kırınım indisi değerleri 46

7.13: SiO2:TiO2:ZrO2 mol oranı 10:10:1 olan, 400ºC'de 1 saat tavlanmış ince filminin X-ışını kırınım (XRD) grafiği 47

7.14: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 10:10:1 olan, 800ºC'de 1 saat tavlanmış ince filminin X-ışını kırınım (XRD) grafiği 47

7.15: $SiO_2$:$TiO_2$ mol oranı 10:10 olan ince filminin EDS grafiği 48

7.16: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 10:10:1 olan ince filminin EDS grafiği 49

7.17: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 10:10:0,5 olan ince filminin EDS grafiği 49

7.18: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 5:15:1 olan ince filminin EDS grafiği 50

7.19: $SiO_2$:$TiO_2$ mol oranı 5:15 olan ince filminin EDS grafiği 50

7.20: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 7,5:12,5:1 olan ince filminin EDS grafiği 51

7.21: $SiO_2$:$TiO_2$ mol oranı 7,5:12,5 olan ince filminin EDS grafiği 51

# TABLOLAR DİZİNİ


| Tablo No: | | Sayfa |
|---|---|---|
| 6.1: | Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri. | 29 |
| 6.2: | Değişen oranlarda hazırlanmış çözelti bileşimleri | 30 |
| 7.1: | Numuneler için teorik kırınım indis ve ölçülen kırınım indis değerleri, yapıdaki gözenek yüzdesi ve kalınlık miktarları. | 43 |
| 7.2: | EDS sonucunda elde edilen elementlerin molce yüzde değerleri | 52 |

# 1. GİRİŞ

Titanyum oksit, ucuz ve toksik olmayan, su ve havadaki organik kirlilikleri fotokatalizleme özelliğine sahip bir bileşiktir. Fotokatalitik aktivitesi, yüzey alanının genişlemesi ve ışık şiddetinin artması ile artmaktadır. Ayrıca, parçacık büyüklüğünün nanometre boyutuna düşürülmesi ile aktivitenin arttırıldığı da bilinmektedir [Kim et al.,2012], [Ibusuki and Takeuchi, 1986], [Lin and Yu, 1998].

Geçmiş yıllarda, titanyum okside çeşitli katkılar (silikon, zirkon, tungsten, seryum veya alümina) yapılmıştır. Bu katkılar ile anataz fazından rutil fazına geçişteki faz stabilizasyonunun oluştuğu ve yüzey alanının arttığı gözlenmiştir [Tian et al., 2009], [Umebayashi et al., 2003].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, $TiO_2/SiO_2$ içeren karışımların, saf $TiO_2$'e göre yüzey alanının daha fazla arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, $ZrO_2/TiO_2$ içeren karışımların da fotokatalizde kullanıldığı bilinmektedir. $SiO_2/TiO_2$ karışımına zirkonyanın katkılandırılmasıyla rutil fazındaki stabilizasyonunun iyileştirildiği, daha küçük parçacıkların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu yolla yüzey alanı arttırılmış ve fotokatalitik özelliklerinin iyileştirildiği yapılar oluşturulmuştur [Fu et al., 1996], [Viswanath and Ramasamy, 1998], [Cheng et al., 2003], [Wang et al., 2006], [Zhou et al., 2008].

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmada, zirkonya katkılandırılmış $TiO_2/SiO_2$ içeren ince filmler, sol-jel metoduyla hazırlanarak nano boyutta gözenekler oluşturularak yüzey alanının arttırılması amaçlanmıştır. Sol-jel yöntemi ile gözenek boyutu ve sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı kontrol edilebilir. Ayrıca sol-jel yöntemi, kimyasal olarak mükemmel homojenliği olan filmler üretilmesine olanak vermektedir. Bu amaçla hazırlanmış olan ince filmlerin, gerekli fotokatalitik etkiyi sağlamasıyla atık suların içerisindeki benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen (BTEX) gibi bileşiklerin film yüzeyine tutunarak atık sudaki kirliliklerin giderilmesi amaçlanmıştır.

Yaptığımız çalışmalarda, daldırarak kaplama yöntemi ile mikroskop camına ve silisyum altlıklar üzerine ince filmler hazırlanmış ve bu filmlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamaların, prizma çiftleyicide (prism coupler) karakterize

edilmesi, bilimsel çalışmalarda çok az kullanılmıi bir yöntem olduğundan önem kazanmaktadır.

Literatürde rastlanan çalışmalarda, aynı kimyasalları içeren katı malzemeler hazırlanarak BTEX'lerin (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen) atık sulardan arıtımı denenmiştir. Fakat bu yöntemin eksik yanı, atık sulara eklenen tüm katıların ortamdan uzaklaştırılması için ayrıca ek işlemlere ihtiyaç duyulmasıdır (katıların kolloid haline getirilerek çöktürülerek uzaklaştırılması gibi). Bu çalışmada üretilen kaplama yardımıyla, ek işleme gerek kalmadan atık suların arıtımının kolaylaştırılarak maliyetin düşürülmesi amaçlanmıştır.

# 2. İNCE FİLMLER

Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramik üzerine dekorasyon olarak kullanılmış olması, 1940'lı yıllardan itibaren ince film teknolojisi üzerine olan ilgiyi artırarak günümüze kadar taşımıştır. Mikro ve nano yapılı optoelektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan, teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan ince filmler, son zamanlarda en çok çalışılan güncel araştırma konulardan birisidir [Sönmezoğlu vd., 2012].

İnce filmler, kalınlığı 2 µm'den az olan küçük boyutlu malzemelerdir. Üretiminde kullanılan malzemelerin cinsine bağlı olarak ince filmler; şeffaf, iletken, süperiletken, amorf yarıiletken, alaşımlı, inorganik, polimerik, organik, payroelektrik, ferroelektrik ince filmler olarak sınıflandırılabilir.

İnce filmlerin özelliklerinin tanımlanabilmesi için mikroskopik özelliklerinin iyi bilinmesi gereklidir. Kristal yapı, ara yüzeyler, yüzeyin pürüzlülüğü ve elementlerin stokiyometrisi bilinmelidir [Ertek, 2011].

Tarihsel olarak, ince filmler yarım yüzyıldan beri elektronik cihaz yapımında, optik kaplamalarda, endüstriyel sert kaplamalarda ve dekoratif parçalarda kullanılmaktadır. Ancak ince film teknolojisi, gelişen teknolojiyle nano boyutta malzemeler ve insan yapımı üst düzenli kafesler için anahtar olduğundan beri günlük bazda gelişmeye devam etmektedir. Özellikle kalınlığı 1 ile 10 µm arasında değişen filmler çok sayıdaki üretim alanı için önemlidir. Çünkü ince filmin özelliği tüm yüzeye yayıldığından ölçüm açısından yüzey kolaylıkla incelenebilir. Son altmış yılda ince film uygulamaları hız kazanmış ve elektronik endüstrisinin her alanına yayılmıştır. Farklı amaçlara hizmet eden ince filmler çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında kullanırlar. Optik özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optik disklerde, manyetik özeliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır [Wasa et al., 2003], [Uluadaoğlu, 2008].

İnce filmlerin kullanımında avantajlar bulunduğu gibi dezavantajlar da bulunmaktadır. İnce filmlerin ara yüzey hacminin toplam film hacmine oranı çok fazla olduğundan elektrik ve optik özelliklerini negatif yönde etkilenir.

Ölçüm açısından yüzeyin incelenmesinin yanında mikro dalgalara göre optik dalga boylarının yüz kat küçük olmasından dolayı çok az yer kapladıklarından taşıyıcı üzerine yan yana yerleştirilebilirler. Bir diğer avantajı ise ince filmlerin optik dalga boyunun yüksek oluşudur. Bu yüzden ışık enerjisinin büyük bir çoğunluğu film içeresine hapsolur ve film içeresindeki ışık şiddeti, lazer gücünden daha büyük olabilir. Bu yolla lineer olmayan etkileşimler bulunabilmektedir. Son olarak, ince film dalga kılavuzu içerisindeki ışığın hızı film kalınlığına ve yayılma moduna bağlı olup yeni deneyler yapılmasına ve cihaz tasarımında kullanım alanı bulmasına yardım etmektedir [Sönmezoğlu vd., 2012].

## 2.1. İnce Filmlerin Gruplandırılması ve Altlıklar

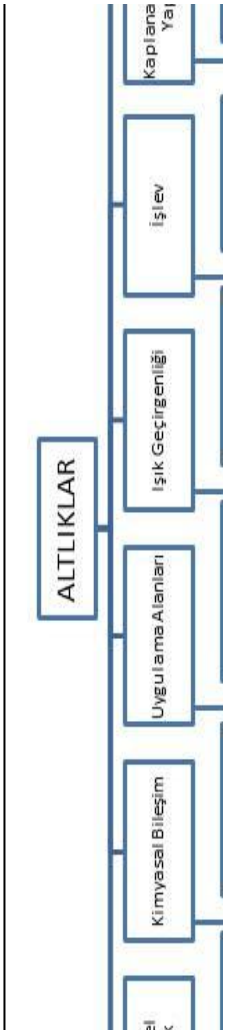
İnce filmler, yapısal olarak üç ana gruba ayrılırlar. Bunlar;

- Tek katlı (homoepitaksiyel) olarak adlandırılan aynı materyalin tek kristal tabanı üzerine çöktürülen tek kristal filmler.
- Çok katlı (heteroepitaksiyel) olarak adlandırılan farklı materyalin tek kristali üzerine büyütülen tek kristal filmler.
- Cam, kuartz gibi amorf tabanların üzerine çöktürülen polikristal filmlerdir.

Altlık, filmin kaplandığı malzemeler olup filmlerin dayanıklılığıyla doğrudan bağlantılıdır. İnce filmler için kullanılan altlıkların tablosu şekil 2.1'de gösterilmiştir [Akcan, 2013].

Altlık seçileceği zaman aranan özellikler şöyle sıralanabilir:

i) Yüzey kusurlarının en az oranda olması.
ii) Kimyasal, ısısal ve mekanik bakımdan dayanıklı olması.
iii) Filme göre daha küçük kafes parametresine sahip olması.
iv) Isıl genleşme katsayısının film ile uyum içinde olması.




Şekil 2.1: Altlıkların sınıflandırılması

## 2.2. İnce Film Biriktirme Yöntemleri

Bilimsel ve endüstriyel çalışmalar için önemli bir yere sahip olan ince filmler ilk olarak cam ve seramik malzemeler üzerinde dekorasyon malzemesi olarak kullanılmıştır. Daha sonra, gümüş tuzları kullanılarak, cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. 19.yüzyıldan itibaren bilimsel çalışmalardaki artış, daha yeni ve daha modern ince film elde etme yöntemlerini de beraberinde getirmiştir. İlk ince film, 1838"de "elektroliz" yöntemi ile elde edilmiş olup, daha sonra 1852'de Bunsen "kimyasal reaksiyon" yöntemiyle, Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma" yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt "Joule ısıtması" yöntemiyle yine ince film elde etmişlerdir. Vakum cihazları geliştirildikten sonra modern yöntemlerle elde edilen ince filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır.

Günümüzde, nanometreden birkaç mikrona kadar değişen kalınlıktaki ince filmleri oluşturmak için birçok yöntem bulunmaktadır. En yaygın olarak bu yöntemler kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleridir. Her iki yöntemde ortak olarak vakum ortamında metalin buharlaştırılıp yüzeyde biriktirilmesi esastır.

### 2.2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

Ortamda bulunan taşıyıcı gazın, izole bir fırın içerisinde malzemenin yüzeyine tutunurken oluşturduğu kimyasal reaksiyonun sonucu olarak malzemenin kaplanması yöntemidir. Burada oluşan kaplamanın kalınlığı 10-30 µm arasında olur. Kaplamanın gerçekleştirileceği sıcaklık, malzemenin çeşidine bağlı olarak 850-1000ºC arasında seçilmektedir. Bu işlemin süresi de istenilen kalınlığa bağlı olarak 2-4 saat arasında gerçekleştirilir.

CVD yöntemi, genel olarak seramik ve metalik kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Elde edilen malzemeler, elektronik sanayinde, kesici, delici ve aşındırıcı yüzey elde edilmesinde ve sıcaklık direnci istenilen seramik kaplamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca, CVD yöntemi vasıtasıyla düzlemsel olmayan yüzeylerin kaplanması sağlanabilmektedir.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinden olan plazma çoğaltmalı kimyasal buhar biriktirme yönteminde, düşük altlık sıcaklığında (en fazla 450ºC), basınç ve frekans değerlerinin değiştirilerek yapılması esasına dayanmaktadır.

### 2.2.2. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD)

Katı halde bulunan ham maddenin yüksek enerji ile plazma haline getirilmesi ve bu malzemenin kontrollü olarak kaplanacak yüzeye yapıştırılması esasına dayalı yöntemdir. İlk denemeler, 19. yüzyılın sonlarında başlamış olup vakum teknolojisinin gelişmesiyle hız kazanmıştır. Fiziksel buhar biriktirme yönteminde, kaplanması istenen malzeme, vakumlu bir sisteme yerleştirilir ve yüksek enerjiler ile iyonlaşmış olan plazma ile kaplama işlemi gerçekleştirilir. Vakum altında stabilize halini koruyan tüm malzemeler bu yolla kaplanabilmektedir.

Kaplama yöntemleri öncelikle kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile başlamış daha sonra fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile devam etmiştir. Fiziksel yöntemin kimyasal yönteme göre en büyük avantajı düşük sıcaklıklarda, metal ve

çeliklerin özelliklerinin etkilenmeden çalışılabilmesidir. Kimyasal buhar biriktirmede çalışılan sıcaklıklarda (850-1000ºC) çeliklerin erime noktasının üzerinde olduğundan çelikler için kullanılamaz. Fakat fiziksel yöntemde çalışma sıcaklıkları yaklaşık 200-500ºC arasında gerçekleştiğinden çalışılan malzeme özelliklerinin etkilenmesi beklenmez. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, buharın oluşumuna bağlı olarak 2'ye ayrılmaktadır.[Sönmezoğlu vd., 2012]

### 2.2.2.1. Elektron Bombardımanı ile Buharlaştırma Yöntemi

Bu yöntemde, bir elektron kaynağı tarafından sağlanan elektronların malzeme üzerine bombardıman edilmesi ile buharlaştırma sağlanmaktadır. Elektronların odaklanması kolaylıkla yapılabildiğinden yüksek güç yoğunluğu elde edilir ve yüksek ergime sıcaklığına (3500ºC) sahip malzemeler bile kolaylıkla buharlaştırılabilmektedir. Elektron tabancasına, ince ve yüksek dirence sahip dayanıklı bir tel üzerinden akım geçirilerek telin ısınması ve elektron yayması sağlanmaktadır. Buharın tabanca üzerinde birikmesini ve tabancanın buhar bulutunu gölgelemesini engellemek için, yönlendirme, 90º, 180º ve 270º'lik açılarda çalışılmaktadır [Uluadaoğlu, 2008].

### 2.2.2.2. Katodik Ark Yöntemi

Katodik ark yönteminde, buharlaştırılacak malzeme ve vakum odası duvarları arasında düşük voltaj ve yüksek akım özelliğine sahip potansiyel uygulanmaktadır. Başlangıçta, kısa devre yaparak tetikleme oluşturulup, anot ile katot arasındaki akım geçişi aracılığıyla katot yüzeyinde küçük alanlarda, sıcaklığı 2500ºC civarında olan ark izinin (spot) oluşumu sağlanmaktadır. Katodun önünde, yüksek elektron akışı ile buharlaşan atomların iyonizasyonu sağlanmaktadır. Buharlaştırma sırasında katodun yeterince soğutulmadığı ya da arkın etrafının iyi ısınmadığı durumlarda film kalitesini bozan büyük sıvı kütleleri oluşarak yüzeyden kopar. Bu etkiyi düzelten sistemler geliştirilmiştir. [Pertov et al., 1984]

### 2.2.3. Sıçratma Yöntemi (Sputtering Process)

Enerji yüklü taneciklerle hedef yüzeye yapılan bombardıman sonucunda katı ve sıvı yüzeylerde oluşan momentum değişimi sonucunda hedefteki tanecikler yerlerinden sökülerek dışarı atılırlar. Genel olarak bu olay, sıçratma yöntemi olarak tanımlanır. Hedef malzemenin vakumlu ortamda bulunduğu bu yöntemde bombardıman, ağır gaz iyonları ile gerçekleştirilmektedir.

Magneton sıçratma yönteminde, su soğurmalı paslanmaz çelik vakum ile ona bağlı yağ difüzyon pompasından ve sıvı nitrojen tuzağından oluşmaktadır. Mıknatıslar, alüminyum kap içinde su soğutmalı katoda yerleştirilir. Kaplanacak yüzey ve hazne ısıtılırken vakum uygulanır ve uygulanan gaz (Argon) basıncında ve uygulanan RF (radyo frekans) veya DC (doğru akım) gücünde kaplama yapılmaktadır. Burada gaz basıncının sabit kalması sağlanır. Hedef için en iyi kaplama şartı sağlandığı durumda verimli sonuçlar alınmaktadır. Burada yüzey ile hedef arasında 50-70mm arasında mesafe olması istenir [Uluadaoğlu, 2008].

## 2.3. İnce Filmlerde Kalınlık Ölçümleri ve Kullanılan Teknikler

Üretilen kaplamanın kalınlığı, üç farklı şekilde bulunabilir. Bunlar: Geometrik kalınlık, kütle kalınlığı ve yapı kalınlığıdır. Geometrik kalınlık, iki yüzeyin ayrılması ile bulunurken sonuçlar inç, nanometre, Angstrom, mikron gibi birimlerde bulunabilir. Yapı kalınlığında ise X-ışını soğrulması ya da elektriksel geçirgenlik gibi bazı yapısal özelliklerin ölçümüyle, filmin yoğunluğu, mikro yapısı, bileşimi ve kristal durumu ile ilgili bilgi edinilebilmektedir.

### 2.3.1. Fotometri, Polarimetri ve Elipsometri

İnce filmin kırılma indisi, soğurma katsayısı ve kalınlığını ölçmede, 3 çeşit optik teknik yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar: fotometri, polarimetri ve elipsometridir. Fotometride, kutulanmanın s ve p durumları için T geçirgenliği bulunurken polarimetri ve elipsometride ise ışık geçişlerindeki faz değişimleri bulunmaktadır. İnce filmlerde, film-hava yüzeyi arasında bir tabaka oluşması ve filmlerin homojen olmaması sebebiyle Bousquet ve Rouard'ın bulunduğu ölçüm

teknikleri kullanılmaktadır. Film ile hava yüzeyi arasındaki geçiş tabakası, özellikle belirli açı değerlerinde sorun yaratacağından hassasiyetin düşmesine sebep olacaktır. Fakat elipsometri tekniği özellikle altlık olarak camın kullanıldığı ince filmlerde hassasiyeti yüksek sonuç veren bir tekniktir [Benisty et al., 2006].

Elipsometri ile enerji-bant yapısındaki çeşitli enerji noktaları, bant aralıkları, kırılma indisi, soğurma katsayısı gibi optik parametrelerin değerlendirilmesine olanak vermektedir [Dejneka et al., 2009].

### 2.3.2. Taramalı Akustik Mikroskop ile İnce Filmlerin Kalınlığının Ölçülmesi

Taramalı akustik mikroskobu, (SAM) şeffaf olmayan maddelerin optik yolla içlerine girerek maddenin özelliğini bozmaksızın değerlendirme yapabilen bir cihazdır. SAM ölçümleri ile makroskopik özelliklerin yanında mikroskobik özellikler ile de bilgi edinilebilir. Burada içyapı kusurlarının ölçülmesi sonucunda bu yapı için uygulanabilecek işlemlerden seçim yapılabilmesine yardımcı olur. SAM cihazında, yüzey akustik dalgasının zayıflaması ve daralma hızlarının ölçülebilmesi nedeniyle taban malzeme üzerindeki kaplamanın kalınlığını ve elastik özelliklerinin ölçülmesine yardımcı olur. Kalınlık ölçümlerinde +/- 5-40nm arasında yanılma payı ile sonuç verirler.

### 2.3.3. Dalga Kılavuzlama Modeli

Tien tarafından geliştirilen bu teknik, ince filmin kalınlığının ve kırılma indisinin bulunmasında kullanılır. Bu metod ile ışığın ince filmin içersine kılavuzlanması amaçlanmıştır. Bunun için de ince filmin kırılma indisinin ortamınkinden büyük olması istenir.

### 2.3.4. Michelson Girişimölçeri ve X-ışını Soğurulması

Bu yöntemde, ışığın bölünmesinden yararlanılarak yol farkını ölçmekte kullanılır. Bu yöntem sayesinde ölçülebilen kalınlık, 300-200000 A arasındadır. X-ışını soğrulma yönteminde ise malzemenin birim alana düşen kütlesi ölçülerek

yoğunluğu aracılığıyla sonuç elde edilir. 100nm-40 mikron arasında ölçüm yapılabilir.

### 2.3.5. Elektron Mikroskobu

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların numune üzerine gönderilmesiyle elektron ile numune arasında etkileşimler gerçekleşir ve numuneden çeşitli enerjilere sahip x-ışınları saçılır. Bu etkileşim sonuçlarının değerlendirilmesi, elektron mikroskobunun temelini oluşturmaktadır. Eğer gönderilen elektronlar ince numune ile etkileşime giriyorsa, bazı elektronların etkileşimi olmayacağı gibi bazıları da Bragg yasası gereği kırılarak alt yüzeyinden ayrılacaktır. Bu tür elektronların incelenmesinde geçirmeli elektron mikroskobu kullanır.

Taramalı elektron mikroskobunda, görüntü, numune yüzeyinde tarama yaparken elektron ile numune etkileşimleri sonucu oluşan etkilerin, uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılması ile gerçekleşir [Gökkaya, 2010].

## 2.4. İnce Filmlerin Güncel Uygulamaları

İnce filmlerin kullanım alanları oldukça fazla olup gıda, otomotiv, cam, elektronik, beyaz eşya ve telekomünikasyon sanayide rastlanmaktadır. Ayrıca optik ve taşıtlarda da ince film uygulamalarına rastlanmaktadır. Koruyucu tabaka üretiminde, girişim filtrelerinde, devre elemanlarında, kamera lenslerinde, optik filtreler vb. ince filmlerin üretimi sonucu oluşturulmaktadır. Genel olarak bakıldığında; kimyasal özellikleri kullanılarak gaz ve sıvı algılayıcı sistemlerde; optiksel özellikleri kullanılarak girişim filtrelerinde, elektriksel özellikleri kullanılarak yalıtım ve iletim kaplarında, yarıiletken cihazlarda; manyetik özellikleri kullanılarak belleklerde kullanılırlar. Ayrıca, mekanik özellikleri kullanılarak aşınmayı önleyen dirençli kaplama üretiminde ve ısıl özellikleri kullanılarak da ısı düşürme ve bariyer tabakalarda kullanım alanı bulmaktadır [Simon and Kwok, 1981].

# 3. SOL-JEL

Sol-jel yöntemi, adını üretim aşamalarındaki teknikten almaktadır. Sol, yerçekimi etkisinin ihmal edildiği ve Van der Walls kuvvetleri ile yüzey yükleri gibi kuvvetlerin etkili olduğu küçük kolloidal tanelerin süspansiyonu olarak tanımlanır. Jel, sıvı faz ile doldurulmuş gözenekli bir ağdan ibaret yapıdır. Solün jele dönüşümü hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucunda gerçekleşir. Böylece sol-jel süreci genel olarak, kolloidal süspansiyonlar (sol) aracılığıyla inorganik ağların oluşumu ve sürekli sıvı fazda yer alacak ağ yapının (jel) elde edilmesini içeren süreç olarak ifade edilebilir. Referans kimyasallar ile oluşturulan çözelti, geçirdiği hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri sonucunda sole dönüşür [Brinker and Schreer, 1989].

Moleküller ve atomlar, moleküller arası kuvvetlerin etkisi altında bir araya gelip küme oluştururlar. Bu kümenin kararlı hale geldiği duruma kolloid denir. Kolloidler, çözelti içerisinde askıda bulunan, dibe çökmeyen yapılardır. Su gibi kendinden gözenekli moleküller, yüzey yükü oluşumuna sebep olurlar. Yüzey yükü, yüzeyin etrafında toplanan ters kutuplu iyonlarla etkileşerek koloidal tabakanın oluşmasını sağlarlar. Bu tabakaya elektriksel çift katman adı verilir. Parçacığın etrafında oluşan ilk katmanda, zıt yükler birbirini dengelemiş durumda bulunur. Bu denge dağılımı, Debye-Huckel'in elektrolit teorisi ile açıklanabilir. Bu teoriye göre, çözücü ile çözünenin arasındaki kuvvetler Van der Walls kuvvetleridir. Etkileşim Van der Walls' ten uzaklaştıkça, çözeltinin davranışı idealden uzaklaşır [Üneri, 1969].

Elektrolitik çözeltilerinde elektrostatik kuvvetler baskın olup etkileşimden dolayı kolloid parçacığının enerjisinin azalmasına sebep olurlar. Bu yolla, kolloidal parçacık daha kararlı hale geçer. Kolloid parçacığının etrafında oluşan tabaka, tabakayı oluşturan iyonların iyonik gücüne, yani yük miktarlarına bağlı doğru orantılı olarak değişmektedir. İyonik yükleri büyük ise kolloid parçacığına uygulanacak kuvvet de yüksek olacaktır. İyon ya da parçacığın, diğer iyonlar tarafından ne kadar perdelendiği, iyonik atmosferin kalınlığı (Debye ($r_D$) mesafesi) ile anlaşılır. İyonik yükleri yüksek olan parçacıkların iyonik atmosfer yoğunluğu da yüksek olacağından parçacık yüzeyindeki potansiyel fark değeri çok kısa mesafede ortalama değere düşer ve kolloidal parçacıklar pıhtılaşmaya başlar [Jones, 1989].

Yüzeydeki iyonik türlerin ve yüklerin işareti pH değerine göre belirlenir. Asidik ortamda fazlaca bulunan protonlar ($H^+$) bazik grupları nötrleyerek parçacığı pozitif yüklerken proton kaybeden kolloidal parçacıklar negatif yüklenir. Yüzeyde belirli bir pH değerinde net yükün olmadığı bir alan olacaktır. Bu nokta, izoelektrik noktası olarak tanımlanır ve jel oluşunu buradan başlar [Brinker and Schreer, 1989].

## 3.1. Sol-Jel Yönteminin Çeşitleri

Sol-jel yöntemi, kendi içerisinde sulu sol-jel ve susuz sol-jel yöntemi olarak ayrılabilir. Sulu sol-jel yöntemi, organik çözücü içerisindeki metal alkoksit ve az miktardaki suyu içerir. Bu yöntemde, metal-oksijen bağının kırılması sonucu metallerin farklı tepkime kinetiğine sahip olduğu gözlenir. Yöntem, $SiO_2$ gibi yaygın kullanılan birçok malzeme için denenmiştir [Roy et al., 1987], [Hench and West, 1990], [Vioux, 1997], [Xu and Anderson, 1997].

Sulu sol-jel süreçlerini sınırlı oluşunun sebebi, birden fazla metal oksit içeren çözeltilerde birden fazla hidroliz oluşumudur. Bu durumda hidroliz hızı yüksek olan metali yavaşlatmak için çözeltiye ajanlar eklenir. Bu yüzden de homojenlik azalacaktır. Susuz sol-jel yönteminde ise metal halidlerin veya metal oksitlerin, oksijen kaynağı ikincil ya da üçüncül eterlerle yaptığı tepkimelerden oluşur. Sulu ve susuz sol-jel yöntemleri karşılaştırıldığında, susuz yöntemin tepkime mekanizmalarının farklı olduğu ve metal türüne bağlı olmadan gerçekleştiği söylenebilir [Isobe et al., 1994].

Sulu sol-jel yöntemi, hazırlanan ön başlangıç çözeltisinin su aracılığıyla inorganik polimerizasyon tepkimeleri ile inorganik(Karbon içermeyen) katılara dönüştürülmesi olarak tanımlanır. Ön başlangıç çözeltisi, inorganik metal tuzu (klorit, sülfat, nitrat vb.) olabileceği gibi alkoksit gibi organik(Karbon içeren) metal bileşiği de olabilir. Sulu sol-jel çözeltilerinde genellikle metal alkoksit kullanılmasının sebebi, yaygın metal bileşikleri olması ve suyla tepkime verebilmeleridir [Niederberger and Pinna, 2009], [Bibby and Dale, 1985].

Sulu sol-jel yöntemi, denemelerde kullandığımız yöntem olup tepkime basamakları şekil 3.1'de gösterilmiştir.

- Alkoksisilanın hidrolizi ile silanol oluşumu:

$$\mathrm{Si-OR + HOH = Si-OH + ROH}$$

- Silanollerin birleşerek su ile kondenzasyon tepkimesi sonucu sikoksan oluşumu:

$$\mathrm{Si-OH + Si-OH = Si-O-Si + HOH}$$

- Silanollerin alkoksisilan ile alkol kondenzasyonu sonucu siloksanla oluşumu:

$$\mathrm{Si-OH + Si-OR = Si-O-Si + ROH}$$

Şekil 3.1: Sulu sol-jelin oluşum tepkimeleri.

Susuz sol-jel yönteminde ise tepkimeler, yüzey aktif madde veya çözücü kontrollü olarak gerçekleşebilir. Yüzey aktif madde kontrollü tepkimelerde ya ön maddeler bir ligant tarafından oksitli bileşiklerine dönüştürülerek sentez gerçekleştirilir ya da ortamda bulunacak organik çözücülerin yüzey aktif madde olarak davranması sağlanarak parçacığın büyütülmesi esasına dayalı bir sentez gerçekleştirilir. Metal oksitleri oluşturulurken organik çözücülerin kontrolünde gerçekleşen tepkimeler daha basit olduğundan tercih edilmektedir. Bunun nedeni de tepkimeyi oluşturan maddelerin az oluşu sebebiyle tepkime mekanizmalarının tahmin edilebilir oluşudur. Ayrıca düşük sıcaklıklarda çalışılacağından enerji tasarrufu sağlayacaktır [Donega et al., 2005], [Park et al., 2007].

Yüzey aktif madde kontrolünde ya da çözücü kontrolünde üretilen metal oksitler, nano boyuttaki parçacık olarak büyümesinde etkin rol oynamakta ve boyut eşitliğini kusursuza yakın olacak şekilde meydana getirmektedir. Doğru kristal yüzeyleri seçilerek yüzey aktif kontrollü tepkimeler sayesinde şekil kontrollü, topaklanması az olan, yüzeyi kolay şekillendirilebilen ve çözücülerde düzgün dağılım gösteren özellikler sağlanabilmektedir. Fakat parçacığın yüzeyinde yüzey

aktif maddelerinin tutabileceğinden, parçacık yüzeyinin tutunmasına sebep olur ve durum istenmez. Bunun yerine çözücü kontrollü olarak tepkime gerçekleştirildiğinde ise topaklanma sorunu ile karşılaşılır fakat bu durum daha sonradan düzeltilebilir [Nel et al., 2006] [Park et al., 2007].

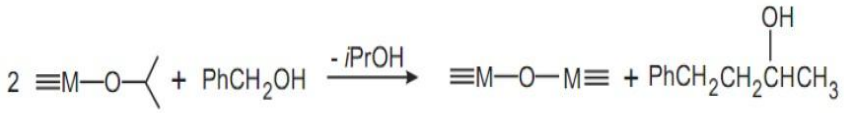
Susuz sol-jel yönteminin tepkimeleri şekil 3.2'de gösterilmiştir [Niederberger and Pinna, 2009].

i) Alkil ile halit eliminasyonu.

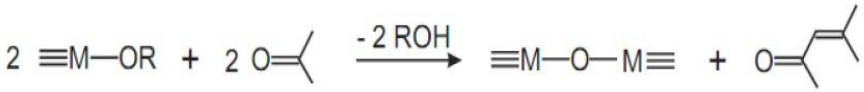
ii) Eterin eliminasyonu.

iii) Ester ve amit eliminasoynu.

iv) Benzilik yapıdaki alkol ve alkoksitlerin C=C çiftli bağ oluşumu.




v) Aldolün yoğunlaştırılması.




Şekil 3.2: Susuz sol-jelin oluşum tepkimeleri.

## 3.2. Sol-Jel Yönteminin Basamakları ve Üretilen Yapılar

Sol-jel yöntemi, aşağıdaki basamaklardan oluşur:

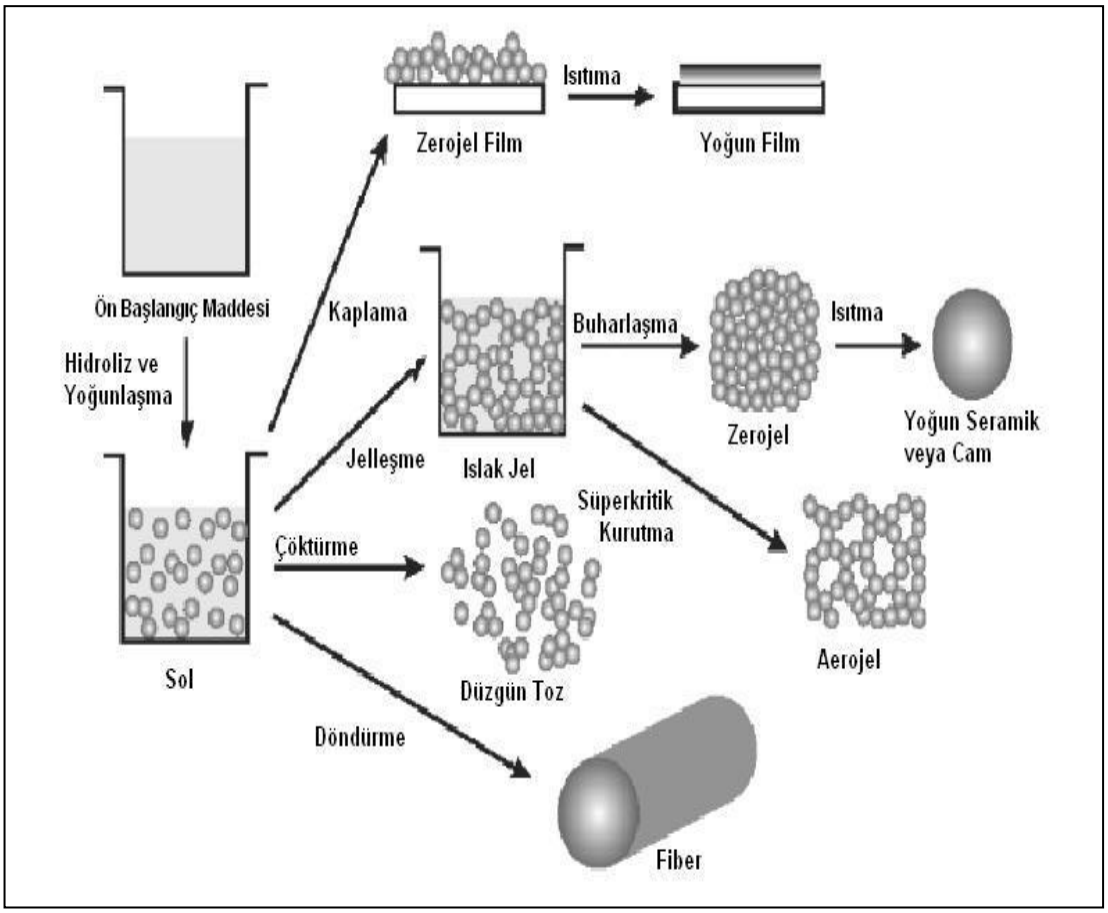
- Organik metal ön başlangıç çözeltisinin ya da metal tuzlarının, suyla tepkime veren bir organik çözücüde çözünmesi yoluyla homojen bir çözelti elde edilir.
- Belirli miktarda hazırlanmış asit yada baz içeren veya içermeyen sulu çözelti, homojen hale getirilerek sol oluşturulur.
- Belirli bir süre bekletilerek bir yüzeye kaplanır ya da şekil verilir.
- Isıl işlem/tavlama yapılır.

Sol-jel yönteminde ilk olarak hidroliz ve yoğunlaşma tepkimeleri ile inorganik polimerler oluşturulur. Hidroliz tepkimesi ile sıvı içerisinde asıntıda duran kolloid parçaları, solü oluşturur. Daha ileri hidroliz tepkimeleri sonucunda da gözenekli inorganik ağlardan oluşan jel yapısı oluşur. Bu dönüşüm tepkimeleri, sol-jel olarak adlandırılır. Jelleri kurutmak için, gözeneklerdeki sıvının uzaklaştırılması ile jel yapısının çökmemesi ile aerojel oluşur ya da oda koşullarında kurutularak gözeneklerin yok edilmesi ile zerojel oluşturulur. Burada, malzemenin istenilen forma sokulabilmesi avantaj sağlamaktadır.

Sol-jel yönteminde oluşabilecek yapılar, şekil 3.1'de gösterilmiştir [Niederberger and Pinna,2009].

Sol-jel yöntemi, çözelti tabanlı bir yöntem olduğundan caziptir. Tepkime ürünleri, tepkime değişkenlerinin kontrolü ile yönlendirilebilir. Yöntemin bir diğer avantajı da üretilebilecek malzemelerin şekil çeşitliliğidir: İnce taneli tozlar, fiberler, ince filmler, zerojeller, aerojeller, sütunlar vb. [Rao, 1993], [Akcan, 2013].

Başlangıç olarak, sol-jel yöntemi yüksek kaliteli seramiklerin üretimi ve geleneksel tekniklerde düşük sıcaklıklarda bulk, fiber ve kaplama malzemelerinin üretimi için kullanılıyordu. Günümüzde ise organik modifiye hibrit malzemelerin üretiminde ve yapı özelliğinin anlaşılması ile geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Çalışmalarda ilk hibrit yapılar, polidimetilsiloksan(PDMS) ve TEOS ile sentezlenmiştir. Zincir yapılı PDMS ile TEOS'un kuvvetli bağlarla birbirine bağlanarak hibrit yapının zincir uzunluğunu arttırdığı gözlenmiştir. Bu yolla oluşturulan materyallere "Ceramer" adı verilmiştir. Ceramer yapı, seramikler ile polimer yapıların karışımı şeklindedir [Pappas and Ginniss, 1988].




Şekil 3.3: Sol-jel yöntemi ile oluşabilecek yapılar.

Sol-jel yöntemi ile bir kısım oligomer ve polimerleri çeşitli metal alkoksitlerle birleştirmişlerdir. Önce, polimerler silan bağlama(coupling) ajanları ile modifiye edildi. Bu yolla, organik ve inorganik fazlar arasında kovalent etkileşimler sağlandı. Böylece farklı gruplarla da hibrit materyallerin sentezi gerçekleştirildi. Farklı hibrit materyallerinin organik ve inorganik fazları arasında hidrojen bağı etkileşimi oluşabilir veya organik bileşiklerin hidroksil grupları sol-jel yönteminin öncüsü olan alkoksi grupları ile hidroliz ve kondenzasyon polimerizasyonundan kümeler ve partiküller halinde oluşan farklı hibrit ağ yapılar sentezlenebilir [Crivello et al., 1995], [Kohija et al., 1987], [Ravaine et al.,1986].

Sol-jel yöntemi, kaplama yapımında, toz ve fiber oluşumunda ve bazı kimyasal maddelerin (seramik tozları ve camlar) üretiminde kullanılmaktadır. Elementlerin alkoksit ve tuzları kullanılarak cam, seramik ve cam seramikleri üretmek mümkündür. Üretim yöntemi basitçe üç ana kısımdan meydana gelmektedir: Kompleks oluşumu, hidroliz reaksiyonu ve polimerizasyon tepkimeleri. İlk adımda oksit bileşiklerini oluşturacak bileşiklerin başlangıç maddeleri ile çözelti hazırlanır.

Daha sonra, çözeltide meydana gelen hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri sonucunda oluşan yapıya ısıl işlem uygulanarak oksit yapıya ulaşılır. Bu yöntemle oluşturulan ürünler yüksek saflıkta ve homojenlikte olup başlangıç maddesi çözelti olan tüm durumlarda sol-jel yöntemi kullanılabilir.

Günümüzde camlar, fiberler, dolgu maddeleri, anorganik-organik hibrit malzemeler, gözenekli katılar ve filmler, yalıtım maddeleri ve kaplama malzemeleri gibi alanlarda sol-jel prosesinden yararlanılmaktadır [Alam and Cameron, 2001].

## 3.3. Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Sol-jel prosesinin yaygın olarak kullanılmasının sebeplerinden birisi de avantajlarının baskın olarak bulunmasıdır. Bunları özetlemek gerekirse:

- Reaksiyonun oluşması için özel koşullar gerekmez, atmosferik koşullarda çalışmak mümkündür.
- Reaksiyonların gerçekleşmesi için büyük ve karmaşık sistemlere gerek yoktur, laboratuvar koşulları yeterli olacaktır.
- Çözelti ortamı kontrolü sağlanarak istenilen sonuca ulaşmak kolaylaşır.
- Çözeltiler çok yüksek sıcaklıklarda hazırlanmadığından enerji tasarrufu sağlanacağı gibi buharlaşmadan kaynaklanacak kayıplar da en aza indirilmiş olup, faz ayrımları engellenebilir.
- Özellikle seramik üretiminde hammadde olarak doğal mineraller kullanıldığından istenilen yüksek saflıkta sonuç elde edilemezken sol-jel sürecinde saf hammadde kullanılacağından istenilen yüksek saflıkta sonuca ulaşılmış olur.
- İstenildiğinde amorf ya da kristal elde edilebilir.

Bunların yanında sol-jel prosesinin zararları da bulunmaktadır:

- Ham maddeleri pahalıdır.
- Proses süresi uzun zaman alabilir.
- Çoğu zaman çözücü olarak kullanılan bileşikler zararlı kimyasallar grubuna girer.

Tüm bu avantaj ve dezavantajları düşünüldüğünde, kullanım alanlarının çok olması ve avantajlarının daha fazla olmasından dolayı günümüzde sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmakta ve gün geçtikçe önem kazanmaktadır. İnce film üretimimizde sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin maliyetinin düşük olması, gerekli kimyasalların bulunması ve gerekli cihaz sisteminin var olması sebebiyle tercih edilmiştir.

# 4. DALDIRARAK KAPLAMA YÖNTEMİ

Daldırarak kaplama yöntemi ile oluşturulan ince filmler, en eski uygulamaların başında gelip bir cam altlığın hazırlanan sol içerisine belli bir hızla daldırılıp aynı hızla geri çekilmesi işlemidir. Daldırarak kaplama yöntemi, herhangi bir plaka, silindir ya da düzgün olmayan yüzey üzerine ince film kaplama metodudur. Kullanılan yüzeyin geometrisi, daldırarak kaplama için ayırt edici özellikte olur [Brinker and Hurd, 1994], [Yimsiri and Mackley, 2006].

Daldırarak kaplamada metal bileşenin alkol içeren çözeltide hidrolize olması gerekir. Hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları ile okside olan metaller, kolayca kaplanacak yüzeye tutunurlar. Burada hidroliz olmuş herhangi bir maddenin kullanılabileceği gibi düşünülse de, jel oluşumu için reaksiyon süresi ve hidrolize olma süresinin kristalizasyondan önce olmasını sağlayarak istenilen şeffaflıkta kaplamalar üretebilmek için alkoksitler kullanılmaktadır.

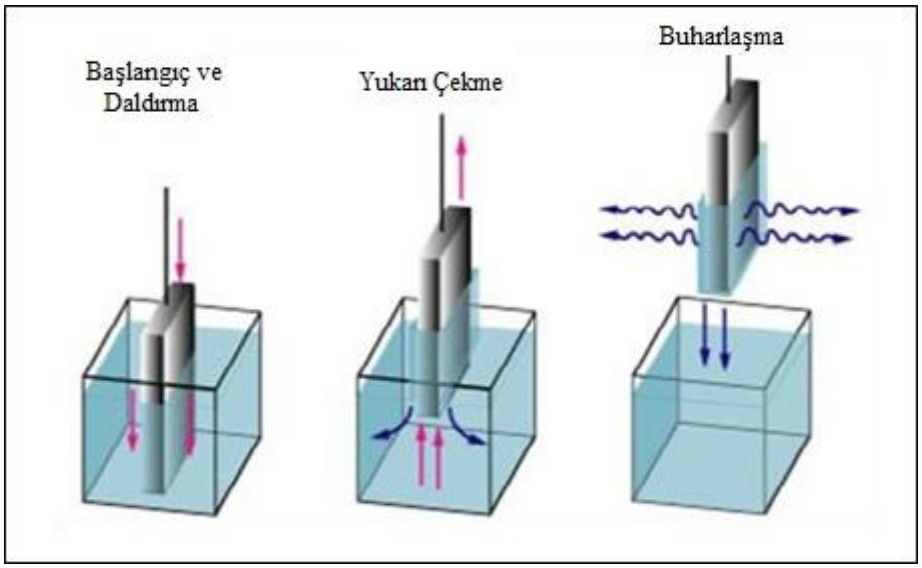
Kaplanacak yüzeyin iyi ıslanmış olması önemlidir. Bunu sağlamak için yaygın olarak etanol kullanılır. Alkol yerine, radikal(R) sağlayıcı kimyasallardan olan alkoksit de kullanılabilir. Alkoksit içeren çözeltilerde esterleşme tepkimesinden önce bütün radikallerin ısı etkisi ile bölünmesi gereklidir ve bu yüzden tepkime yavaşlar. İstenen tepkime hidroliz olup alkol kullanımı tepkimenin istenilen hızda gerçekleşmesini sağlayacaktır [Schroeder, 1969].

## 4.1. Daldırarak Kaplama Yönteminin Basamakları

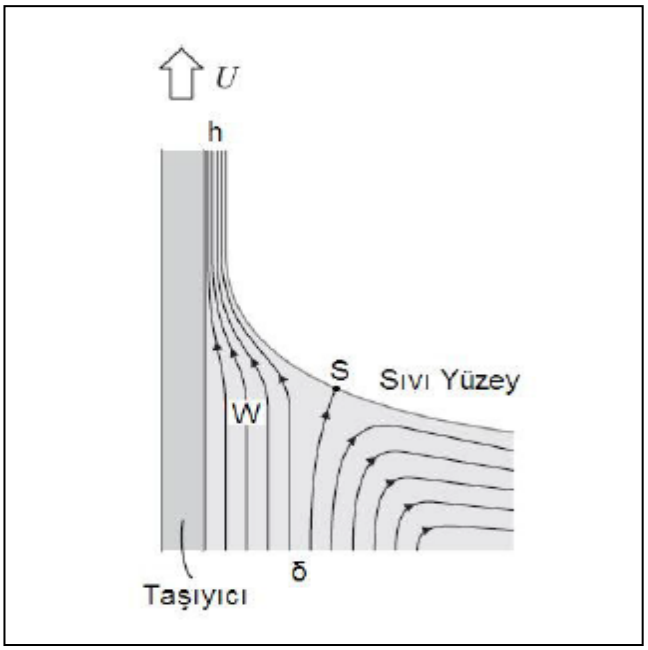
Daldırarak kaplama yönteminde 3 ana bölüm vardır. Bunlar:

i) Başlangıç ve daldırma.
ii) Yukarı çekme, birikim ve süzülme. (Alkol gibi çözücülerde süzülme safhasına gerek yoktur)
iii) Buharlaşma.

Daldırarak kaplama yönteminin basamakları şekil 4.1'de verilmiştir [Web 1,2014].




Şekil 4.1: Daldırarak kaplama yönteminin kaplama basamaklarının şematik gösterimi.




Şekil 4.2: Daldırarak kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgilerinin yönü.

## 4.2. Daldırarak Kaplama Yöntemi Sırasında Oluşan Kuvvetler ve Film Kalınlığının Hesaplanması

Daldırarak kaplama metodu yaklaşımlarına göre, birikim bölgesinde, birbiri ile rekabet halinde bulunan altı adet kuvvet, yerleşim pozisyonlarını düzenleyerek film kalınlığını belirlemektedir. Şekil 4.2'de görülen kuvvetler şöyledir: [Uluadaoğlu, 2008]

- Sıvı viskozitesinin sebep olduğu hareketli altlıkların yukarı yönlü kuvveti
- Yerçekimi kuvveti
- Sıvının içbükey eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti
- Yüzey gerilim kuvvetleri
- Sıvı-cam değme noktasında sınır sıvı tabakasının eylemsizlik kuvveti
- Ayrılma ve birleştirme basıncı (Nano boyuttaki ince filmlerde önem kazanır).

Sıvı viskozitesi($\mu$) ve taşıyıcı hızı(U) yeterli sayı değerine ulaştığında oluşan filmin kalınlığı(h):

$$h=c_1(\mu U/dg)^{1/2} \tag{4.1}$$

olarak bulunur. Burada d, sürüklenme hızını; g, yerçekimi ivmesini; c1, orantı sabitini vermektedir.

Düşük viskozite ve yavaş çekme hızı olduğu durumlarda sol-jel kaplaması yapıldığında, viskoz akış ve yerçekimi kuvvetleri ile film kalınlığı eşit olmayacaktır. Bu eşitliği sağlayabilmek için, sıvı-gaz yüzey gerilimi($\gamma vL$), sıvı-gaz ara yüzeyi tarafından zorlanarak aşağıdaki eşitliğe ulaşılmasına yardım eder: [Brinker and Hurd, 1994]

$$h=0.94(\mu U_0)^{2/3}/(\gamma vL)1/6(\rho g)^{1/2} \tag{4.2}$$

- h:kaplama kalınlığı
- $\mu$: çözelti viskozitesi
- $U_0$: çekme hızı
- $\rho$: solün yoğunluğu
- g: yerçekimi ivmesi
- $c_1$: orantı katsayısı (Sıvı Newtonian ise $c_1$=0.8)

Eğer sıvının viskozitesi ve taşıyıcı hızı yeterince büyükse, film kalınlığı:

$$h=c_1(\mu U/\rho g)^{1/2} \tag{4.3}$$

formülü ile bulunacaktır.

Sol-jel yönteminde, kaplanan filmin katılaşması, buharlaşma yoluyla gerçekleşmektedir. Buharlaşmadaki en önemli husus, buharın film yüzeyinden difüzleme oranıdır. Bu, gazın çok küçük bir kesitinde oluşan harekete bağlı olup küçük bir hareketle bile büyük bir difüzyon gerçekleşebilmektedir. Buharlaşma oranının(Z), ampirik kütle geçiş katsayısı(k) ile eşitliği:

$$Z=k(Pe-Pi) \tag{4.4}$$

Olarak bulunur. Burada Pe, uçucu partiküllerin yüzeyde dengede oldukları durumdaki buhar basıncı, Pi, belirli mesafedeki kısmi buhar basınçlarıdır. Buharlaşma oranının sıvı dengesinden bağımsız olduğu gibi düşünülse de taşıyıcının hareketi, buharlaşma oranını oldukça fazla etkileyebilir.

Hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu buharlaşmadan etkilenmiyor olsa bile, daha ince filmler oluşturulurken bu konsantrasyonlarda buharlaşma olduğu gözlemlenmiştir. Taşıyıcı hızının yavaş olması sonucu daha ince filmlerin oluşmasına olanak sağladığından kaplama ile buharlaşma adımları aynı zamanlarda oluşmaktadır. Sol-jel filmi oluşumu sırasında, kaplama devam ederken, süzülme ve kaplama sırasında kısmi kaplamalar ve buharlaşmalar sonucu daha büyük çapraz bağların oluştuğu gözlemlenmiştir. Buharlaşma oranı ortam şartları ile kaplama oranı, çözelti pH'ı ile kontrol edilir [Albayrak, 2008].

Kaplama kalınlığını hesaplamada kullanılan yukarıda belirtilen formüller, deney sonuçları ile uyumlu sonuç vermemiştir. Deneysel sonuçların farklı olmasının sebebi pH'ın etkisi, buharlaşmanın etkisi ve viskozitenin değişken olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca formüller, Newtonian sıvılar için bulunmuş olup farklı sıvıların viskozite özelliklerinin Newtonian olmamasından dolayı deneysel veriler farklı olmaktadır. Bunların sonucunda kaplama, hesaplanan değerden daha kalın olur [Sönmezoğlu, 2010].

Sol-jel üretiminde ince film oluşturmak istendiğinde daldırarak kaplama metodu kullanımında kimyasal, fiziksel ve yapısal özellikler kontrol edilebiliyorsa, çok fazla ve çeşitli uygulama alanına sahip olur. Ayrıca, çeşitli materyalleri, kaplama

malzemesi olarak ve istenilen yüzeylere uygulama imkânı da sağlar [Gan and Pilliar, 2004], [Dedeoğlu, 2007].

Özellikle yüksek kaliteli yüzey özellikli ve düzlemsel tabakaların oksitli filmlerle kaplanmasında ve şeffaf tabakalar üretilmek istendiğinde, daldırarak kaplama yöntemine başvurulur. Tüplerin, fiber malzemelerin ve boruların kaplamasında da bu yöntem kullanılabilir [Klein, 1988].

## 4.3. Daldırarak Kaplama Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Daldırarak kaplama yöntemi için aşağıdaki avantajlar sıralanabilir:

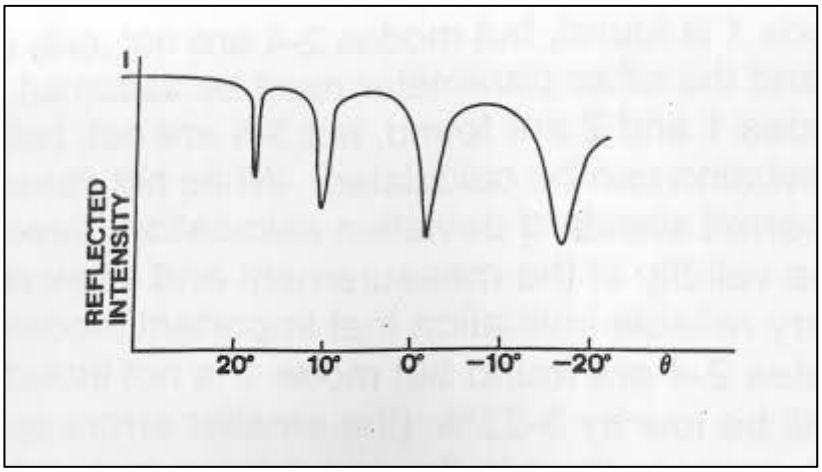
- Numunelerin şekli ve boyutu değişse bile kaplama yapılabilmektedir.
- Kaplamanın kalınlığı kolayca kontrol edilir.
- Kaplama, düzgün dağılım gösterdiğinden kalınlığı her yerde aynı olacaktır.
- Çok katmanlı kaplamalar yapılabilir. Bu yolla istenilen iletim ve yansımayı gösteren optik karakterde numune üretilebilir.
- Yöntemin, çözücü ya da çözelti özelliklerine duyarlılığı azdır.
- Kolay donanım gerektirdiğinden maliyeti daha düşüktür.
- Numune miktarı fazla olsa da aynı anda kaplama yapılmasına olanak sağlar.
- Katkılama miktarı düşük tutulacaksa, bu yöntem daha yararlıdır [Krause, 1997].

Yöntemin dezavantajları ise;

- Kaplanacak yüzey büyük ise, kullanılacak çözelti de fazla olacaktır. Eğer çözelti sabit değilse ya da pahalı ise bu yöntem uygun olmayacaktır.
- Kaplama her iki tarafı yapıldığından, sadece tek yönlü kaplama isteniyorsa bir yüz maskelenmek zorundadır [Albayrak, 2008].

# 5. PRİZMA ÇİFTLEYİCİ

Prizma çiftleyici, optik dalga kılavuzlama tekniğine dayalı olarak dielektrik ve polimer filmlerin kırılma indisini ve kalınlığını hızlı ve yüksek hassasiyette ölçmeye yarayan bir cihazdır. Yüzey pürüzleri sebebiyle prizma ile ince film arasında 100nm'den az olacak şekilde hava boşluğu kalmaktadır. Prizmaya gönderilen lazer demeti, prizmadan fotodedektöre yansıtılır. Belirli kritik açı değerlerinde (Θ) fotonlar, tam yansıma yapmak yerine prizma tabanından filme giriş yapmaktadır. Bu açı değerlerinde, ışık yoğunluğuna bağlı olarak keskin düşüşler görülmektedir. Θ açısının fotodedektör tarafından algılanan ışık şiddeti arasındaki ilişki, şekil 5.1'de gösterilmiştir.




Şekil 5.1: Işın şiddeti- Θ açısı ilişkisi.

Kırınım indisi ve film kalınlığı, bir altlık için modların bulunma açılarını belirlemektedir. Buna bağlı olarak seçilecek iki mod açısı, uygun bilgisayar algoritmaları ile film kalınlığının ve kırınım indisinin hesaplanmasında yeterli olacaktır. Eğer altlığın kırınım indisi filmden düşük ise, film-altlık arayüzünde toplam içsel yansıma (total internal reflaction) oluşacaktır. Yani filmin kılavuzlama özelliği, modları oluşturmaktadır. Keskin olan bu düşüşler aracılığı ile film parametreleri kolaylıkla ölçülebilmektedir. Altlık malzemenin kırınım indisinin filmden yüksek olduğu durumlarda ise toplam içsel yansıma olamayacağından ışın düşük kayıpla yayılamaz. [Tien et al., 1969], [Tien, 1971], [Ulrich and Torge, 1973].

## 5.1. Efektif İndis

Prizma tabanına gelen ışığın geliş açısı, her bir modu ifade etmektedir. Kırılma indisi, $n_p$ olan prizmanın tabanına $\Theta_1$ açısı ile gelen ışın için β değeri aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\beta(\Theta) = n_p sin\,(\Theta_1) \tag{5.1}$$

Bu eşitlikte n, ışığın ilerlediği ortamın kırılma indisi olup Θ, ışığın kırılarak geçtiği ortamda normalle yaptığı açıdır. Snell Yasasına göre:

$$n_1 \sin(\Theta_1) = n_2 \sin\,(\Theta_2) \tag{5.2}$$

Işık, iki ortam arasındaki sınırda kırıldığında, β değerini korur. Ayrıca fotonlar prizmanın tabanından filmin optik yayılma moduna geçerse, kırılıyormuş gibi davranır. Işık ortam değiştirirken, efektif indisin değişmemesi sebebiyle Snell yasasına uyum sağlamaktadır.

Işığın prizmayla bağlantı açısı biliniyorsa, ışığın prizma tabanına gelme açısı, prizma yüzeyine gelen herhangi bir açı için hesaplanabilir. Buna bağlı olarak, β değeri, ışığın prizmaya giriş yüzeyiyle yaptığı açı bulunarak hesaplanabilir. Efektif indislerin açısı ve diğer indeks arasındaki açı farkı kullanılarak bir bilgisayar algoritması kullanılarak filmlerin kırılma indisleri hesaplanabilir [Metricon Corporation, 2003].

# 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

## 6.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, $SiO_2/TiO_2$ içeren ince filme zirkonyum oksit katkısı ile üretilen kaplamanın optimizasyonu yapılmıştır. Bu kaplama, bir optik dönüştürücü olan prizma çiftleyici cihazının kullanılması ile karakterize edilmiştir. Bahsi geçen kaplamanın üretimi ve prizma çiftleyici ile ölçüm alınmasına çok az rastlandığından bilimsel açıdan önem kazanmaktadır.

Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı spektroskopi ve X-ışınları kırınım sonuçları alınarak yorumlanmıştır.

## 6.2. Kaplama Yapılan Altlıkların Temizlenmesi

Kaplama yapılacak altlıkların temizlenmesi büyük önem taşımaktadır. Altlıkların temiz olmadığı durumlarda, filmin yapısı ve optik özellikleri negatif yönde etkilenecek ve hatta kaplamanın bozulması gerçekleşebilecektir. Yüzey kusurlarının az, ısıl ve mekanik açıdan dayanıklı olması sebebiyle prizma çiftleyici ile yapılan denemelerde mikroskop camı kullanılmıştır. Daha sonra, kaplamaya sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla sıcaklığın mikroskop camının ergime noktasının üzerine geçeceği durumlarda ise silisyum altlıklar kullanılmıştır.

Mikroskop camları, öncelikle deterjan ile dikkatlice yıkandıktan ve iyice durulandıktan sonra sırası ile etanol ve saf suyla temizlenmiştir. Temizleme işlemi sonrasında yüzeyde kalan damlalar, kurutucu ile uçurulmuş ve camın üzerinde herhangi bir iz kalmadığından emin olunduğunda 100°C'lik etüvde kurutulmuştur. Etüvde yapılan ısıl işlem ile altılıkları temizlemede kullanılan deterjan, saf su ve etanolün yüzeyden uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Kaplama yapılmadan önce, kapalı numune taşıyıcılara alınarak oda sıcaklığına inmesi beklenmiş ve daha sonra kaplama yapılmıştır. Kaplanan camlar, elmas kalem ile istenilen boyutlarda kesilerek şekil verilmiştir.

Denemede kullanılan silisyum altlıklar, kesilerek uygun boyutlara getirildikten sonra bir gün boyunca derişik nitrik asit ($HNO_3$) çözeltisinin içerisinde

bekletilmiştir. Bir gün sonunda alınan numuneler, saf su ile iyice yıkandıktan sonra etil alkol ile yüzeyin iyice temizlenmesi sağlanmıştır. Tekrar saf sudan geçirilen altlıklar, kurutucu ile iyice kurutulup yüzeyde herhangi bir iz kalmadığından emin olunduktan sonra 1 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Kullanılmadan önce, cam altlıklar gibi etüvden alınarak oda sıcaklığına inmesi beklenmiş ve daha sonra kaplama işlemine geçilmiştir.

## 6.3. Çözeltilerin ve İnce Filmlerin Hazırlanması

Çözeltiyi hazırlamak için, temizlenmiş ve kurutulmuş beherin içerisine 0,015mol tetraetil-ortosilikat (TEOS), 0,973 mol asetilaseton (AcAc), 0,68ml su ($H_2O$) ve katalizör olarak 2 damla hidroklorikasit (HCl), 10ml etanol (etil alkol) ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiden etanolün buharlaşmaması için ağzı sıkıca kapalı tutulmuştur. Bu halde 15 dakika karıştıktan sonra sıcaklık 70°C'ye yükseltilerek 4,35ml tetra-n-butilortotitanat (TBT) eklenmiş ve bu haliyle 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra ısıtıcı kapatılarak çözelti oda sıcaklığına geldiğinde 20ml daha etanol ve tablo 6.2'de belirtilen değişen miktarlarda zirkonyum(IV) oksinitrathidrat (ZON) katısı eklenerek hazırlanan çözelti, 24 saat boyunca bekletilerek, yaşlandırılmış sol-jel çözeltisi oluşturulmuştur. Kullanılan kimyasalların listesi, tablo 6.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu haliyle yaşlandırılmış çözelti, kaplama işlemine geçilmeden önce 0,2µm'lik süzgeçten geçirilmiş ve kaplama için hazır hale getirilmiştir.

Denemelerde kullanılan, değişen $SiO_2$, $TiO_2$ ve $ZrO_2$ miktarları, tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2'de belirtilen çözeltiler hazırlandıktan sonra, fırında 400°C ve 800ºC'de 10 dakika organiklerin uçurulması ve kalsinasyon için ısıl işlem yapılmıştır. Kaplama işlemi, 12 kat oluncaya dek devam etmiştir.

## 6.4. İnce Filmlerin Kaplanması

Bu denemelerde, oluşturulan ince film, sol-jel daldırarak kaplama metoduyla hazırlanmıştır. Kaplama yapılacak çözelti, 0,2µm çapına sahip filtrelerden geçilerek daldırma işlemine hazır hale getirilmiştir. Üretim, KSV markalı daldırarak kaplama

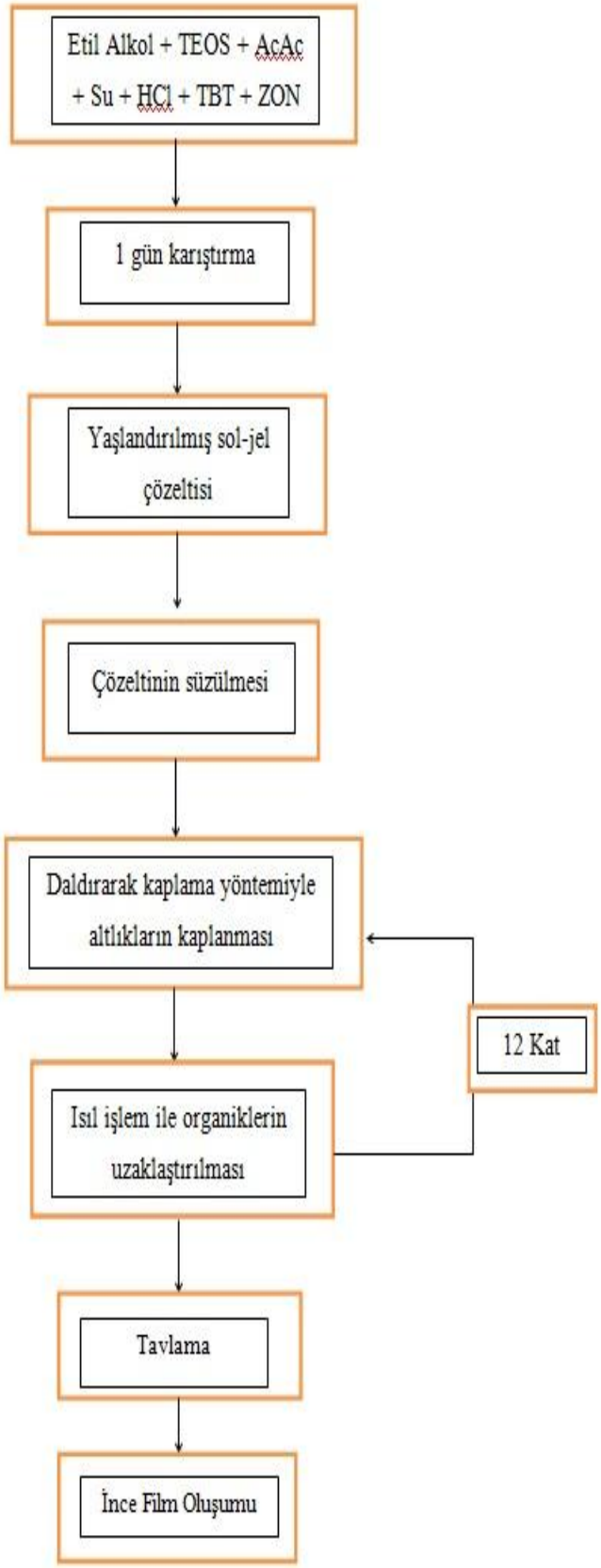
cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Daldırma-çekme hızı, dakikada 50 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaplama sonrasında fırında ısıl işlem yapılarak homojen özellikteki filmler elde edilmiştir.

Tablo 6.1: Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

| **Kimyasal Madde** | **Kimyasal Formülü** | **Mol Ağırlığı (g/mol)** | **Marka** |
|---|---|---|---|
| Tetraetil-ortosilikat (TEOS) | $Si(C_2H_5O)_4$ | 208,33 | Merck |
| Asetilaseton(AcAc) | $C_5H_8O_2$ | 100,12 | Merck |
| Su | $H_2O$ | 18 | Merck |
| Hidroklorikasit | HCl | 36,50 | Merck |
| Tetra-n-butilortotitanat (TBT) | $C_{16}H_36O_4Ti$ | 340,36 | Merck |
| Zirkonyum(IV) oksinitrathidrat (ZON) | $ZrO(NO_3)_2.xH_2O$ | 231,23 | Aldrich |
| Etil Alkol | $C_2H_6O$ | 46 | Merck |
| Nitrik Asit | $HNO_3$ | 63 | Merck |

Tablo 6.2: Değişen oranlarda hazırlanmış çözelti bileşimleri.

| Çözelti no | TEOS miktarı | TBT miktarı | ZON miktarı | TEOS/TBT/ZON mol oranı |
|---|---|---|---|---|
| **1** | 3,31ml | 4,35ml | - | 10:10 |
| **2** | 3,31ml | 4,35ml | 0,167g | 10:10:0,5 |
| **3** | 3,31ml | 4,35ml | 0,334g | 10:10:1 |
| **4** | 1,65ml | 6,52ml | - | 5:15 |
| **5** | 1,65ml | 6,52ml | 0,334g | 5:15:1 |
| **6** | 2,48ml | 5,43ml | - | 7,5:12,5 |
| **7** | 2,48ml | 5,43ml | 0,334g | 7,5:12,5:1 |




Şekil 6.1: $SiO_2$, $TiO_2$ ve $ZrO_2$ içeren ince filmlerin üretimi.

## 6.5. Isıl İşlemler

Bu denemeler sonucunda elde edilmiş olan ince filmler, oksit bazlıdır. Bu nedenle ısıl işlem sırasında fırın içerisinde atmosfer ortamı kullanılmış olup inert bir ortama ihtiyaç duyulmamıştır.

Altlıkların temizlenmesinde, yüzey iyice temizlendikten sonra kurutulmuş olan mikroskop camı ve silisyum altlık, etüvde, 100ºC'de 1 saat bekletilerek deterjan ya da diğer kimyasallardan kalan organiklerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

İnce filmin üretimi sırasında, 12 kat kaplama yapılmış olup bu katlar arasında 400 ve 800°C'de ve 10'ar dakika organiklerin uzaklaştırılması ve kalsinasyon için ısıl işlemi yapılmıştır.

Tavlamanın, yapı üzerindeki etkilerini belirlemek için hazırlanan numunelerde ise sıcaklık, kurutma sıcaklığı ile aynı olacak şekilde belirlenmiştir. Tavlamalar, 400 ve 800°C'de gerçekleştirilmiş olup, tavlama süresi 1 saat olarak ayarlanmıştır.

## 6.6. İnce Filmlerin Mikroyapı, Kimyasal Bileşim ve Faz Analizleri

Üretilen ince filmlerin mikroyapısını incelemek amacıyla Phillips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Bu yolla, üretilen filmlerdeki gözeneklerin boyutları, miktarı ve dağılımları incelenmiştir.

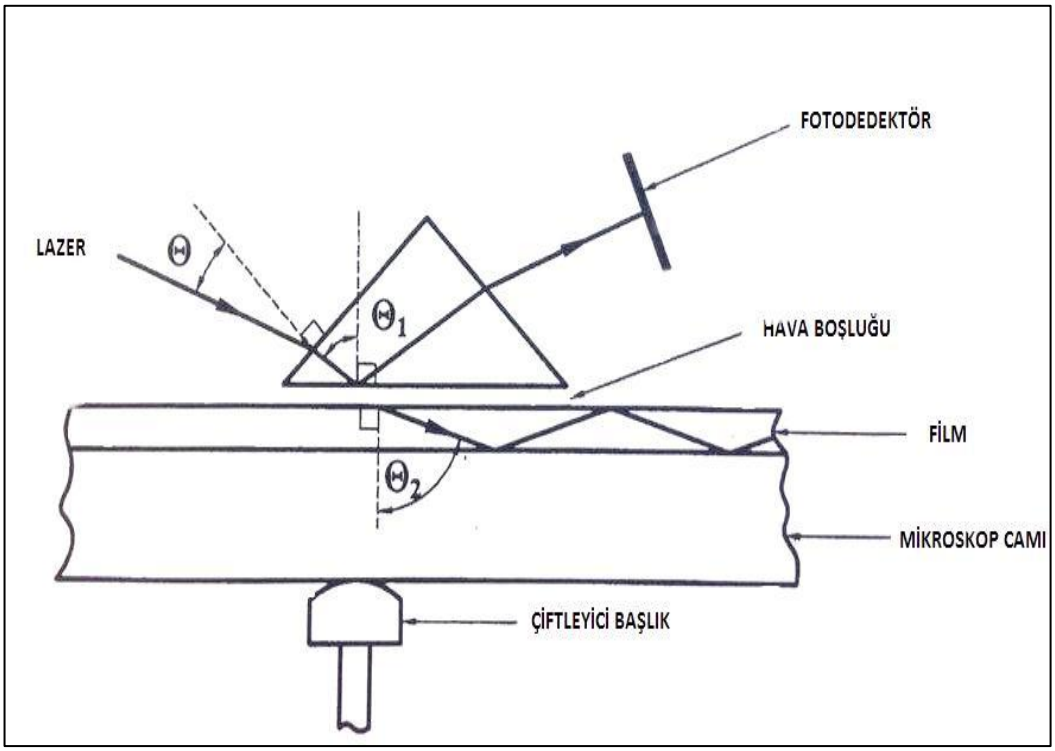
Analizler sırasında, Philips XL 30 SFEG markalı SEM cihazına monte edilmiş olan EDAX marka dedektör yardımıyla, SEM görüntüleri alınan numuneler için spektroskopik elementel analiz yapılmıştır. EDS (Enerji dağılımlı spekroskopi) cihazı, elementel analiz yapılan bir analitik yöntemdir. Kimyasal kompozisyon ve numunenin bileşeni ile nicel bilgi vermektedir.

Hazırlanan numunelerin yapısal karakterizasyon analizleri, Bruker D8 Advance markalı X-ışınları kırınım (XRD) cihazı ile yapılmıştır.

## 6.7. Prizma Çiftleyici (Prism Coupler) Cihazı Kullanılarak Oluşturulan Deney Setinin Kurulumu

Numunelerin kırınım indisi ve kalınlık ölçümleri, Metricon Model 2010 ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel kurulumu şekil 6.2'de gösterildiği gibidir. Ölçümlerin

kesinliği açısından, her bir numunenin farklı noktalarından, birçok sayıda ölçüm alınarak, ortalama değerleri hesaplanmış ve kullanılmıştır.



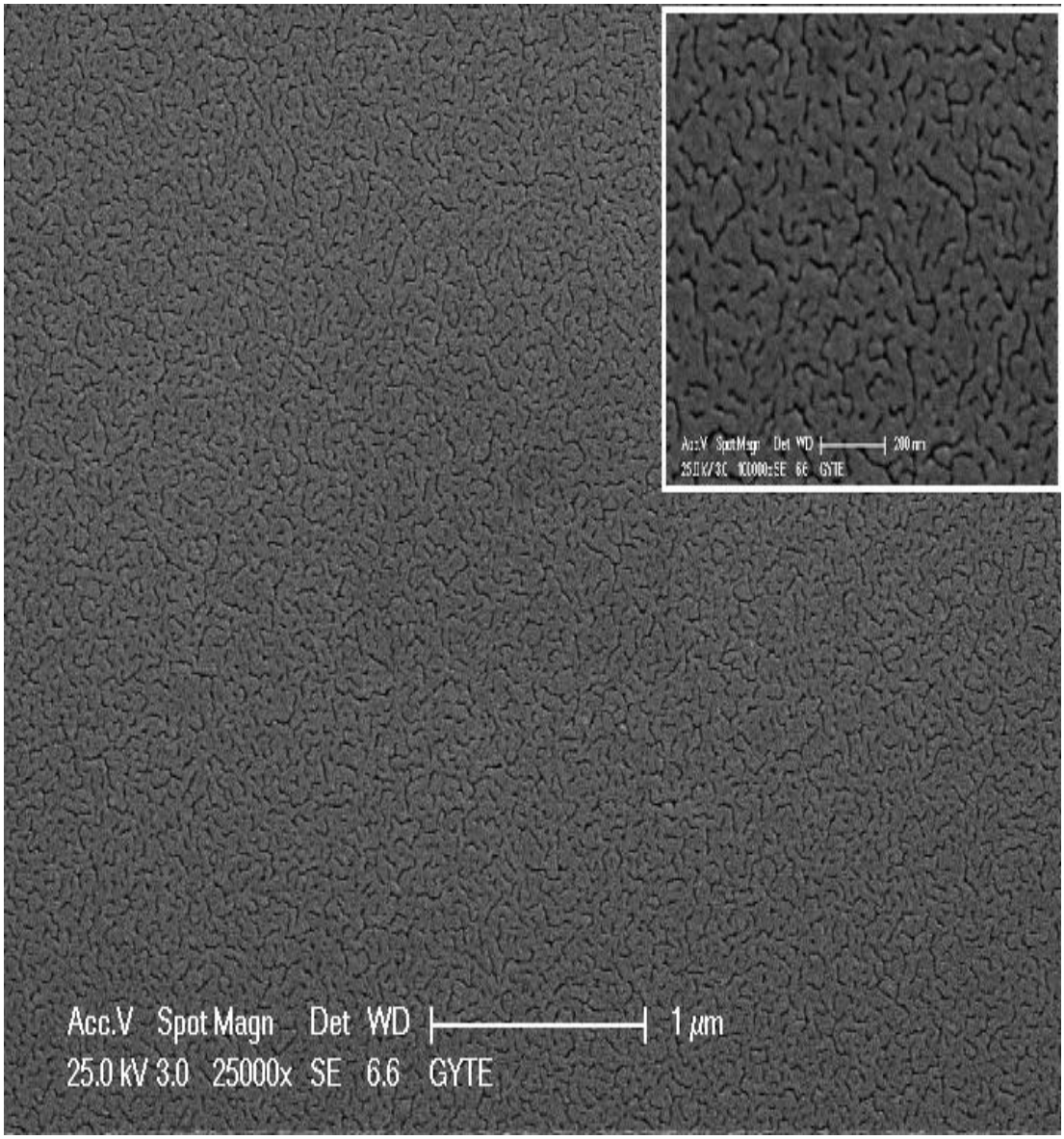

Şekil 6.2: Prizma çiftleyici cihazının deneysel hazırlanması.

Prizma çiftleyici cihazı, kırınım indisleri ile ilgili bilgi vermektedir. Silisyum altlıklarda, lazer ışığının altlığın içerisine girmesi mümkün olmadığından, burada sadece mikroskop camı üzerine hazırlanan numuneler için ölçüm alınmıştır.

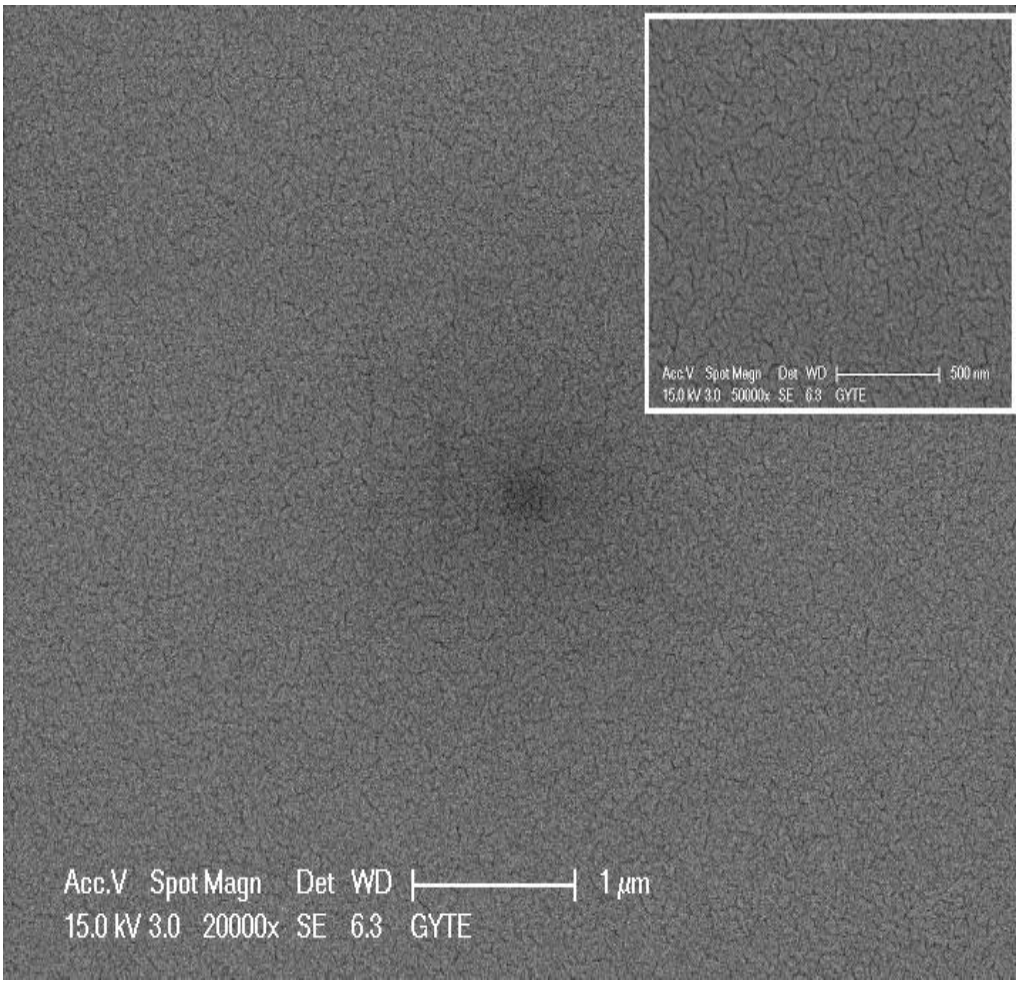
# 7. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 7.1. İnce Film Mikroyapılarının Karakterizasyonu

Numuneler yalıtkan olduğundan, SEM görüntüleri çekilmeden önce yüzey, vakum altında altın ince film tabakasıyla kaplanmıştır.




Şekil 7.1: Mol oranı 10:10:1 (TBT:TEOS:ZON) tavlama sıcaklığı 400ºC ve tavlama süresi 1 saat olan ince filmin SEM görüntüsü.




Şekil 7.2: Mol oranı 10:10:1 (TBT:TEOS:ZON) tavlama sıcaklığı 800ºC ve tavlama süresi 1 saat olan ince filmin SEM görüntüsü.

Şekil 7.1 ve 7.2'deki SEM görüntülerindeki numuneler, aynı mol bileşimlerinde, aynı tavlama sürelerinde ve farklı tavlama sıcaklıklarında (400ºC ve 800ºC'de) hazırlanmıştır. İnce filmlerin yüzeyinde gözlenen çatlaklar, iletkenliğin sağlanması için numune yüzeyine kaplanan altından kaynaklanmaktadır. Yapıda oluştuğu düşünülen nano boyuttaki gözenekler, ince filmin üzerine altın kaplama yapıldığı işin SEM görüntüsü üzerinde ispatlanamamaktadır. Yapılarda oluşan gözeneklerin varlığını ispatlamak amacıyla prizma çiftleyici ölçüm sonuçları incelenmiştir.

Yüzeyin homojen olması sebebiyle prizma çiftleyici cihazdan alınan ölçümlerin standart sapmasının düşük olacağını ve ölçüm sonuçlarının güvenilirliğinin artacağı bilinmektedir.

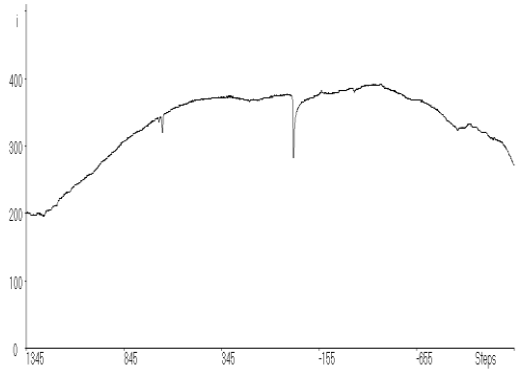
## 7.2. Prizma Çiftleyici Ölçüm Sonuçları

Prizma çiftleyici cihazında amaç, lazerin prizmadan geçerek filmin içerisine girmesidir. Lazerin film içindeki ilerlemesi sırasında detektörden okunan yansıyan ışık şiddetinin azalmasından elde edilen dalga kılavuzu yapısındaki piklerin maksimum noktasının yarısındaki tam genişliğin (FWHM, Full Width Half Maximum) belirgin düşüşü ile gerçekleşir. Piklerin genişliğinin düşmesi ya da piklerin keskin oluşu, kaplanan cam mikroskopu ve havanın ışık kaybının düşürülmesi ile sağlanmıştır. Sensör hassasiyeti ile elde edilen piklerin FWHM değerlerine bakıldığında, bu deneyler için hassasiyetin yüksek olduğu gözlenmektedir.

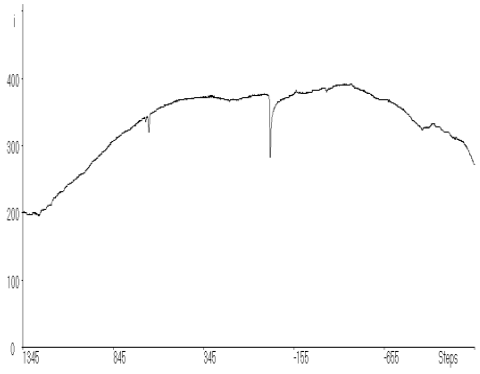
Üretilen numuneler, şekil 6.2'de belirtilen deney düzeneğinde belirtildiği gibi yerleştirilerek prizma çiftleyici cihazında ölçümler alınmıştır. Prizma çiftleyici cihazında numunelerin kırılma indisi değerleri ve kalınlıkları ölçülmüştür. Hazırlanan her numune üzerinde farklı noktalar seçilmiş ve her seçilen nokta için birden fazla ölçüm alınmıştır. Elde edilen değerlerin standart sapmaları dikkate alınarak her numune için ortalama kırınım indis değerleri ve kalınlıkları hesaplanmıştır. Ayrıca her numune, iki adet üretilmiş ve her numuneden en az 2 farklı noktadan ölçüm sonucu alınmıştır.

Üretilen ince filmlerin, değişen miktarlarda hazırlanan çözeltileri için, teorik olarak bulunmuş kırınım indisleri ve cihaz ile bulunmuş ölçülen kırınım indisi değerleri tablo 7.1'de verilmiştir. Teorik kırılma indisi, bileşenlerin molar olarak yaptıkları katkı ile çarpılarak mol toplamına bölünmesi ile hesaplanmıştır. (Kırınım indis değerleri: $TiO_2$:2,614, $SiO_2$:1,544 ve $ZrO_2$:2,214 alınmıştır)

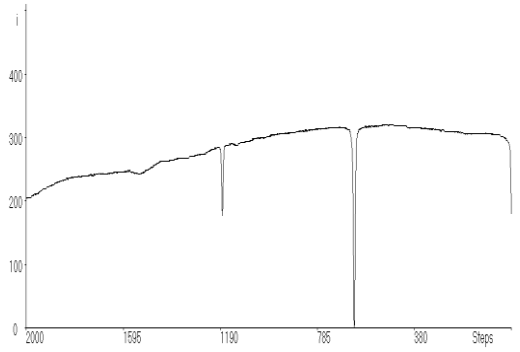
1,7425



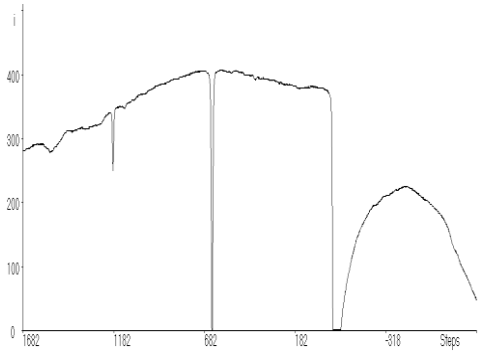

1,7491



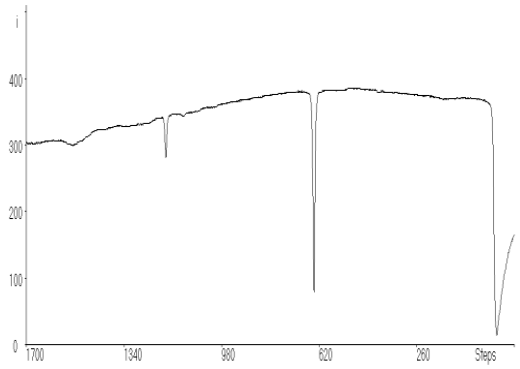

1,7488



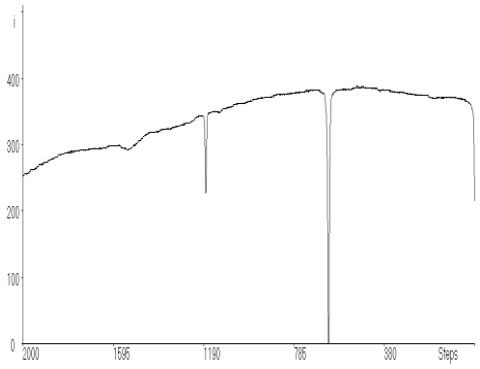

1,7483



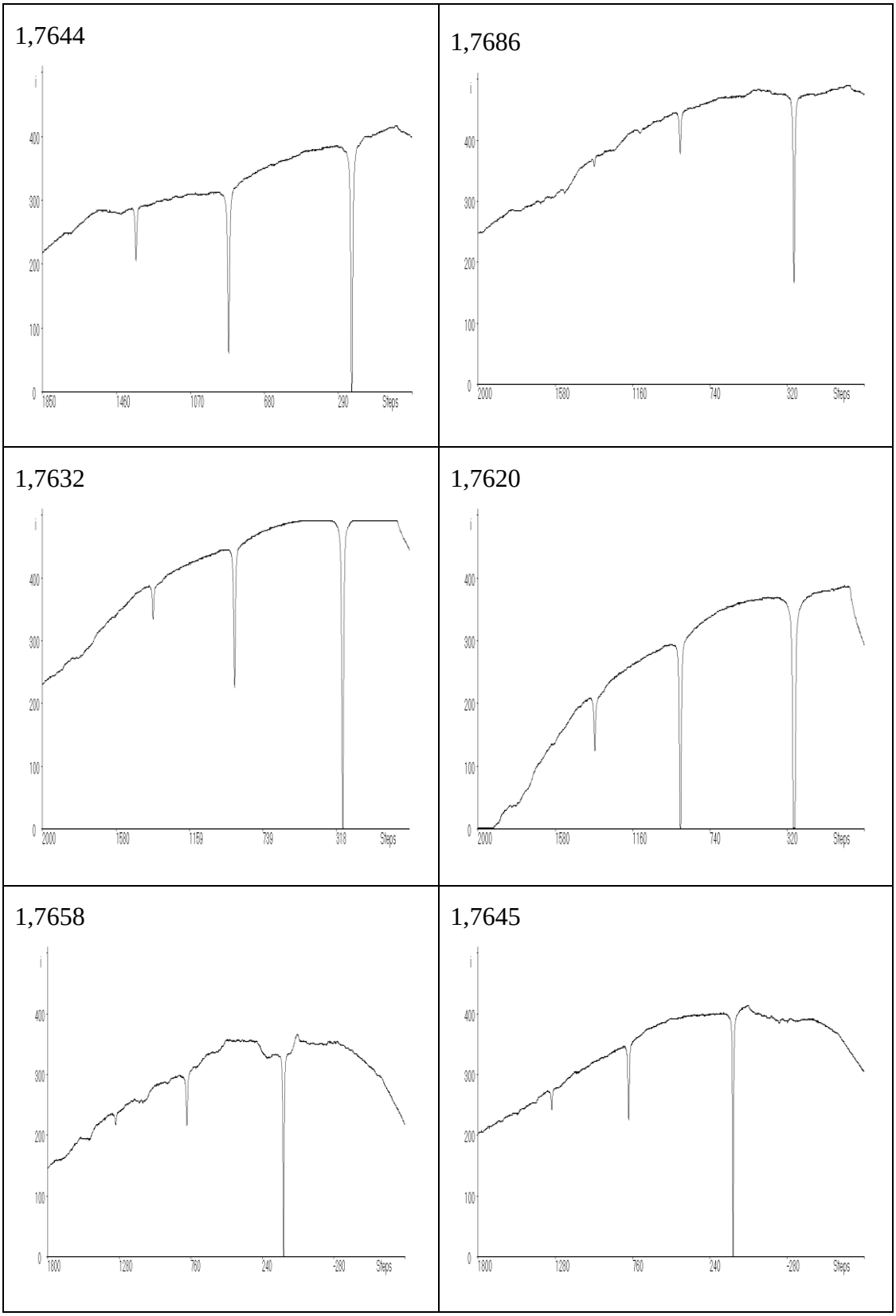

1,7482



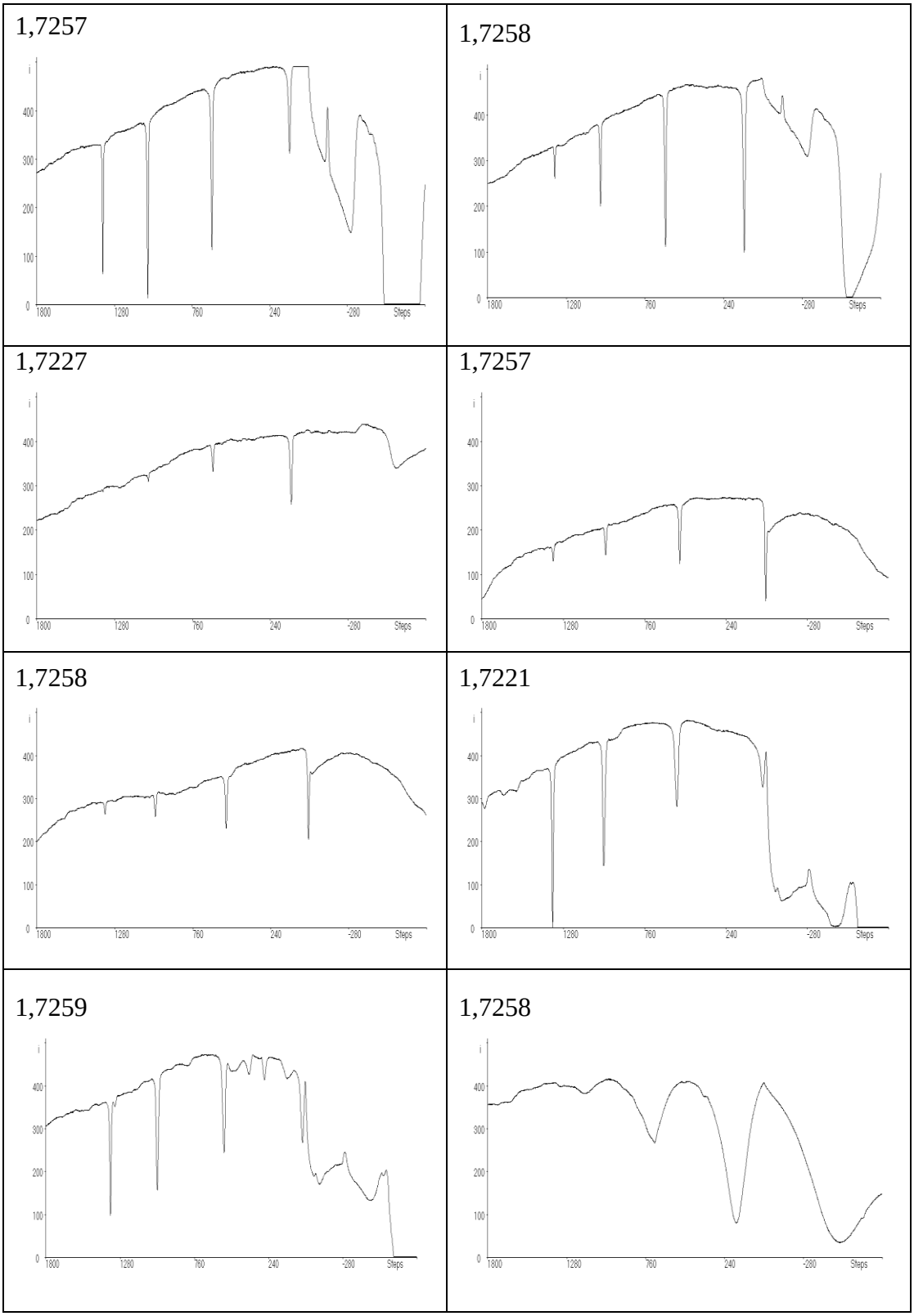

1,7483



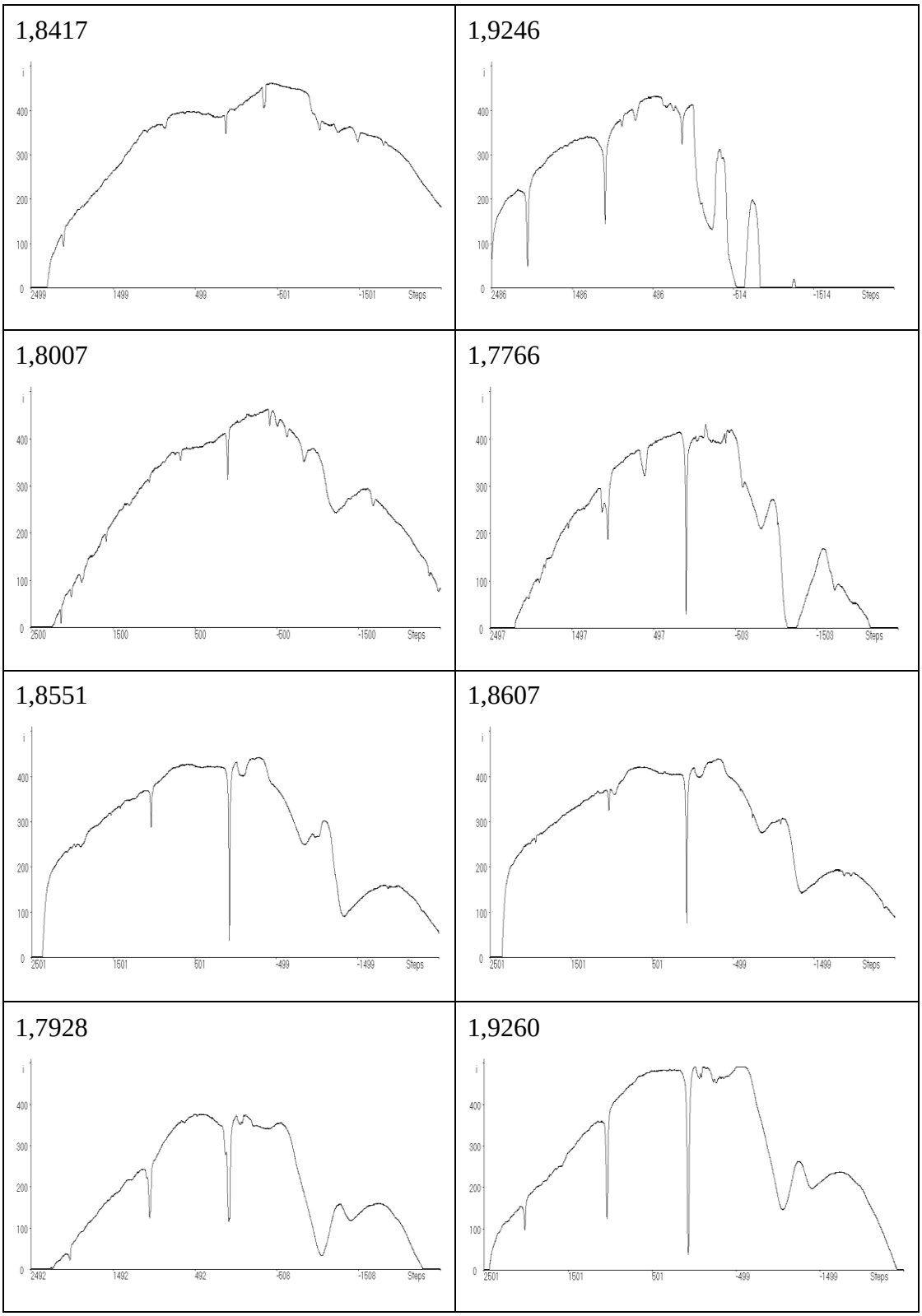

Şekil 7.3: TEOS/TBT mol oranı:10:10 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri (Grafiğin üzerindeki değer kırılma indisini göstermektedir).



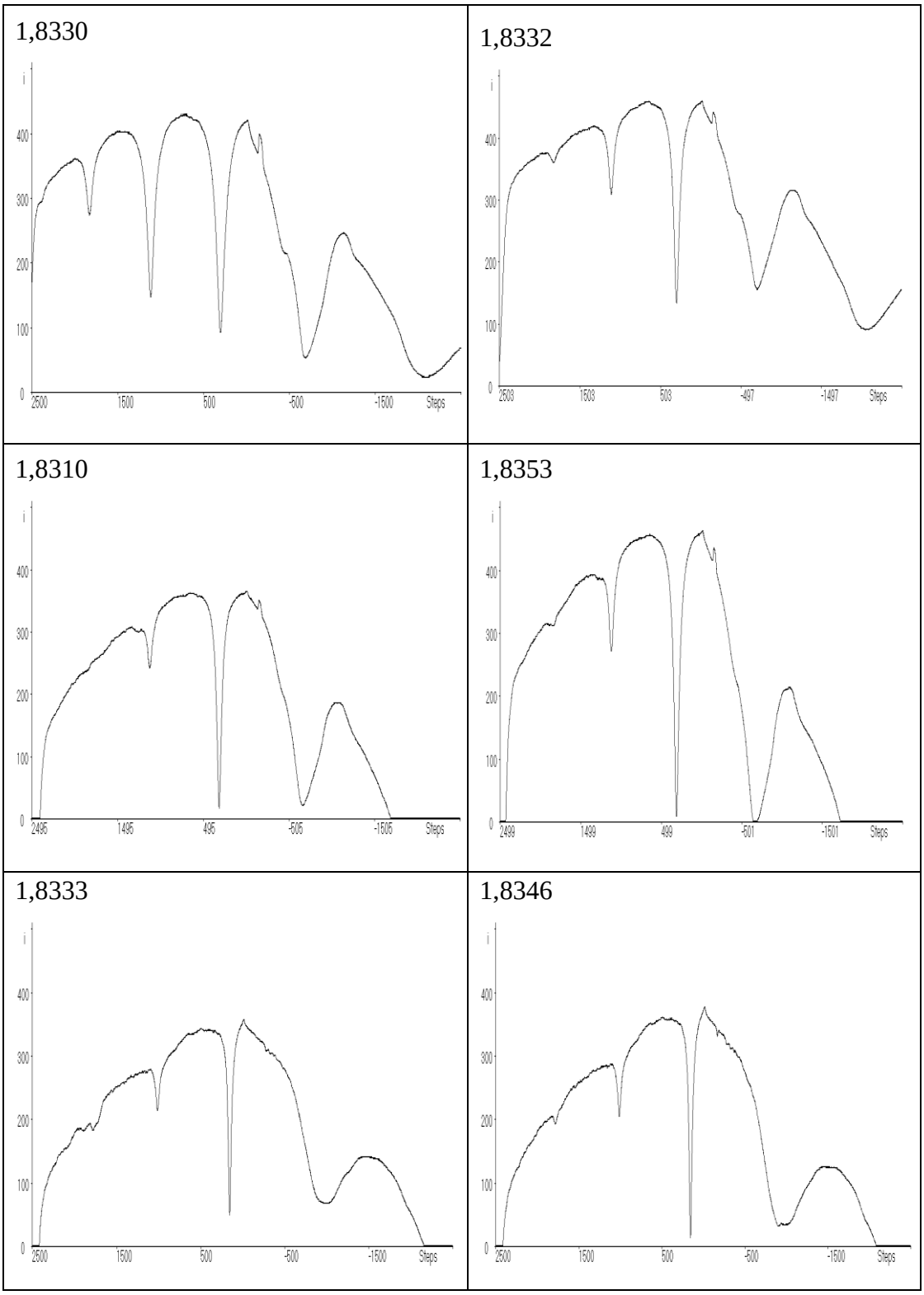

Şekil 7.4: TEOS:TBT:ZON mol oranı:10:10:1 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri (Grafiğin üzerindeki değer kırılma indisini göstermektedir).



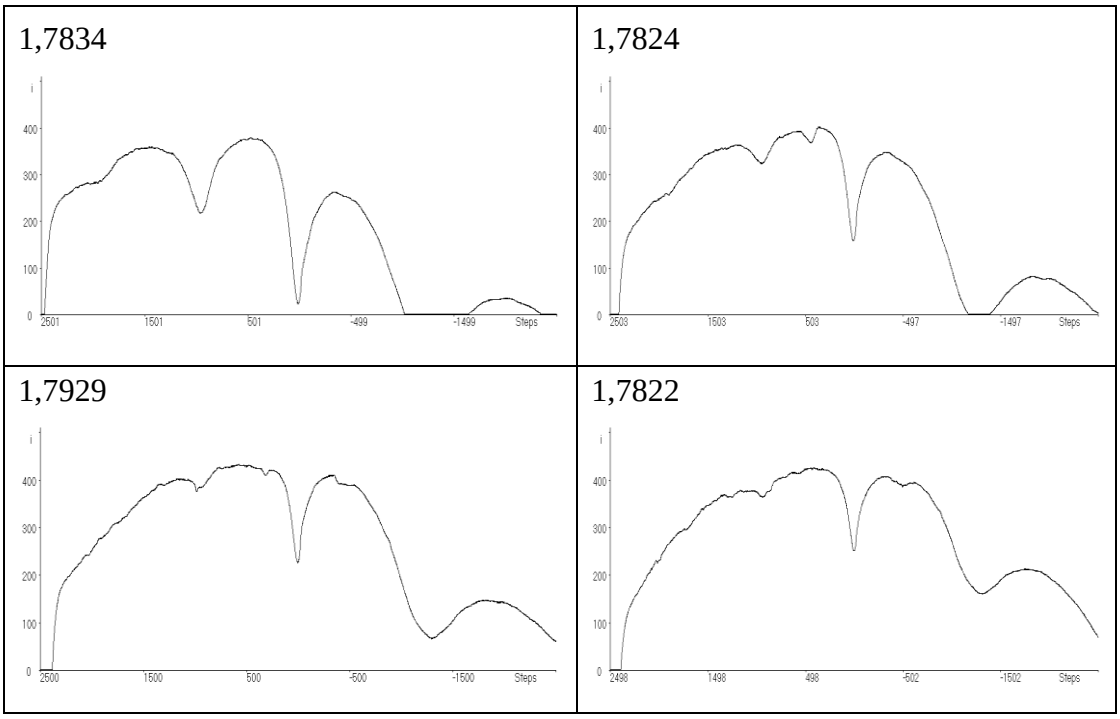

Şekil 7.5: TEOS:TBT:ZON mol oranı:10:10:0,5 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri (Grafiğin üzerindeki değer kırılma indisini göstermektedir).



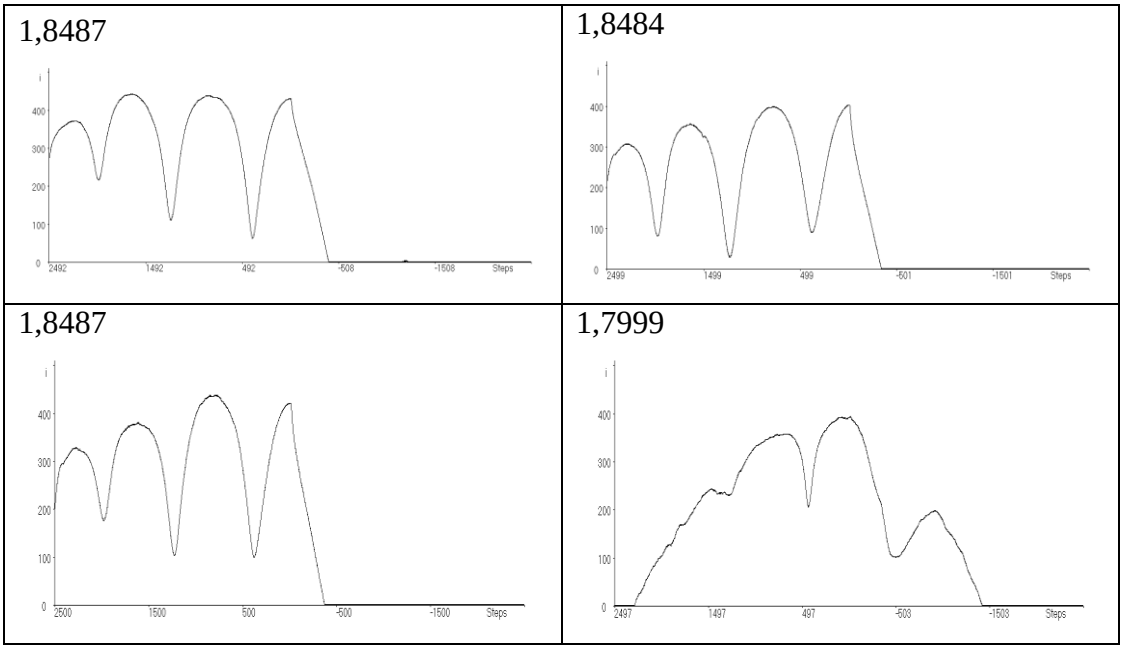

Şekil 7.6: TEOS:TBT mol oranı:5:15 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri (Grafiğin üzerindeki değer kırılma indisini göstermektedir).




Şekil 7.7: TEOS:TBT mol oranı:7,5:12,5 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri (Grafiğin üzerindeki değer kırılma indisini göstermektedir).




Şekil 7.8: TEOS:TBT:ZON mol oranı:5:15:1 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri (Grafiğin üzerindeki değer kırılma indisini göstermektedir).




Şekil 7.9: TEOS:TBT:ZON mol oranı:7,5:12.5:1 olan ince filmden alınan prizma çiftleyici cihazı ölçüm değerleri ve şiddete (i) karşı basamak (steps) grafikleri (Grafiğin üzerindeki değer kırılma indisini göstermektedir).

Tablo 7.1: Numuneler için teorik kırınım indis ve ölçülen kırınım indis değerleri, yapıdaki gözenek yüzdesi ve kalınlık miktarları.

| $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı | Teorik Kırınım İndisi | Ölçülen Kırınım İndisi | Yapıdaki Gözenek Yüzdesi | Kalınlık(µm) |
|---|---|---|---|---|
| 10:10 | 2,08 | 1,77 | 28,7 | 1,0684 |
| 10:10:0,5 | 2,08 | 1,72 | 33,3 | 1,181 |
| 10:10:1 | 2,085 | 1, 718 | 33,8 | 1,1397 |
| 5:15 | 2,35 | 1,926 | 31,4 | 1,1714 |
| 5:15:1 | 2,34 | 1,782 | 41,6 | 1,251 |
| 7,5:12,5 | 2,21 | 1,833 | 31,1 | 1,039 |
| 7,5:12,5:1 | 2,21 | 1,823 | 31,9 | 1,1253 |

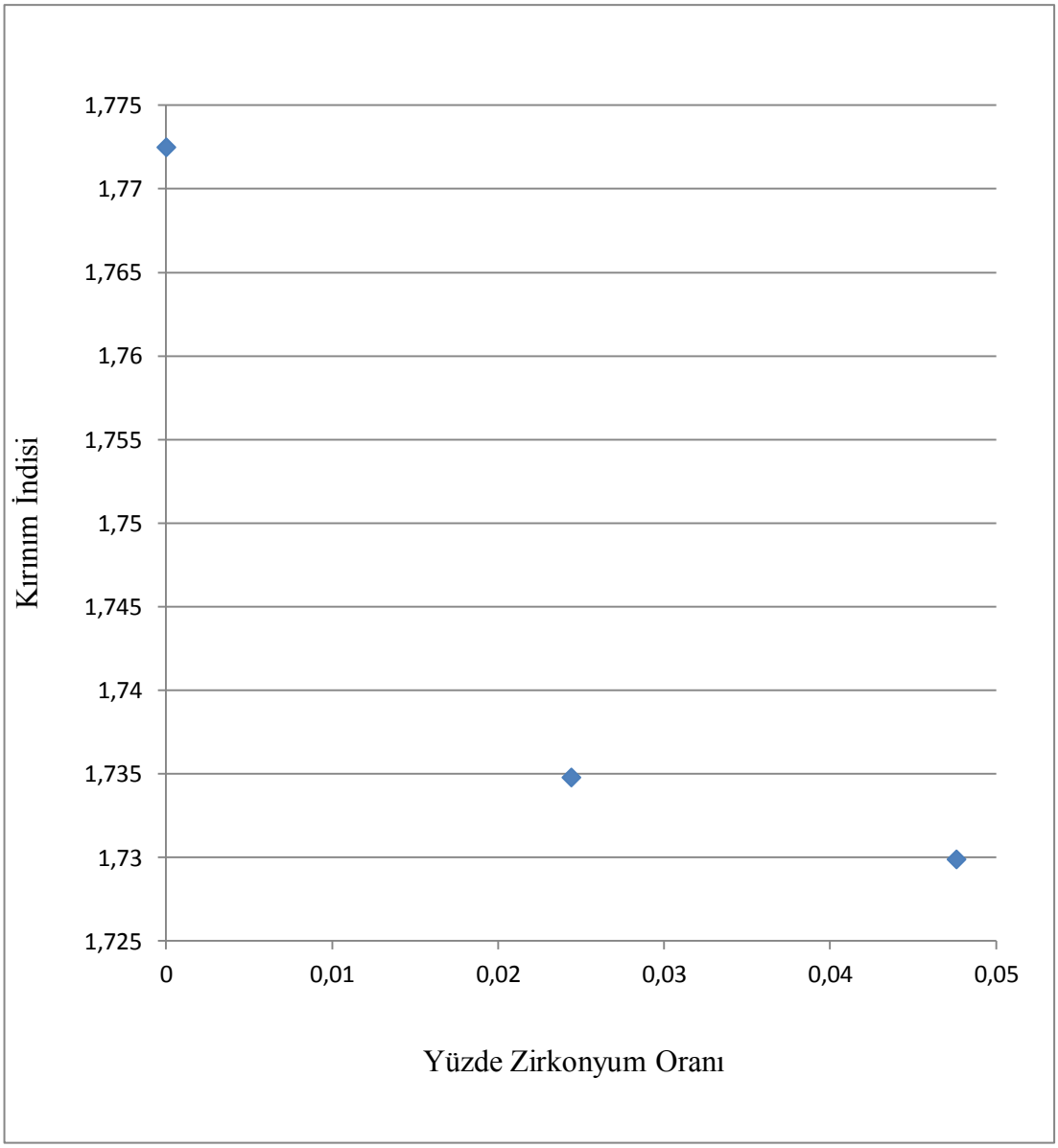
Tablo 7.1'de teorik kırılma indisi ile ölçülen kırınım indisi arasındaki fark, filmlerin sahip olduklarını düşündüğümüz nano boyuttaki gözenekli yapıdan kaynaklanmaktadır.

Yapıdaki gözenek yüzdesi, ortamdaki gözeneklerin hava ile dolu olduğu ve kırınım indisinin 1 olduğu varsayılarak hesaplanmıştır. $SiO_2$:$TiO_2$'in mol oranı 10:10 olan numune için örnek hesaplama aşağıdaki gibidir:

$$1{,}77 = x + (1 - x)2{,}08$$
$$x = 0{,}287 \tag{7.1}$$

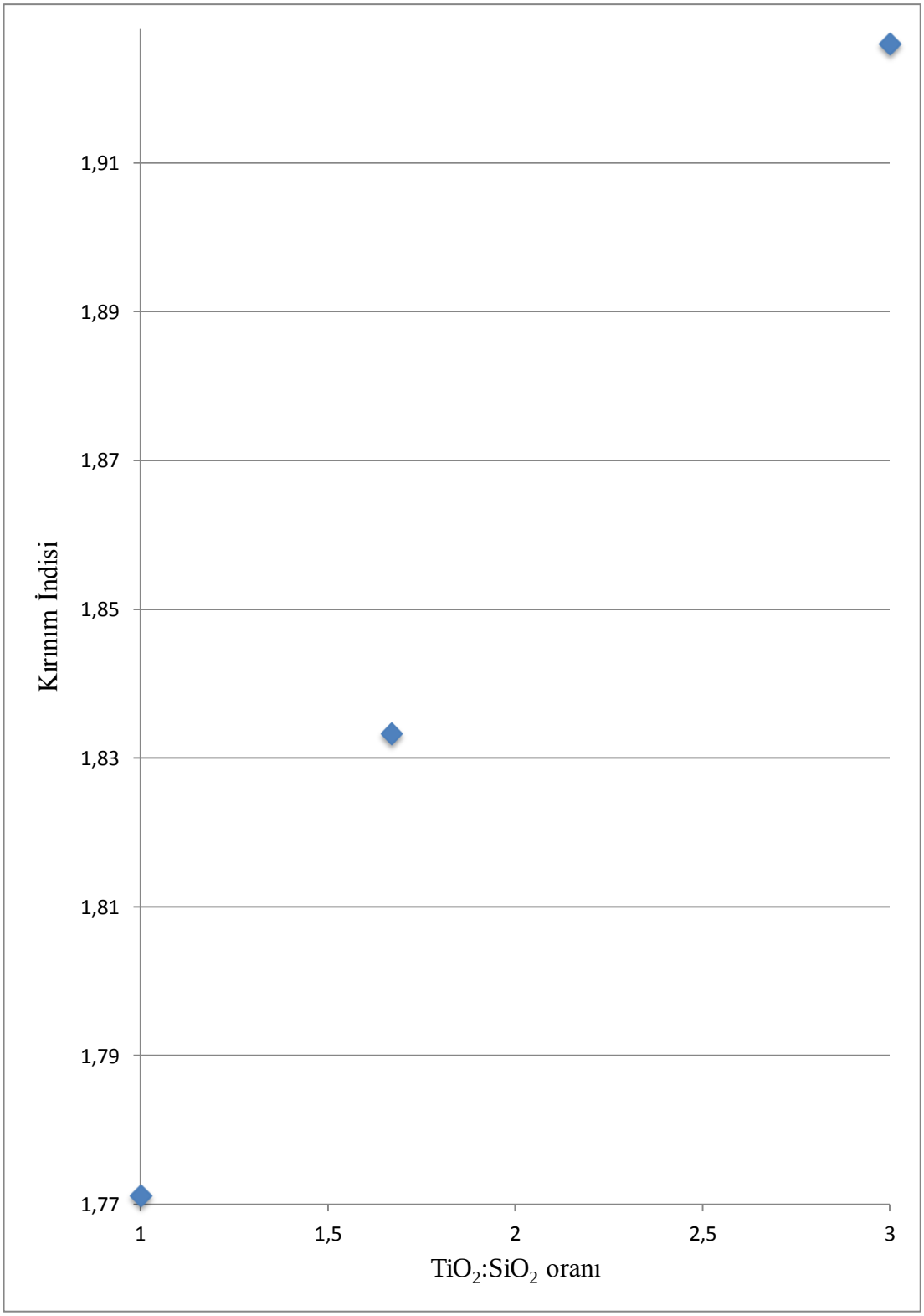
Tablo 7.1'de görüldüğü gibi, kırılım indisi değerleri, üretilen ince filme yapılan katkılar ile düşmektedir. Bu da katkıların gözenekliliği arttırdığını göstermektedir. $ZrO_2$'nin gözenekliliği arttırma etkisi, $SiO_2$:$TiO_2$ oranına göre değişmektedir.

Şekil 7.10, 7.11 ve 7.12'de, katkı miktarının, kırılma indisine olan etkisi incelenmiştir:

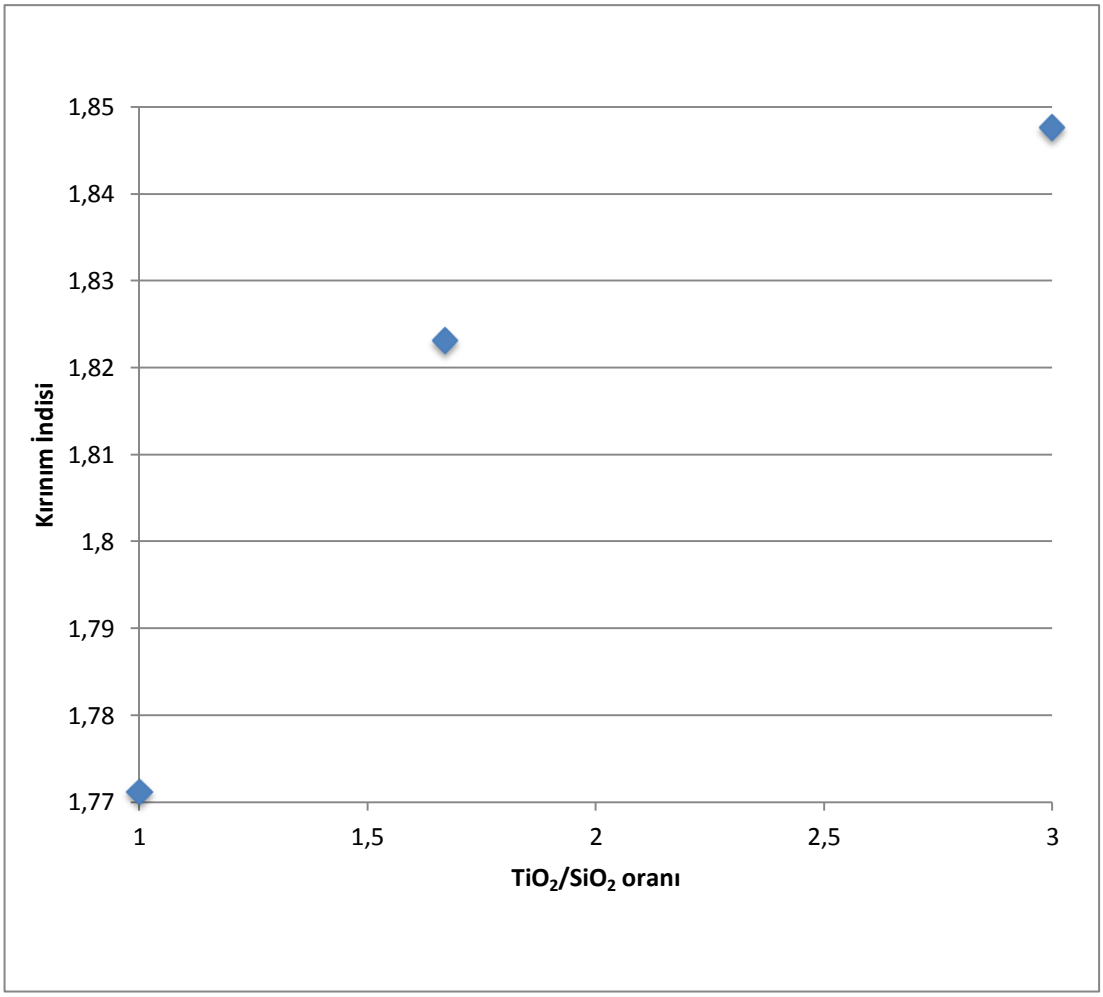



Şekil 7.10: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ sırasıyla 10:10, 10:10:0,5 ve 10:10:1 olan ve 1 saat sinterlenmiş kaplamaların kırınım indisi değerleri.

Şekil 7.10'da görüldüğü gibi, zirkonyum oksitin katkısı, kırınım indislerinin düşmesine sebep olmuştur. Kırınım indisinin azalması, yüzeydeki gözenek miktarını arttırdığından kırınım indisinde azalma gözlemlenmiştir. Çalışmalarımız kapsamında amaçladığımız yüzeyin daha gözenekli olmasıydı. Bu yüzden zirkonya katkısı ile istenilen özelliklerde yapı elde ediliyor. Zirkonyum oksit katkısının %5'lik artışı, yapıyı ve gözenek miktarını fazla etkilemediğinden kırınım indisi ve yüzde gözenek miktarını çok değiştirmemiştir.




Şekil 7.11: Sırasıyla $TiO_2$:$SiO_2$ oranının 1:1, 5:3 ve 3:1 olduğu ince filmlerin kırınım indisi değerleri.

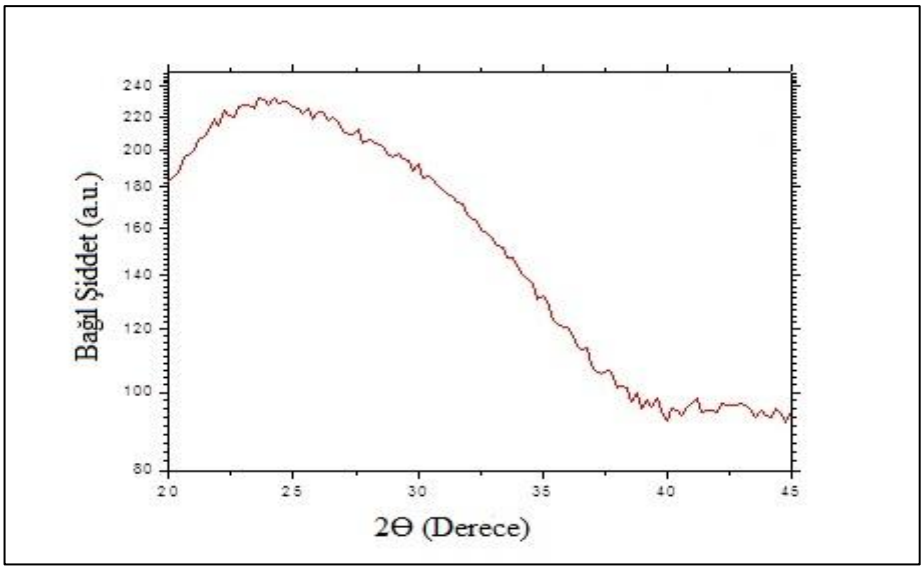



Şekil 7.12: Zirkonya katkısı sabit olup Sırasıyla $TiO_2$:$SiO_2$ oranının 1:1, 5:3 ve 3:1 olduğu ince filmlerin kırınım indisi değerleri.

Zirkonyum katkılandırılmış ve katkılandırılmamış durumdaki aynı oranlarda $TiO_2$/ $SiO_2$ içeren bileşimlerin kırınım indisine karşı değişimi, şekil 7.11 ve 7.12'de gösterilmiştir. Zirkonyum oksitin kırınım indisini düşürdüğü gözlenmiştir.

## 7.3. X-ışınları Kırınım(XRD) Sonuçları

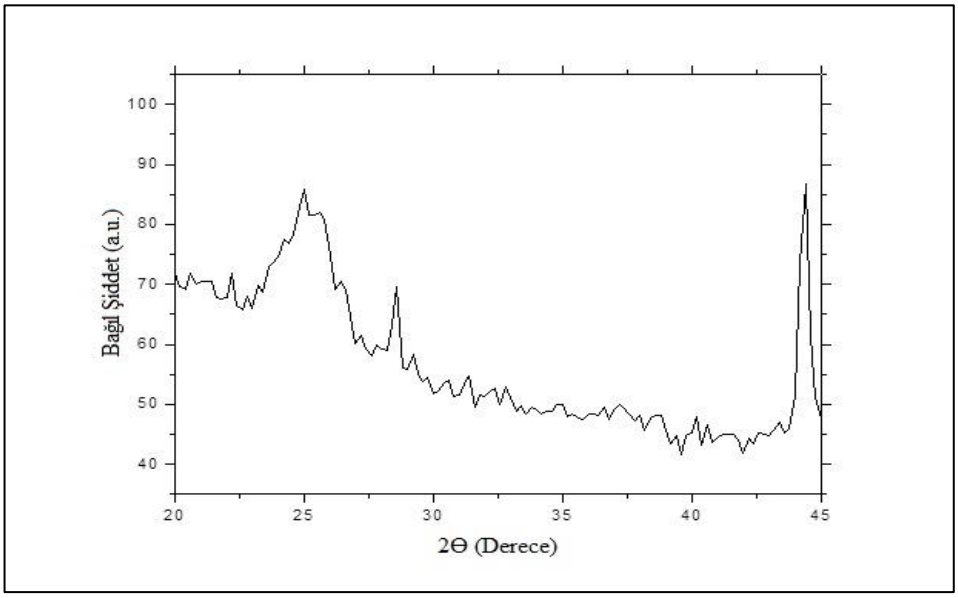
Hazırlanan numunelerin yapısal karakterizasyon analizleri, 20-45º aralığında, 1 saatte gerçekleştirilmiştir.




Şekil 7.13: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 10:10:1 olan, 400ºC'de 1 saat tavlanmış ince filminin X-ışını kırınım (XRD) grafiği.

400ºC'de tavlanmış numuneler, şekil 7.13'de gözlendiği gibi amorf sonuç vermiştir. İnce filmlerin amorf yapıda olması, tane sınırlarında geçebilecek ışığın saçılmasını azaltacağından, dalga kılavuzu özelliğini desteklemektedir.

Yüksek sıcaklıklarda, yapının kristal olup olamayacağını anlamak için silisyum altlık üzerine $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ oranı 10:10:1 olan ince filme, 1 saat boyunca 800ºC'de tavlama yapılmış numuneler, 12 kat olarak hazırlanmıştır.



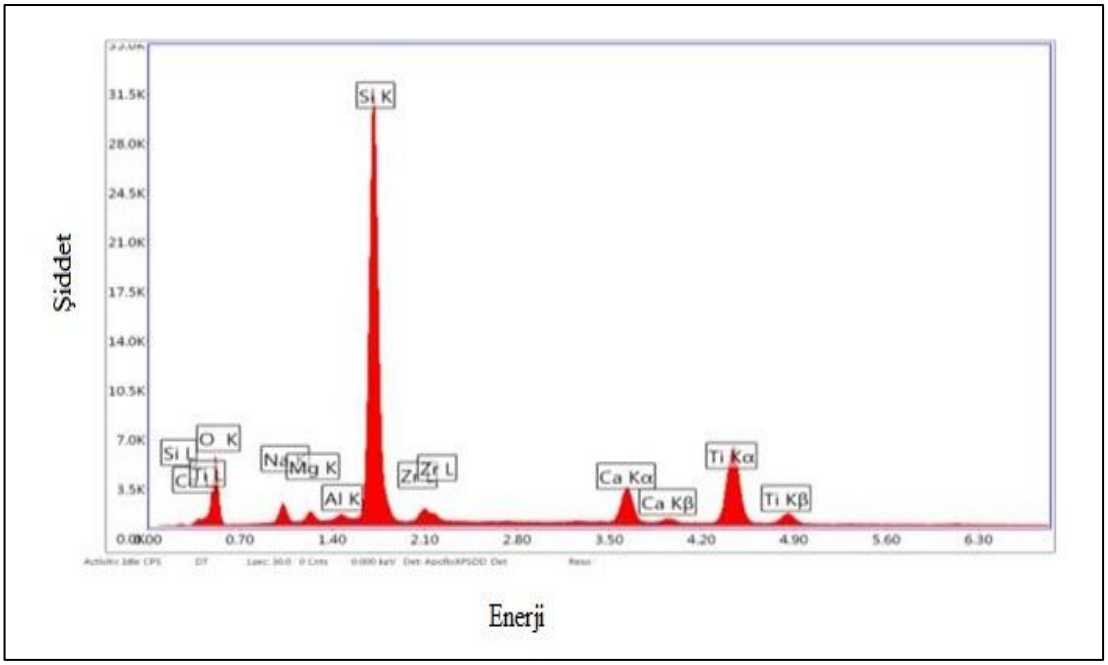

Şekil 7.14: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 10:10:1 olan, 800ºC'de 1 saat tavlanmış ince filminin X-ışını kırınım (XRD) grafiği.

400ºC'de tavlanmış ince filmden farklı olarak 800ºC'de tavlanmış numunenin XRD sonucunda pikler gözlenmiştir (Şekil 7.14). Bu sonuçlar, geçmiş XRD verileri ile karşılaştırıldığında, anataz ve rutil fazının karışımı olarak düşünülmüştür. Üretilen filmlerin kalınlığının düşük olması sebebiyle, elde edilen pikler belirgin değildir.

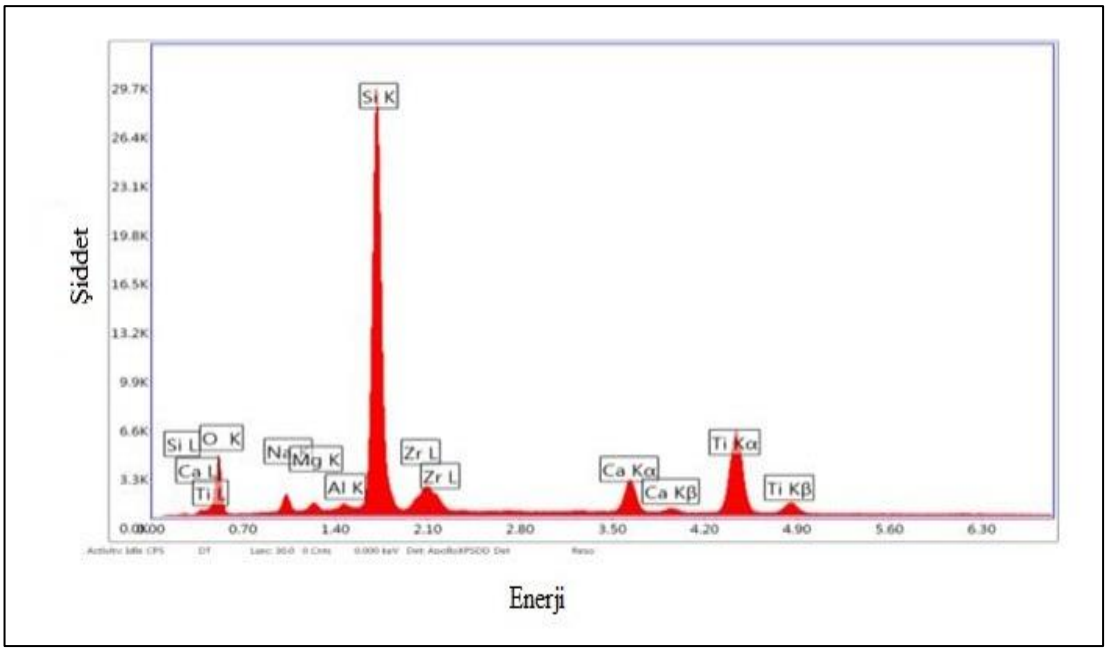
## 7.4. Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) Sonuçları

EDS analizi, ince filmi üretimi için kullanılan kimyasalların spektroskopik açıdan tayininin yapılarak bileşimlerin belirtilen oranlarda hazırlandığını kanıtlamak için yapılmıştır. Ayrıca SEM cihazına monte edilmiş olması sebebiyle, SEM analizi için uygulanmış olan vakum ortamı, EDS'de de kullanılmış ve bu yolla spektroskopik analiz, ekstra maliyet olmadan gerçekleştirilmiştir.

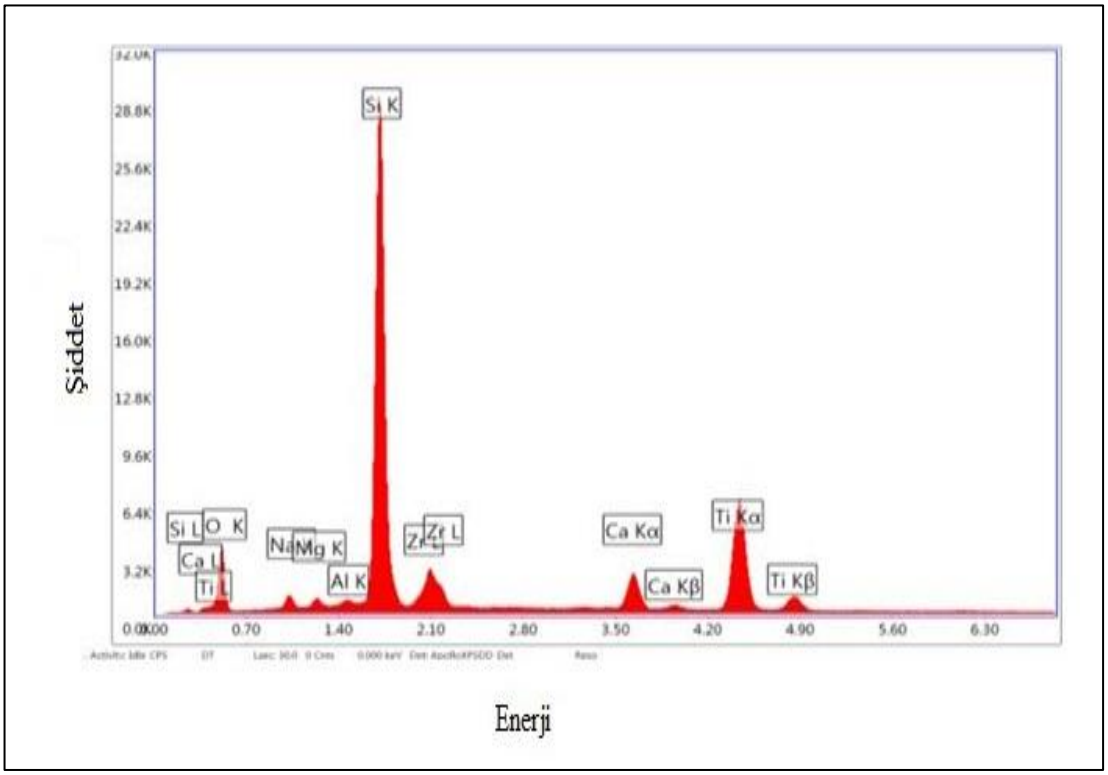
Şekilde verilen EDS sonuçlarına ait her bir element için yüzde bileşimi tablo 7.2'de verilmiştir.



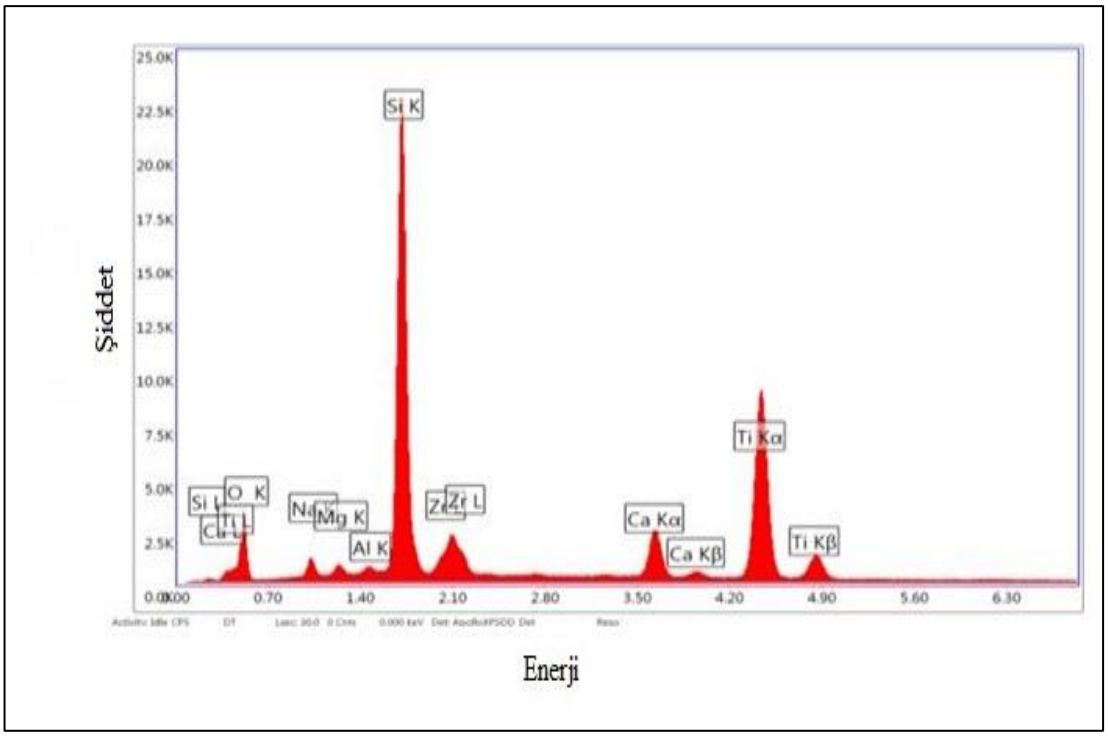

Şekil 7.15: $SiO_2$:$TiO_2$ mol oranı 10:10 olan ince filminin EDS grafiği.



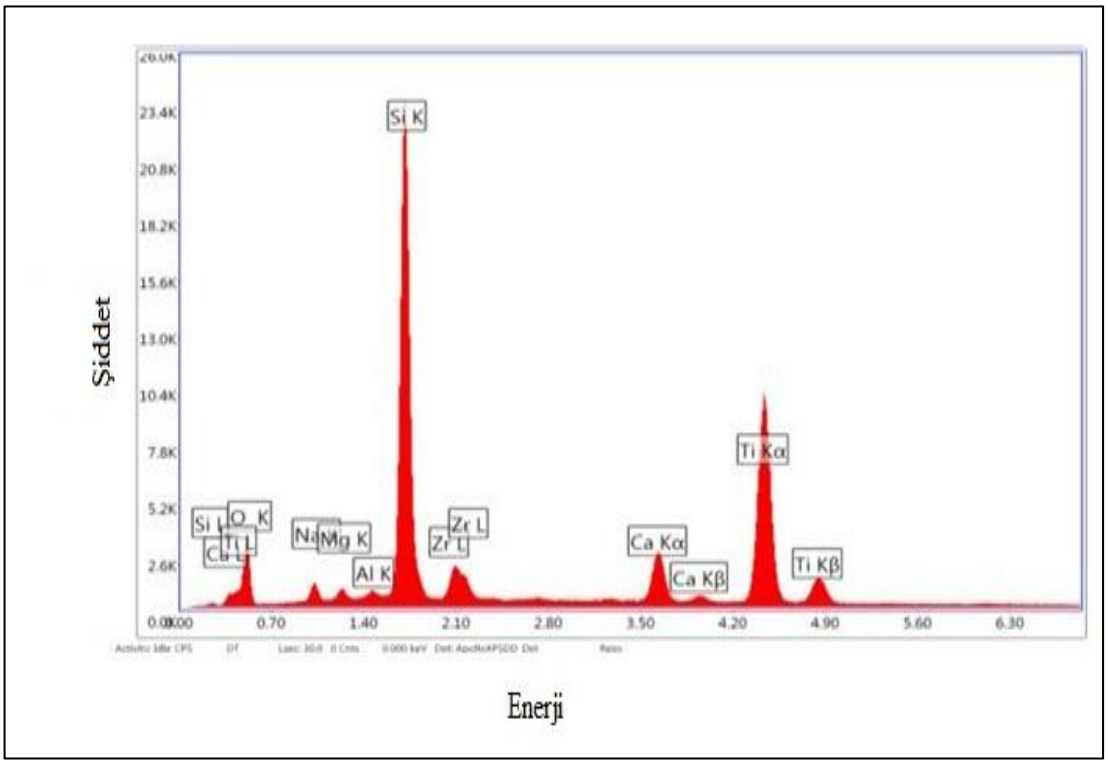

Şekil 7.16: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 10:10:1 olan ince filminin EDS grafiği.



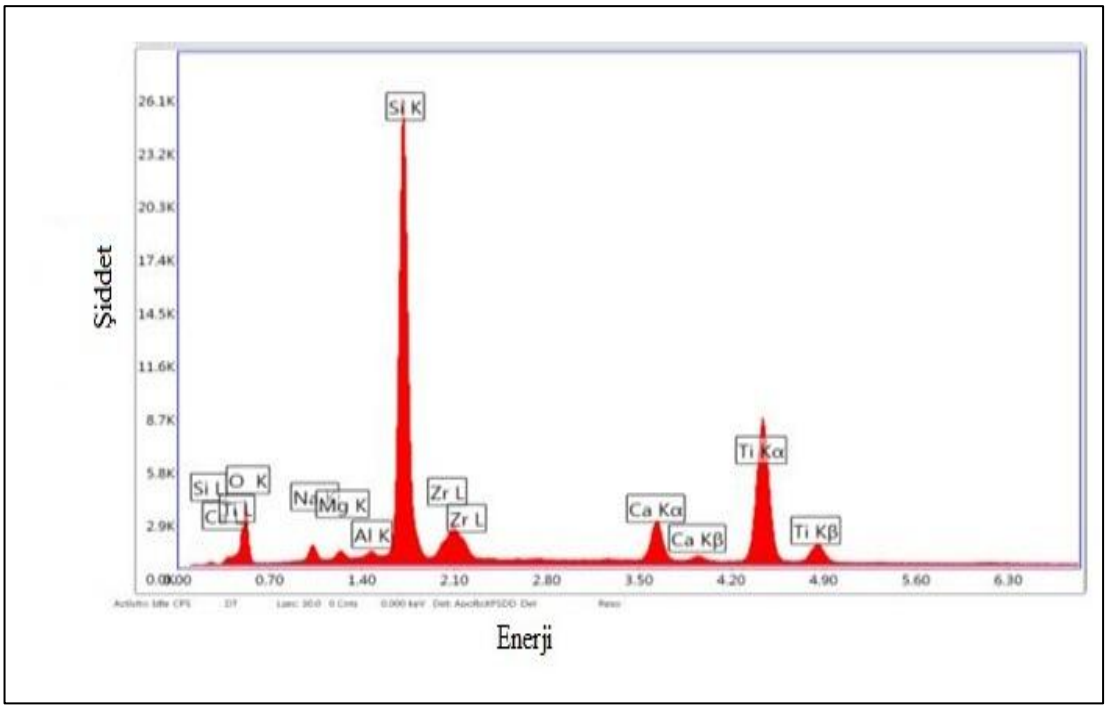

Şekil 7.17: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 10:10:0,5 olan ince filminin EDS grafiği.



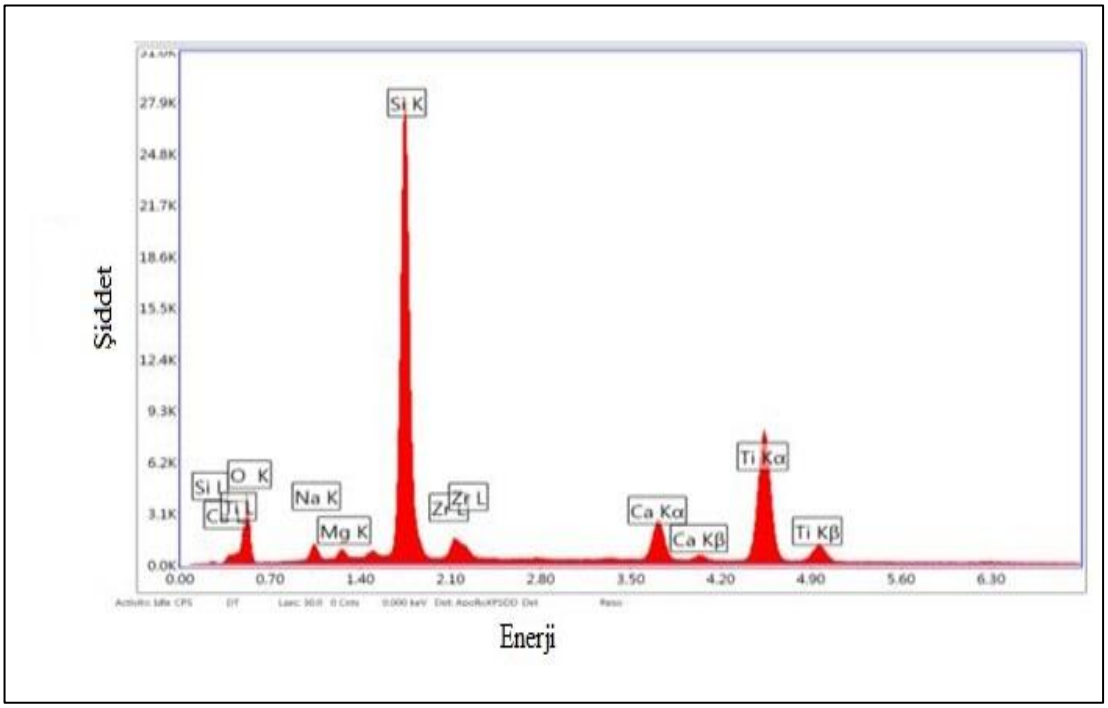

Şekil 7.18: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 5:15:1 olan ince filminin EDS grafiği.




Şekil 7.19: $SiO_2$:$TiO_2$ mol oranı 5:15 olan ince filminin EDS grafiği.




Şekil 7.20: $SiO_2$:$TiO_2$:$ZrO_2$ mol oranı 7,5:12,5:1 olan ince filminin EDS grafiği.




Şekil 7.21: $SiO_2$:$TiO_2$ mol oranı 7,5:12,5 olan ince filminin EDS grafiği.

Tablo 7.2'deki EDS sonuçlarında, sodyum, magnezyum, alüminyum ve kalsiyumun mikroskop camından, oksijen, silisyum, titanyum ve zirkonyumun da ince film ve mikroskop camının yapısından geldiği görülmektedir. Sonuçlar göreceli

olarak incelendiğinde, ince filmin yapısında bulunan miktarlar ile uyumlu sonuç verdiği görülmektedir. EDS sonuçlarının çözünürlüğü çok yüksek değildir.

Tablo 7.2: EDS sonucunda elde edilen elementlerin molce yüzde değerleri.

| Numunenin $SiO_2$:$TiO_2$:ZrO mol oranı | Oksijenin mol yüzdesi | Silisyumun mol yüzdesi | Zirkonyumun mol yüzdesi | Titanyumun mol yüzdesi | Sodyumun mol yüzdesi | Magnezyumun mol yüzdesi | Alüminyumun mol yüzdesi | Kalsiyumun mol yüzdesi |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10:10 | 56,21 | 27,85 | 0,21 | 6,62 | 4,49 | 1,1 | 0,51 | 3,02 |
| 10:10:1 | 54,99 | 28,35 | 0,87 | 7,43 | 4,26 | 0,88 | 0,4 | 2,82 |
| 10:10:0,5 | 54,66 | 29,09 | 0,78 | 8,54 | 3,1 | 0,81 | 0,39 | 2,64 |
| 5:15:1 | 54,44 | 24,25 | 0,87 | 12,18 | 3,96 | 0,94 | 0,36 | 2,99 |
| 5:15 | 54,46 | 24,44 | 0,32 | 12,77 | 3,78 | 0,9 | 0,36 | 2,97 |
| 7,5:12,5:1 | 55,19 | 25,81 | 0,9 | 10,38 | 3,64 | 0,83 | 0,4 | 2,85 |

# 8. SONUÇLAR

Değişen miktarlarda hazırlanmış $SiO_2$,$TiO_2$ ve $ZrO_2$ içeren ince filmler, istenilen özelliklerin sağlandığı, sol-jel tekniği ile maliyeti uygun olan daldırarak kaplama cihazı ile kaplanmıştır. Bu yolla, prizma çiftleyici cihazda ölçüm alınabilecek özellikte, dalga kılavuzu özelliği gösteren ince filmler üretilmiştir.

SEM sonuçlarında, ince film yapısının homojen olduğu gözlemlenmiştir. Fakat beklenen gözenekli yapı gözlenememiştir. Yapıda oluştuğu düşünülen gözenekli yapının prizma çiftleyici cihaz sonuçları incelenerek, yüzde gözenek miktarı saptanmıştır.

Optik karakterizasyon için prizma çiftleyici kullanılmıştır. Bu cihaz, filmlerin kırılma indislerini ve kalınlıklarını yüksek hassasiyetle ölçmeye yarar. Burada, zirkonyum oksitin katkılanması ile kırınım indeksinin düştüğü gözlenmiştir. SiO2 ve TiO2'nin kırınım indisinin etkisinin anlaşılabilmesi için denemeler yapılmıştır. TiO2'nin miktarının arttırılması ile kırınım indisinin de arttığı gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda, ince filmlerin EDS analizlerinde, elementlerin yüzde oranlarının hazırlanan miktarlarla orantılı olduğu gözlenmiştir. Eklenen mol oranlarının yüzde bileşimi hesaplanıp mikroskop camının yapısında bulunan elementler çıkarıldığında, cihaz verilerine yakın sonuç elde edilmektedir.

Son olarak, ince filmler XRD cihazında da incelenmiş olup 400ºC'de sinterleme yapılmış ince filmlerin yapısında gözlenemeyen kristalleşmenin, 800ºC'de sinterleme yapılmış ince filmin yapısında oluştuğu gözlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, yapıda anataz ve rutil fazlarının karışımı olduğu düşünülmüştür.

# KAYNAKLAR


Akcan D., (2013), "İletken $Zn_{1-x}Mg_{0,05}Al_xO$ İnce Filmlerinin Radyasyon Karşısında Optik Davranışlarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Alam, M. J., Cameron, D. C., (2001), "Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by a sol-gel process", Surface and Coatings Technology, 142, 776-780.

Albayrak, Ö., (2008), "Hydroxyapatite Coating on Ti and $Ti_6Al_4V$ Substrates by Using Electrophoretic Deposition Method", Doktora Tezi, Boğaziçi Üniversitesi.

Asiltürk M., (2007), "Metal Alkoksit Temelli Kompozit Materyal Sentezi ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanımı", Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.

Bahşi Z. B., (2010), "Çevre Kirliliğinin İzlenmesi için Fiber-Optik DNA Biyosensörlerinin Geliştirilmesi ve Üretimi", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Benisty H., Brosseau C., Cerf N. J., Dogariu A., Dušek M., Fiurášek J., Hendrych M., Joshi A., Lütkenhaus N., Mahajan V. N., Weisbuch C., Xiao M., (2006), "Progress in Optics", 1st Edition, Elsevier.

Bibby D. M., Dale M. P., (1985), "Synthesis of Silica-Sodalite from Non-Aqueous Systems", Nature, 317, 157 – 158.

Brinker C. J., Schreer G. W., (1989), "Sol-Gel Science", 1st Edition, Academic Press.

Brinker, C. J., Hurd, A. J., (1994), "Fundamentals of Sol-gel Dip Coating", Journal of Physics France", 201, 1231-1242.

Carlsson N., Ikeda N., Sugimoto Y., Asakawa K., Takemori T., Katayama Y., Kawai N., Inoue K., (2002), "Design, Nano-Fabrication And Analysis of Nearinfrared 2D Photonic Crystal Air-Bridge Structures", Optics and Quantum Electronics, 34, 123-131.

Çelik K. B., (2013), “İndiyum Oksit ve Galyum Katkili İndiyum Oksit İnce Filmlerin Optik ve Mikroyapisal Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Cheng P., Zheng M., Jin Y., Huang Q., Gu M., (2003), “Preparation and Characterization of Silica-doped Titania Photocatalyst through Sol–gel Method”, Materials Letters, 57, 2989–2994.

Crivello, J. V., Varlemann, U., (1995), “Thermoset Nanocomposites”, Journal of Polymer Science Part A, 33, 24-63.

Dedeoğlu, S., (2007), “Hydroxyapatite Coating on 316L Stainless Steel by Dip Coating Method”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

Dejneka, A., Aulika, I., Trepakov, V., Krepelka, J., Jastrabik, L., Hubicka, Z., Lynnyk,A., (2009), “Spectroscopic Ellipsometry Applied to Phasetransitions in Solids: Possibilities and Limitations”, Optic Express, 17, 14322-14338.

Donega C. M., Liljeroth P., Vanmaekelbergh D., (2005), “Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals”, Small Journal, 1, 1152 – 1162.

Ertek Ö., (2011), Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş ZnO İnce Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Fu X., Lark L. A., Yang Q., Anderson M. A., (1996), “Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: $TiO_2/SiO_2$ and $TiO_2/ZrO_2$”, Environmental Science & Technology, 30, 647–653.

Gan, L., Pilliar R., (2004), “Calcium Phosphate Sol–gel-Derived Thin Films on Porous Surfaced Implants for Enhanced Osteoconductivity Part I: Synthesis and Characterization", Biomaterials, 25, 5303–5312.

Gökkaya Z., (2010), “Spin Kaplama Yöntemi ile Üretilmiş Farklı Kalınlıklardaki ZnO İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Hecht E., Zajac A., (1997), “Optics”, 3rd Edition, Addison Wesley.

Hench L. L., West J. K., (1990), “The Sol-Gel Process”, 1st Edition, Chemical Reviews.

Ibusuki T., Takeuchi K., (1986), “Toluene Oxidation on UV-irradiated Dioxide with and without $O_2$, $NO_2$ or $H_2O$ at Ambient Temperature”, Atmospheric Environment, 20, 1711–1715.

İçduygu M. G., (2005), “Ormoser Nanokompozitlerin In-Situ Polimerizasyonu Yöntemiyle Hazırlanması ve Fizikokimyasal Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.

Isobe T., Okamoto Y., Senna M., (1994), “Mechanochemical Synthesis of $ZrTiO_4$ Precursor from Inhomogeneous Mixed Gels”, Materials Research Society Symposium Proceedings, 346, 273 – 277.

Joannopoulos, J. D., Maede, R. D., Winn, J. N., (2008), Photonic Crystals: Molding the Flow of Light, 1st Edition, Princeton University Press.

John S., (1987), “Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices”, Physical Review Letters, 58, 2486-2489.

John, S., (1987), “Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices”, Physical Review Letters, 58, 2486-2489.

Jones R. W., (1989), “Fundamental Principles of Sol-Gel Technology”, 1st Edition, Inst of Materials.

Kim C. S., Shin J. W., An S. H., Jang H. D., Kim T. O., (2012), “Photodegradation of volatile organic compounds using zirconium-doped $TiO_2/SiO_2$ visible light photocatalysts”, Chemical Engineering Journal, 204, 40-47.

Klein L. C., (1988), “Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes”, 1st Edition, Noyes Publication.

Krause B., (1997), “Thin Films on Glass”, 1st Edition, Springer.

Lev O., Wu Z., Bharathi S., Glezer V., Modestov A., J. Gun, L. Rabinovic, S. Sampath, (1997), “Sol-gel Materials in Electrochemistry”, Chemistry of Materials, 9, 2354-2375.

Lin J., Yu J., (1998), “An Investigation on Photocatalytic Activities of Mixed $TiO_2$–Rare Earth Oxides for the Oxidation of Acetone in Air”, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 116, 63–67.

Metricon Corporation, Metricon Model 2010 Prism Coupler Thin Film Thickness/Refractive Index Measurement System Operation and Maintenance Guide; Ch 1, 2003.

Nel A., Xia T., Mädler L., Li N., (2006), “Toxic Potential of Materials at the Nanolevel”, Science, 311, 622 – 627.

Niederberger M., Pinna N., (2009), “Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application”, 1st Edition, Springer.

Pappas S. P., Ginniss, V. D., (1978), “UV Curing Science and Technology”, 1st Edition, Technology Marketing Corporation.

Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T., (2007), “Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals”, Angewandte Chemie International Edition, 46, 4630 – 4660.

Petrov, I., Orlinov, V., Misiuk, A., (1984), “Highly Oriented ZnO Films Obtained by D.C. Reactive Sputtering of a Zinc Target. Thin Film Solids”, 120, 55-67.

Rao C. N. R., (1993), “Chemical Synthesis of Solid Inorganic Materials”, Materials Science and Engineering, 18, 1 – 21.

Ravaine D., Seminel A., Charbouillot Y., Vincens M., (1986), “A New Family of Organically Modifed Silicates Prepared From Gels”, Journal of Non-Crystalline Solids, 82, 210-219.

Rayleigh, L., (1917), “On the Maintenance of Vibrations by Forces of Double Frequency, and on the Propagation of Waves Through a Medium Endowed with a Periodic Structure”, Philosophical Magazine Series, 5, 145–159.

Sarı E. S., “Sol-Jel Tekniği ile Nanogözenekli Dalga Kilavuzu Özelliği Gösteren İnce Filmlerin Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Sayılkan F., (2003), “Organik Kirliliği Önlemede Kullanılabilecek Adsorban Sentezi ve Uygulanması”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi.

Schroeder H., (1969), “Physics of Thin Films”, 5th Edition, Academic Press.

Simon Z., Kwok K., (1981), Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition, Wiley.

Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S., (2012), “İnce Film Üretim Teknikleri”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1, 389-401.

Sönmezoğlu, S., (2010), “Nano Tanecikli $TiO_2$ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi.

Tian G., Pan K., Fu H., Jing L., Zhou W., (2009), “Enhanced Photocatalytic Activity of S Doped $TiO_2$–$ZrO_2$ Nanoparticles under Visible-Light Irradiation”, Journal of Hazardous Materials, 166, 939–944.

Tien, P. K., (1971), “Light Waves in Thin Films and Integrated Optics”, Applied Optics, 10, 2395-2396.

Tien, P. K., Ulrich, R., Martin, R. J., (1969), “Modes of Propagating Light Waves in Thin Deposited Semiconductor Films”, Applied Physics Letters, 14, 291-292.

Ulrich, R., Torge, R., (1973), “Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler”, Applied Optics, 12, 2901-2905.

Uluadaoğlu E., (2008), “Co, Mn, Nd Katkılı $SiO_2$ ve $SiO_2$ – $TiO_2$ İnce Filmlerin Elde Edilmesi ve Optik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi.

Umebayashi T., Yamaki T. , Itoh H., Asai K., (2003), “Analysis of Electronic Structures of 3D Transition Metal Doped $TiO_2$ Based on Band Calculations”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 63, 1909–1920.

Üneri S., (1969), “Asıltılar Kimyası (Kolloit Kimya)”, 2. Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları.

Vioux A., (1997), “Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides”, Chemistry of Materials, 9, 2292 – 2299.

Viswanath R. N., Ramasamy S., (1998), "Study of $TiO_2$ Nanocrystallites in $TiO_2$–$SiO_2$ Composites", Colloids and Surfaces A, 133, 49–56.

Wang X. C., Yu J. C., Chen Y. L., Wu L., Fu X. Z., (2006), "$ZrO_2$-Modified Mesoporous Nanocrystalline $TiO_{2x}N_x$ as Efficient Visible Light Photocatalysts", Environmental Science & Technology, 40, 2369–2374.

Wasa K., Kitabatake M., Adachi H., (2003), "Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials", 1st Edition, William Andrew and Springer Verlag.

Web 1, (2014), http://www.ahk-service.de/main/coating-technologies/beschichtungsverfahren/dip-coating/?L=1 (Erişim Tarihi: 20.06.2014).

Xu Q., Anderson M. A., (1993), "Sol-Gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Thermal Stability of $TiO_2$-$ZrO_2$ Mixed Oxides", Journal of the American Ceramic Society, 76, 2093 – 2097.

Yablonovitch, E., (1987), "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics", Physical Review Letters, 58, 2059-2062.

Yimsiri, P., Mackley M. R., (2006), "Spin and Dip Coating of Light-Emitting Polymer Solutions: Matching Experiment with Modeling ", Chemical Engineering Science, 61, 3496–3505.

# ÖZGEÇMİŞ

Aslı Sönmez, 1986 yılında İzmir'de doğdu. 2005 yılında başladığı Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya bölümünü 2010 yılında başarıyla tamamladı. Yüksek lisans eğitimine 2011 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladı. Nisan 2011 ile Mayıs 2014 yılları arasında Doğa Nanobiyotek Teknolojileri AŞ'de çalışmıştır.