



Synthesis and characterization of ZnO semiconducting films on glass substrate by sol-gel technique for gas sensors in aerospace applications

Recep Yiğit^{1*}, M. Hasan Arslan², Erdal Çelik^{3,4}

¹Department of Motor Vehicles and Transport Technologies, Vocational School of Technical Sciences, Ankara Yıldırım Beyazıt University, Çubuk, 06760, Ankara, Türkiye

²Department of Physics, Faculty of Science, Gebze Institute of Technology, Gebze, 41400, Türkiye

³Department of Mechanical Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Istanbul Technical University, Gümüşsuyu, 34437, Beyoğlu, İstanbul, Türkiye

⁴Turkish Aerospace Industry Company (TAI), R&D and Technology Directorate, Kahramankazan, 06980, Ankara, Türkiye

Highlights:

- Toxic gases in aerospace applications
- Gas sensors to be used in aviation applications
- Synthesis and characterization of ZnO semiconductor films

Keywords:

- ZnO
- Sol-gel
- Semiconductivity
- Gas sensor
- Aerospace

Article Info:

Research Article

Received: 18.07.2023

Accepted: 26.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1329331

Acknowledgement:

We thank Turkish Aerospace Industries Inc. (Ankara, Turkey) for providing important tips for the use of the gas sensor in aircraft.

Correspondence:

Author: Recep Yiğit
e-mail:

recep.yigit@aybu.edu.tr

phone: +90 312 906 1836

Graphical/Tabular Abstract

The analysis of scratch tests enables the determination of scratch critical load values. These critical normal load values correspond to be the first peak in the cartridge-test force graphical curve obtained from scratch tester machine. In the case of the ZnO film, the first failure of the coating by cracking and spallation on either side of the scratch was detected in the critical load range of 1.05-5.50 mN. As can be seen from Figure A, the scratched image of ZnO film on glass substrate was presented. With the ever-increasing scratch load on the pure ZnO film surface formed by heat treatment at 600 °C, a plastic deformation occurred on the surface and very obvious small cracks and damage marks were formed in the direction of the scratch trace of the sample.

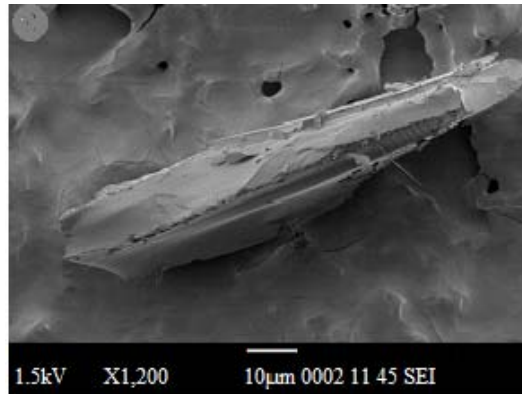


Figure A. SEM image from scratched area for ZnO film on glass substrate

Purpose: This study systematically describes synthesis and characterization of ZnO semiconducting films on glass substrate for gas sensors to be used in aerospace applications.

Theory and Methods: In this process, transparent solutions were prepared from Zn acetate with different concentrations, methanol and glacial acetic acid. In order to determine solution characteristics which, affect thin film structure, turbidity, pH values, wettability and rheological properties of the prepared solutions were measured by turbidimeter, pH meter, contact angle goniometer and rheometer machines before coating process.

Results: It was determined that ZnO formation was occurred at a temperature between 410 °C and 500 °C and a preferential orientation along (002) direction was observed once the films were annealed at 600 °C for 30 minutes in air. In addition to thermal and structural properties, it was found that the film prepared from the solution having Zn with low concentration had crack-free, pinhole-free and continuous surface and surface roughness and cracks in the films increased with increasing number of layers. Surface morphologies of the films were strongly influenced by Zn and methanol concentrations in the solutions. The sensitivity of ZnO films was investigated for CO₂ gas. It was found that gas sensitivity value of the films was 42 % for CO₂ gas at room temperature.

Conclusion: As a remarkable result of these studies, systematic correlations were established between solution conditions and film quality as innovative studies and it was found that it contributed by producing high quality ZnO film by sol-gel method and using it in gas sensors in aerospace applications.



Havacılık ve uzay uygulamalarında gaz sensörleri için sol-jel tekniği ile cam altlık üzerine ZnO yarı iletken filmlerin sentezi ve karakterizasyonu

Recep Yiğit^{1*}, M. Hasan Arslan², Erdal Çelik^{3,4}

¹Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Çubuk, 06760, Ankara, Türkiye

²Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Gebze, 41400, Türkiye

³İstanbul Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Gümüşsuyu, 34437, Beyoğlu, İstanbul, Türkiye

⁴Türk Havacılık ve Uzay Sanayi Şirketi (TUSAŞ), Ar-Ge ve Teknoloji Direktörlüğü, Kahramankazan, 06980, Ankara, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Havacılık ve uzay uygulamalarında zehirli gazlar
- Havacılık uygulamalarında kullanılacak gaz sensörleri
- ZnO yarı iletken filmlerin sentezi ve karakterizasyonu

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 18.07.2023

Kabul: 26.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1329331

Anahtar Kelimeler:

ZnO, sol-jel,
yarı iletkenlik,
gaz sensörü,
havacılık

ÖZ

Havacılık ve uzay uygulamalarında zehirli gazların insanlarla temas noktalarındaki etkisinin belirlenmesinde sensörler çok önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle bu çalışmada, havacılık ve uzay alanında birçok farklı gazın etkilerinin insanlara zarar vermeden anlaşılabilmesi için ZnO filmlerin gaz sensörlü uygulamaları önerilmektedir. Bu çalışma havacılık uygulamalarında kullanılacak gaz sensörleri için cam alt tabaka üzerinde ZnO yarı iletken filmlerin sentezini ve karakterizasyonunu sistematik olarak açıklamaktadır. Bu kaplamalar sol-jel tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerinde başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu süreçte, farklı yoğunlaşmalarda Zn asetat, metanol ve glisiel asetik asit kullanılarak şeffaf çözeltiler hazırlanmıştır. Termal ve yapısal özelliklere ek olarak, 12 g metanollü düşük yoğunlaşmalı Zn içeren çözeltiden hazırlanan filmin çatlaksız, iğne deliği içermeyen ve sürekli bir yüzeye sahip olduğu ve filmlerde yüzey pürüzlülüğü ve çatlakların artan katman sayısı ile arttığı bulunmuştur. ZnO tabanlı gaz sensörlerinin uçak içinde zehirli gazlara maruz kalılabilecek oda sıcaklığında ve termal yönetim ve kaza önleme açısından önemli olabilecek motor alanına yakın yüksek sıcaklıklarda kullanılması önerilmektedir. Bu çalışmaların dikkat çekici bir sonucu olarak, yenilikçi çalışmalar olarak çözümleri ile film kalitesi arasında sistematik korelasyonlar kurulmuş ve sol-jel yöntemi ile yüksek kaliteli ZnO film üretilerek havacılık uygulamalarında gaz sensörlerinde kullanılmasına katkı sağladığı tespit edilmiştir.

Synthesis and characterization of ZnO semiconducting films on glass substrate by sol-gel technique for gas sensors in aerospace applications

HIGHLIGHTS

- Toxic gases in aerospace applications
- Gas sensors to be used in aviation applications
- Synthesis and characterization of ZnO semiconductor films

Article Info

Research Article

Received: 18.07.2023

Accepted: 26.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1329331

Keywords:

Keywords:
ZnO, sol-gel,
semiconductivity,
gas sensor,
aerospace

ABSTRACT

In aviation and space applications, sensors have a significant effect in determining the effect of toxic gases at human contact points. Therefore, in this study, gas sensor applications of ZnO films are suggested in order to understand the effects of many different gases in the field of aviation and space without harming humans. This study systematically describes the synthesis and characterization of ZnO semiconductor films on glass substrate for gas sensors to be used in aerospace applications. These coatings were successfully synthesized on glass substrates using the sol-gel technique. In this process, transparent solutions were prepared using different concentrations of Zn acetate, methanol and glacial acetic acid. In addition to the thermal and structural properties, it was found that the film prepared from the solution containing low concentration Zn with 12g methanol had a crack-free, pinhole-free and continuous surface, and the surface roughness and cracks in the films increased with increasing number of layers. It is recommended to use ZnO-based gas sensors at room temperature inside the aircraft where exposure to toxic gases may occur, and at elevated temperatures close to the engine area, which may be important for thermal management and accident prevention. As a remarkable result of these studies, systematic correlations were established between solution conditions and film quality as innovative studies and it was determined that high quality ZnO film was produced by sol-gel method and contributed to its use in gas sensors in aviation applications.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *recep.yigit@aybu.edu.tr, maslan@gtu.edu.tr, erdalcelik@itu.edu.tr /
Tel: +90 312 906 1836

1. Giriş (Introduction)

Sensörler, havacılık ve uzay endüstrilerinde yapısal ve özel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Uçak elektroniği ve kontrol sistemlerinde çeşitli sensör türlerinin yaygın kullanımı nedeniyle, yeni nesil havacılık ve uzay endüstrilerinde sensörlere olan talep artmaktadır. Özellikle havacılık endüstrisi, hava taşıtlarının güvenliğini, güvenilirliğini, konforunu ve insanlar için sorunsuz çalışmasını sağlamak için birden fazla sensör kullanmaktadır. Araştırmacılar ve üreticiler için verimli algılama yeteneği, hassasiyet, doğruluk, çözünürlük, tepki süresi, çalışma aralığı, çalışma ortamı, güç tüketimi, veri çıkışı, sinyal bütünlüğü, mekanik mukavemeti, performans kararlılığı ve ölçeklenebilirlik (boyut ve ağırlık) gibi özelliklere sahip sensörler tasarlamak zordur. Bu özellikleri içeren çok çeşitli amaçlara yönelik farklı sensör uygulamaları bulunmaktadır. Havacılık ve uzay uygulamalarında, zehirli gazların insanlarla temas ettiği noktalardaki etkisinin belirlenmesinde sensörler çok önemli bir etkiye sahiptir. Dolayısıyla bu çalışma, kara şartlarında sıklıkla uygulanabilen, hava şartlarında ise nadiren karşılaşılan ZnO filmlerin gaz sensörü uygulamaları, havacılık ve uzay alanında birçok farklı gazın insanlara zarar vermeden etkilerinin anlaşılabilmesi için önem arz etmektedir [1].

Havacılık sektöründe, hava taşıtlarında kullanılan gaz sensörleri genellikle uçuş emniyetini artırmak ve yolcu konforunu sağlamak amacıyla kullanılır. Bu sensörler genellikle kabin içi hava kalitesini izlemek, yakıtın yanma verimliliğini kontrol etmek ve yangın veya gaz sızıntısı gibi tehlikeli durumları algılamak için kullanılır. Havacılık sektöründe kullanılan bazı gaz sensörleri karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), oksijen (O₂), yangın algılama ve yakıt gaz algılama sensörleridir. CO sensörleri, uçuş sırasında yanma süreçlerinden kaynaklanan karbon monoksit gazı, zehirli olabilir ve insan sağlığına zarar verebilen durumlarda, uçaklarda bu sensörler, kabin içindeki CO seviyelerini sürekli olarak izler ve tehlikeli seviyeleri tespit ettiğinde alarm verir. CO₂ sensörleri, kabin içi CO₂ seviyelerinin izlenmesi, kabin havasının tazelemesi için gereken zamanı belirlemeye yardımcı olduğundan, aşırı CO₂ seviyeleri, yolcu konforunu olumsuz yönde etkileyebilir ve uykuya dalma ve yoğunlaşma kaybı gibi etkilere yol açabilir. O₂ sensörleri, uçaklarda kullanılan oksijen sensörleri, kabin içi oksijen seviyelerini sürekli olarak izler ve düşük oksijen seviyelerini tespit ettiğinden, bu sensörler, kabin basıncının kontrolünde ve basınç kaybı durumunda yolculara ek oksijen sağlamak için kritik öneme sahiptir. Yangın algılama sensörleri, uçaklarda yangın algılama sistemleri genellikle ısı ve duman algılamak için kullanıldığından, ısı sensörleri, kabindeki aşırı sıcaklıkları tespit ederken, duman sensörleri, kabin içindeki duman veya dumanın varlığını algılar. Bu sensörler, yangın durumunda alarm vererek müdahale için zamanında uyarı sağlar. Yakıt gaz algılama sensörleri, uçaklarda kullanılan yakıt gaz algılama sensörleri, yakıt tanklarındaki gaz sızıntılarını tespit ettiğinden dolayı, bu sensörler, yakıt sistemindeki güvenlik risklerini azaltmaya yardımcı olur ve yakıt sızıntılarının erken tespiti ile yangın riskini azaltır. Bu sensörler genellikle yüksek hassasiyet, güvenilirlik ve hızlı tepki süresi gibi özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca, havacılık standartlarına ve regülasyonlara uygun olmaları gerekmektedir [2-5].

Havacılık sektöründe hava taşıtlarında gaz sensörlerinin kullanımı ile detaylı çalışma bulunmazken, CO, CO₂, O₂, yangın algılama ve yakıt gaz algılama sensörlerinin sensör malzemeleriyle ilgili çalışmalar bulunmaktadır. CO gazı genellikle en tehlikeli hava kirleticilerinden biri olarak kabul edildiğinden, A. Paliwal vd. [5], yüzey plazmon rezonans ölçümü kullanarak Au kaplı prizmalar üzerine ZnO algılama filmi çöktürülerek oda sıcaklığında çalışan bir CO gazı sensörü geliştirmiştir. Nihal vd. [6], karbon nanotüp (CN)-ZnO kompozitinin CO ve CO₂ gazlarına karşı algılama davranışını analiz etmiştir. Bu

çalışmada, ZnO'nun eklenmesiyle CN'nin algılama performansının arttığını ortaya koymuş, bu da CN-ZnO kompozitinin CO ve CO₂ gaz algılaması için daha iyi bir malzeme haline gelmiştir. A. Ghosh vd. [7] 350°C ve üzeri yüksek sıcaklıkta çalışan yerli CO₂ algılama elemanının geliştirilmesi son derece arzu edildiğinden, bu çalışmada Pt'den yapılmış aralıklı elektrotlar kaplanmış ve Ca-ZnO ince film sentezlendi. 400°C'de çalışan CO₂ algılama ve karışık gaz algılama davranışındaki H₂ ve CO gazlarının çapraz duyarlılığını sergilemiştir. J.K. Radhakrishnan vd. [8], mikrodalga destekli ıslak kimyasal büyüme ile yetiştirilen ZnO'nun bir boyutlu mano yapılarını dijitalleştirilmiş elektrotlara bırakarak kimyasal dayanıklı sensörler üretmek için kullandılar. Bu amaçla, bu itrinsek, kasıtlı olarak bozulmamış ZnO nanomalzemenin O₂, CO ve CO₂ gazlarına karşı yanıtı sensör çalışma sıcaklığı ve analit gaz konsantrasyonu fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Sensör direncinin, O₂'ye maruz kaldığında arttığı ve CO ve CO₂'ye maruz kaldığında azaldığı bulunmuştur. Üç gaz için bu sıcaklık bağımlılığı verileri, ZnO nanomalzemenin gaz algılama tepkisini ayarlamak için tek başına sensör çalışma sıcaklığının modülasyonunun yeterli olduğunu göstermiştir.

ZnO filmleri, görünür aralıkta optik şeffaflığa sahip önemli çok fonksiyonlu n-tipi geniş bant aralıklı yarı iletken malzemeler olduğundan, şeffaf iletkenler, güneş pili pencereleri, gaz sensörü ve yüzey akustik dalga cihazları gibi elektronik ve optoelektronik cihazların geliştirilmesi için yararlı bir malzeme olarak hedeflenmiştir [9, 10]. Bir gaz sensörü malzemesi olarak ZnO, çok sayıda aktif bölge, termal kararlılık [1], 3.37 eV'lik geniş bant aralığı, 60 meV'lik eksiton bağlanma enerjisi ve oda sıcaklığında 200 cm²/Vs'lik yüksek hareketlilik gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle O₂, CO, CO₂ ve H₂ [11] gibi indirgeyici gazları tespit etmek için kullanılır [12]. ZnO yarı iletken oksitlerin, belirli gazların küçük konsantrasyonlarının varlığında elektrik direncinde değişiklikler sergilediği bulunmuştur. N-tipi yarı iletkenlerin algılama davranışı, ZnO taneleri arasındaki boyun bölgelerinde gazların adsorpsiyonu tarafından yönetiliyor gibi görülmektedir. Adsorpsiyon ilerledikçe, elektronlar iletim bandından veya donör dopantlardan adsorbe edilen gaza aktarıldıkça oksitte pozitif bir uzay yükü gelişir ve buna karşılık gelen bir negatif yük yüzeyde birikir. Adsorbanın yüzey bölgelerinde üretilen elektrostatik alan, yük transfer sürecine karşı çıkma eğilimindedir ve sonunda durur [13].

ZnO filmleri kimyasal buhar biriktirme, darbeleri lazer biriktirme, atomik katman biriktirme, sprey piroliz, RF manyetik saçırma, moleküler ışın epitaksi, elektrokimyasal biriktirme, kimyasal banyo biriktirme, ardışık iyonik katman adsorpsiyonu ve reaksiyonu ve sol-jel vb. gibi bir dizi farklı teknikle biriktirebilir [14, 15]. Bu yöntemlerden sol-jel yöntemi önemli avantajlara sahiptir. Öncüllerin saflaştırılması, sistalizasyon veya elektroliz yoluyla basit bir şekilde saflaştırılmasıyla çok saf ürünler elde edilebilir. Ayrıca, ilk adımdaki kimyasal işlemler her zaman düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Çeşitli kimyasal reaksiyonların kinetiği, düşük işlem sıcaklıkları ve seyreltik kondisyon iyonları ile kolayca kontrol edilebilir. Sol-jel tekniği, çeşitli elementlerin kimyasal homojenliğinin atomik seviyeye kadar kontrol edilebildiği karışık oksit sistemleri için en önemli avantajları sunmaktadır [16]. Bu avantajlara ek olarak, çok kullanışlı, basit, ucuz, film kalınlığının ve ince gözenekli mikro yapıların kontrolünün kolay olduğu ve geniş bir yüzeyde üretilebildiği ifade edilebilir [16, 17].

ZnO üretimi üzerine yapılan yoğun çalışmalara rağmen, çözelti koşullarının film kalitesi üzerine sistematik olarak öncül ve seyreltme özelliklerini içeren çok az çalışma bulunmaktadır. Ayrıca, havacılık ve uzay uygulamalarında, sensörler insan temas noktalarında zehirli gazların etkisini belirlemede önemli bir etkiye sahip olduğu için az

sayıda araştırma bulunmaktadır. Bu durum da araştırmanın önemini vurgulamak için motivasyon yaratmaktadır. Bahsedilen açık noktadan hareketle, mevcut çalışmada Zn asetat, metanol ve glasiyel asetik asitten kararlı Zn bazlı çözelti hazırlanmış ve ardından gaz sensörü uygulaması için sol-jel tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerinde ZnO ince filmler üretilmiştir. Filmin kalınlığı sol-jel daldırma prosedürlerinin tekrarlanmasıyla kontrol edilmiştir. Öncelikle, hazırlanan Zn bazlı çözeltilerin bulanıklık, pH değeri, ıslanabilirlik ve reolojik özellikleri türbidimetre, pH metre, temas açısı gonyometresi ve reometre cihazları kullanılarak belirlenmiştir. Ara sıcaklık ürünlerinin reaksiyon tipini tanımlamak ve uygun proses rejimini kullanmak için diferansiyel termal analiz-termogravimetri (DTA-TG) cihazları kullanılmıştır. Üretilen filmlerin yapısal analizi çok amaçlı X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin yapışma özellikleri çizik test cihazı ile incelenmiştir. Üretilen filmlerin optik ve elektriksel özellikleri refraktometre ve spektrofotometre cihazları kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca, CO₂ gazlarına karşı hassasiyet Alpha-N yüksek çözünürlüklü dielektrik analiz cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Bu çalışmaların dikkate değer bir sonucu olarak, yenilikçi bir yaklaşım olarak rapor edilen çalışmada çözelti koşulları ve film kalitesi arasında sistematik korelasyonlar kurulmuş ve sol-jel yöntemi ile yüksek kaliteli ZnO filmi üretilerek havacılık ve uzay uygulamalarında gaz sensörlerinde kullanılarak bilim camiasına katkı sağlanmıştır.

2. Deneysel Detaylar (Experimental Details)

2.1. Çözelti Hazırlama (Solution Preparation)

ZnO öncül (prekürsör) çözeltilerinin hazırlanması oda sıcaklığında atmosferik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Çinko asetat dihidrit ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) öncülü alındığı gibi kullanılmıştır. Ön madde çeker ocakta tartılmış ve çözelti Zn alkoksit, çözücü ve şelatlama maddesi kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı 0,5 g, 0,6 g ve 0,7 g miktarlarındaki öncül madde, 250 ml'lik yuvarlak tabanlı şişelerde 12,6 ml (10 g) ve 15,15 ml (12 g) metanol (CH₃OH) içinde ayrı ayrı çözülmüştür. 1 ml glasiyel asetik asit (CH₃COOH) daha sonra şelatlama ajanı olarak hazırlanan çözeltilere ilave edilmiştir. Seyreltik koşulların yüzey morfolojisi üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla beş farklı çözelti hazırlanmıştır. Bu kapsamda, 10 g ve 12 g metanol içeren çözeltiler, öncül ve glasiyel asetik asit sabit miktarda tutularak hazırlanmıştır. Ayrıca, çözeltideki Zn konsantrasyonları değiştirilerek farklı çözeltiler hazırlanmıştır. Çözücü ve şelatlama maddesine 0,5 g, 0,6 g ve 0,7 g Zn öncülü dâhil edilmiş, çözeltiler karıştırılmış ve oda sıcaklığında havada 60 dk. süreyle reflüks edilmiştir. İyice karıştırma işleminden sonra şeffaf çözeltiler hazırlanmıştır.

Bu üç farklı Zn öncül konsantrasyonunun (0,5, 0, 6 ve 0,7 g) yanı sıra çözelti seyreltisinin (10 g ve 12 g metanol) kullanılmasının nedeni, çözelti konsantrasyonunun ince film kalitesi üzerindeki etkisini ayrıntılı olarak araştırmak ve cam alt tabaka üzerindeki ZnO filmlerinde çözelti özellikleri ile yüzey morfolojisi arasındaki ilişkileri kurmaktır. CeO₂ ince film üretimine uygulanmış ve sol-jel işlemi kullanarak yüksek dokulu (tekstürlü) tampon (buffer) tabakalar elde edilmiştir [18]. İnce film yapısını etkileyen çözelti özelliklerini belirlemek amacıyla, hazırlanan çözeltilerin bulanıklık, pH değerleri, ıslanabilirlik ve reolojik özellikleri kaplama işleminden önce sırasıyla türbidimetre, pH metre, temas açısı gonyometresi ve reometre cihazları ile ölçülmüştür. Kaplama işlemi için standart çözeltiler kullanmak amacıyla çözeltinin türbidite özellikleri VLP TB1 Model türbidimetre ile ölçülmüştür. Numune Ø25 mm boyutunda ve 50 mm yüksekliğinde bir kaba yerleştirilmiştir. Formazan tüm dünyada birincil standart olarak kabul edilmektedir. Bulanıklığı kalibre etmek

için formazan çözeltisi kullanılmıştır. Ölçüm aralığı 0 ve 1000 ntu (nefelometrik bulanıklık birimi) aralığında alınmıştır. Şeffaf çözeltiler hazırlandıktan sonra, asidik ve bazik özelliklerini belirlemek için çözeltinin pH değeri Mettler Toleda elektrotlu standart bir pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Çözeltinin ıslaklık özellikleri KSV Glass 100 Instrument temas açısı cihazı kullanılarak ve temas açısı (θ) ölçülerek belirlenmiştir. pH değeri, ıslanabilirlik ve bulanıklık özelliklerine ek olarak, çözeltinin reolojik davranışları viskozite, jel point, kayma gerilimi, viskoz ve elastik modül CVO 100 Dijital Reometre (Bohlin Instrument) ile belirlenmiştir.

2.2. İnce Film Üretimi (Thin Film Production)

Kaplama öncesinde alt tabakanın uygun şekilde temizlenmesi ve hazırlanması, üretilen filmlerin uygunluğu için kritik öneme sahiptir. Burada uygulanan ara katman hazırlama gerekliliklerine uyulmaması, yapışma kaybına ve dolayısıyla filmin dayanıklılık ve performans seviyesinin düşmesine neden olabilir [19]. Bu nedenlerden dolayı, kaplama işleminden önce, 10 mm x 10 mm x 5 mm boyutlarındaki cam altlıkları standart bir ultrasonik temizleyici kullanılarak asetonda durulanmıştır. Bu çalışmada, aseton, en yaygın organik reaksiyonlardan kaynaklanan yan ürünleri ve yağları kolayca çözerek çok temiz yüzeyler elde edilmesini sağladığından, kimyasal çalışmalardan sonra cam altlıkları durulanması için iyi bir seçimdir [20].

Biriktirme işleminde, ZnO ince filmleri kaplamak için sol-jel daldırma yöntemi kullanılmıştır. Laboratuvarında, jelleşmeyi önlemek için şeffaf çözeltilerin sıcaklığı oda sıcaklığında tutulmuştur. Çözeltiler oda sıcaklığında daldırma kaplama kullanılarak cam altlıklar üzerine biriktirilmiştir. Kullanılan sol-jel daldırma kaplama işlemi, alt tabakanın hidrolize edilebilir metal bileşikleri (veya kolayca oluşan partiküller) içeren bir çözeltiye daldırılmasını ve sabit bir hızda atmosfere çekilerek ıslak bir sıvı filmin biriktirilmesini içeren basit, düşük maliyetli, güvenilir ve tekrarlanabilir bir yöntemdir [21].

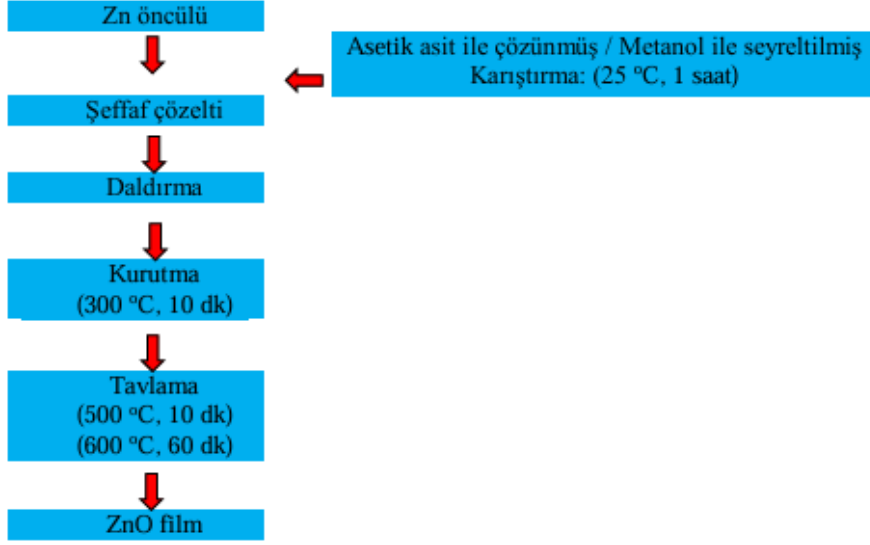
Isıl işlem, mikro yapıdaki difüzyon hızını ve soğuma hızını ayarlayarak malzemelerin özelliklerinin değiştirilmesini sağlar. Biriktirilen jel filmler 300°C'de 10 dk. boyunca kurutulmuş ve ardından aşağıdaki ısıtma hızında ısıl işleme tabi tutulmuştur:

Havada 10 dk. boyunca 500°C'de 5°C/dk. ve ardından fırında soğumaya bırakılmıştır. Bu prosedür her bir numune için altı döngü boyunca tekrarlanmıştır. Her bir kaplanmış numunenin kurutma ve ısıl işlem süreçleri tamamlandıktan sonra, Şekil 1'de gösterildiği gibi polikristalin ince filmler haline getirmek için 600°C'de 5°C/dk. ısıtma hızında 60 dk. boyunca havada tavllanmış ve fırında soğumaya bırakılmıştır.

2.3. Karakterizasyon (Characterization)

Havada 150°C'de 30 dk. kurutulan Zn bazlı tozun termal davranışı, çözelti buharlaşması, ayrışması ve faz oluşumunu elde etmek ve kurutma, ısıl işlem ve tavlama işlemleri için optimum ısıl işlem rejimini elde etmek amacıyla eş zamanlı DTA-TG cihazı (DTG-60H/Shimadzu) kullanılarak oksijen atmosferi altında 10°C/dk. ısıtma hızında değerlendirilmiştir. Kserojelin DTA -TGA ölçümünden önce yaklaşık 20 mg olarak tartılmış ve daha sonra bir krozye konulmuştur. Bu deneyde referans malzeme olarak 60 µm'lük Al₂O₃ tozu kullanılmıştır.

İnce filmlerin yapısal olarak geliştirilmesi, CuK_α radyasyonu (dalga boyu, λ=0,15418 nm) kullanılarak kaydedilen Rigaku difraktometre ile ince film eklentili XRD ile incelenmiştir. Niteliksel analiz için



Şekil 1. Sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak ZnO ince film üretimi için akış şeması
(Flow chart for ZnO thin film production using sol-gel dipping method)

XRD desenleri $0^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ aralığında $2^\circ/\text{dk}$ hızında kaydedilmiştir. Yapısal parametreler Maud (2.71version) programları kullanılarak Rietveld arıtımından elde edilmiştir. XRD spektrumları amorf, polikristalin veya tek kristal durumu, kristalografik yönelim, kafes parametreleri ve ortalama kristal boyutu hakkında bilgi verir. Bileşimi bilinen bir malzemede tercihli yönelimi (oryantasyon) karakterize etmenin en yaygın yolu, tercihli yönelime sahip malzemenin kırınım yoğunluklarını cihazda depolanan veri kartlarındaki yoğunluklarla karşılaştırmaktır. Tekstür katsayısı (TC) için aşağıda verilen Eş. 1, tercih edilen yönelimleri tespit etmek için kullanılır:

$$TC = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{(1/N) \left(\sum N I_{(hkl)} / I_{0(hkl)} \right)} \quad (1)$$

Eş. 1'de $I_0(h)$ (hkl) düzleminin standart yoğunluğunu ve $I(h)$ aynı düzlemin gözlenen yoğunluğunu ifade eder. Tercihli bir yönelim için TC değeri birden büyük olmalıdır [22]. Hekzagonal kristal yapının a ve c kafes parametreleri ile gezegenler arası mesafe d arasındaki ilişki [22, 23] ortalama kristal boyutu Scherrer formülü kullanılarak belirlenebilir. Ortalama kristal boyutu aşağıdaki gibi ifade edilir [23, 24]:

$$D = 0,94\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

Burada D ortalama kristal boyutu, β ise ilgili kristal yönü için radyan cinsinden yarı tepe genişliğidir (FWHM), Bragg açısı ve kullanılan X-ışınının dalga boyudur. Bir malzemede parçacıkların boyutu ne kadar küçükse, XRD spektrumundaki pikler o kadar geniş olur. Aynı zamanda kristaldeki kristal boyutu değeri kullanılarak dislokasyon yoğunluğu hesaplanabilir. Defekt yoğunluğu (δ) malzemenin kristalizasyonu hakkında bilgi verir. Bu değer küçük olması malzemenin kristalizasyonunun iyi olduğunun göstergelerinden biridir.

Kristalleşme kalitesi kusur yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Aşağıda verilen Eş. (3)'e göre, küçük bir kusur yoğunluğu büyük bir kristal boyutu gerektirir. Büyük kristal boyutuna sahip bir kristal için yarı tepe genişliğinin dar olduğu yorumu yapılabilir. Bu, kristalleşmenin iyi olduğunun kanıtıdır [22];

$$\delta = 1 / D^2 \quad (3)$$

SEM, odaklanmış bir elektron demeti ile yüzeyi tarayarak bir numunenin görüntülerini üreten bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşime girerek numunenin yüzey topografisi ve bileşimi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir [25]. ZnO filmlerinin yüzey topografileri, 20 kV hızlandırma voltajı ekipmanında, 8-10 kV hızlandırma voltajında çalışan SEM (PGT Princeton Gamma-Tech 540) kullanılarak incelenmiştir.

AFM, optik kırınım sınırından 1000 kat daha iyi olan nanometre kesirleri mertebesinde çözünürlük gösteren bir tür taramalı prob mikroskobudur (SPM) [26]. Cam alt tabaka üzerindeki ZnO yarı iletken ince filmlerin yüzey topografileri ve pürüzlülükleri Nanopics 1000 (NPX 100) model AFM ile karakterize edilmiştir. Örnekler için olukların derinliği, genişliği ve açısı AFM kullanılarak ölçülmüştür.

ZnO filmlerin yapışma kuvveti, standart bir off-line Zeiss metalografik mikroskop ile donatılmış Shimadzu Taramalı Çizik Test Cihazı SST-W101 kullanılarak ölçülmüştür. Bu teknikte, uç yarıçapı (R) $15 \mu\text{m}$ olan bir Rockwell C elmas üzerindeki yük, elmas kaplama yüzeyi boyunca çekilirken $1 \mu\text{m/s}$ yükleme hızında ve $2 \mu\text{m/s}$ çizik hızında $0 \text{ mN'den } 98 \text{ mN'ye}$ doğrusal olarak artırılmıştır. Test sıcaklığı ve nem oranı sırasıyla $20,3^\circ\text{C}$ ve $\%50$ 'dir. Çizik, optik mikroskop ile incelenmiş ve kaplamanın alt tabakadan ayrıldığı kritik kuvvet (W_c) değeri belirlenmiştir. Metal alt tabakanın mikro sertlik değeri, Metal için Standart Sertlik Dönüşüm Tabloları [27] kullanılarak Vickers mikro sertliğinden Brinell Sertliğine (H) dönüştürüldükten sonra, kaplamaların yapışma mukavemeti (F) Eş. (4) [28] kullanılarak MPA birimi olarak hesaplanmıştır;

$$F = \frac{H}{\left[(\pi R^2 H - W_c) / W_c \right]^{1/2}} \quad (4)$$

Burada H , cam alt tabakanın kg/mm^2 cinsinden Brinell sertlik değeri (1550 kg/mm^2) ve R , μm cinsinden prob ucunun yarıçapıdır. Ek olarak, ZnO filmlerinin yapışmasını Eş. 1 kullanarak değerlendirmek mümkündür. Kaplamaya uygulanan test kuvveti arttıkça filmde

soyulma meydana gelir. Bu sırada cam alt tabaka üzerindeki soyulmuş film parçaları, kartuş çıkış sinyalinde yüksek frekanslı bir gürültüye neden olur. Bu gürültünün tespit edilmesi, kritik bir kuvvetin belirlenmesini mümkün kılar. Normalde, bu kritik kuvvet kaplamanın yapışma değeri olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, alt tabakanın sertliğinin bilinmesi durumunda, Eş. 4 yapışma gücünü gösterebilir. Bunun sonucunda, bu ölçümden test kuvveti - kartuş çıkışı grafiği elde edilir. Kartuş çıkışı (%), test sırasında yüklemenin bir fonksiyonu olarak prob ucunun girinti yüzdesini temsil eder. Bu yüzde, kaplamanın alt tabakaya yapışma direncinden dolayı kalem tarafından uygulanan yük arttıkça artar [28]. Bu deneylerde, sol-jel tekniği ile hazırlanan filmlerin başarısızlık davranışı SEM ve scratch test cihazının bir kombinasyonu ile incelenmiştir.

Üretilen filmlerin optik ve elektriksel özellikleri refraktometre ve spektrofotometre cihazları kullanılarak değerlendirilmiştir. İnce filmlerin kırılma indisleri VIS bölgesinde seçilen dalga boylarında oda sıcaklığında yüksek hassasiyetli bir Abbe refraktometresi ile ölçülmüştür. Kırılma indisleri, V-530 JASCO UV/VIS spektrofotometre kullanılarak film kalınlığı ve optik bant aralığı değerlerini belirlemek için kullanılmıştır. Cam yüzeyler üzerindeki ZnO filmlerinin optik bant aralığı ile ilgili olarak, dolaylı izin verilen geçişlerle karakterize edilen cam gibi amorf bir malzemede, soğurma katsayısının Eş. 5'teki Tauc Bağıntısına göre fotonun enerjisiyle değiştiği iyi bilinmektedir [29];

$$\sqrt{\alpha h \nu} = B(h \nu - E_{opt}) \quad (5)$$

Burada ν gelen fotonların frekansı, E optik boşluk, h Planck sabiti ve B bir sabittir. $(\alpha h \nu)^{1/2}$ 'nin $h \nu$ enerjisinin bir fonksiyonu olarak değişimi, bant aralığının yakınında doğrusal bir davranış gösterir. Enerji bant aralığının değeri, enerji eksenini düz çizginin kesimi ile verilir. Bunlara ek olarak, cam alt tabaka üzerindeki ZnO ince filmlerin geçirgenlik ve absorpsiyon özellikleri, referans ışında boş bir alt tabaka parçası bulunan V-530 JASCO UV/VIS spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

Filmlerin CO₂ gazını algılamak için gaz hassasiyeti, gaz hassasiyeti ölçüm sistemine uyarlanmış Alpha-N yüksek çözünürlüklü dielektrik analizörü kullanılarak ölçülmüştür. Film sensörleri bir numune tutucuya sabitlenmiştir. Sensör karakteristikleri, gaz varlığında ve oda sıcaklığında havada direnç ölçülerek kaydedilmiştir. Gaz hassasiyeti değerleri, kapalı hazneye CO₂ gazı kullanılarak ve numunenin havadaki (R_a) ve CO₂ gazı varlığındaki (R_g) özdirenci ölçülerek belirlenmiştir. Sol-jel kaplı ZnO yarı iletken filmlerin gaz duyarlılık değerleri 1.00 AC gerilimde 10⁻¹ Hz ile 10⁷ Hz aralığındaki frekanslara bağlı olarak belirlenmiştir. ZnO filmlerinin hava ve CO₂ gazlarındaki direnci elde edildikten sonra gaz tepkisi (S) Eş. 6 ile hesaplanmıştır [16]:

$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} * 100 \quad (6)$$

Burada, R_a numunenin havadaki özdirenci ve R_g numunenin CO₂ gaz ortamındaki özdirencidir. Cam alt tabaka üzerinde üretilen ZnO filmleri kullanılarak havacılık ve uzay uygulamaları için gaz sensörleri geliştirilerek gerekli gereksinimler belirlenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Çözelti Özellikleri (Solution Characteristics)

ZnO filmlerinin üretiminde kullanılan şeffaf çözeltiler, kimyasal öncül, çözücü ve şelatlama maddesinden üretilir. İnorganik sollar ve jellere çeşitli yöntemlerle elde edilebilse de, genellikle sıvı bir ortamda

çözünmüş kimyasal reaktanlardan doğrudan sentezlenirler. Nihai inorganik sol ve jelde bulunan M kationu içeren kimyasal reaktanlara kimyasal öncül denir, örneğin bu çalışmada çinko asetat dihidrit ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$). Kimyasal dönüşümleri karmaşıktır ve açık yapıların oluşumundan sorumlu reaksiyonlar ile viskozitenin artmasıyla yoğun katıya yol açan reaksiyonlar arasında moleküler düzeyde bir rekabet içerir. Organik çözücü Alkoksit öncüllerinin metanol (CH_3OH) ile reaksiyonunun kontrolüne ve dolayısıyla sol-jel ürünlerinin yapısının daha esnek bir şekilde yönlendirilmesine izin verdikleri için sol-jel işlemede sıklıkla kullanılırlar. Deneylerde kullandığımız metanol gibi polar sulu olmayan çözücüler, hem kalıcı dipol momenti (μ) hem de bağıl dielektrik sabiti (ϵ_r) ile karakterize edilen bir moleküler yapıya sahiptir. ϵ_r sadece μ 'ye değil, aynı zamanda molekülün polarize edilebilirliğine (α) da bağlıdır. Bağıntı $\mu^* = aE$ şeklindedir, burada μ^* = molekül bir E elektrik alanına maruz kaldığında indüklenen dipol momentidir. Yüksek bir bağıl dielektrik sabiti ($\epsilon_r > 40$) genellikle kalıcı bir dipol momentinin varlığından kaynaklanır. Bu tür moleküller iyi iyonlaştırıcı özelliklere sahiptir ve bu nedenle diğer polar çözünenleri çözebilir. Çözücünün bağıl dielektrik sabiti düşük olduğunda ($\epsilon_r < 20$), zayıf bir iyonlaştırma özelliğine sahiptir ve yalnızca daha az polar çözüneni çözebilir. Metanol $\epsilon_r = 20$ ve $\mu = 1,70$ olduğundan, çinko asetat dihidrit tozunu çözücü iyi bir iyonlaştırma özelliğine sahiptir. Kullanılan şelatlama ligandı, glasiyal asetik asit (CH_3COOH) de bidentat olduğu için önemli bir etkiye sahiptir ve bu nedenle bir metal atomuna O^{2-} ve OH^- ile bağlanabilir [30, 31].

Bulanıklık, saf su gibi çok temiz bir sıvının göreceli berraklığının bir ölçüsüdür. Bu çalışmada sıvı, üretilen çözeltilerdir. Çözeltinin optik bir özelliğidir ve çözelti örneğinden bir ışık geçtiğinde çözeltideki materyal tarafından saçılan ışık miktarının bir ölçümüdür. Saçılan ışığın yoğunluğu ne kadar yüksekse bulanıklık da o kadar yüksektir [32, 33]. Bulanıklık testleri ile çözeltilerdeki çinko asetat dihidrit ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) öncülünün çok iyi çözünüp çözünmediği kaplama işlemi öncesi ntu değerlerinden anlaşılacaktır. Daha önce de belirtildiği gibi ölçüm aralığı 0 ntu ile 1000 ntu arasındadır. Bulanıklık değeri 0 ntu'ya yaklaştıkça toz bazlı prekürsörlerin tamamen çözündüğü, 1000 ntu'ya yaklaştıkça çözünmediği ve bazı toz partiküllerinin çözelti içinde asılı kaldığı şeklinde yorumlanmaktadır. Homojen, sürekli ve ince film üretimi, 0 ntu bulanıklık değeri veya 0 ile 50 ntu arasında 0 ntu'ya yakın değerlerle doğrudan ilişkilidir ve bu da berrak öncülün çözücü içinde tamamen çözündüğünü gösterir. Buna göre, bu değerler ile tam stokiyometrik ZnO yapısının sentezinin daha ileri karakterizasyon işlemleri olmaksızın gerçekleştirileceği anlaşılmaktadır. Bu nedenle, iyi bir şeffaf çözelti elde etmek için anahtar faktör, çinko asetat dihidrit içeren toz bazlı öncülün çözünürlüğüdür. Bu deneyde, çözeltinin bulanıklık değeri Tablo 1'de gösterildiği gibi 33,4 ntu olarak ölçülmüştür. Bu değer 0 ntu'ya yaklaşırsa da, yine de çok küçük çözünmeyen öncül parçacıkların bulunma ihtimali olabilir. Bu durumda tekli oksit üretimi gerçekleştirilmediğinden ikili oksitin stokiyometrik yapısının bozulmayacağı değerlendirilmiştir. Ancak yine de makul olan bulanıklık değerine göre toz bazlı öncüllerin çözeltilerde çözündüğüne işaret edilebilir. Ayrıca, bu değer daha sonraki işlemler için önemli bir ipucu sunmaktadır. Tamamen çözünmemiş çözeltilerden hazırlanan filmlerin homojen, sürekli ve ince olmaması dikkat çekicidir.

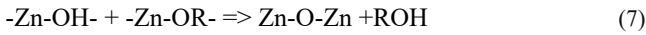
Sol-jel öncülü ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) hem çözücü (CH_3OH) hem de şelatlama maddesi (CH_3COOH) ile kimyasal reaksiyonlara girer. Burada, kısmi yük modeli bu reaksiyonları tahmin etmek için kullanılan en etkili modellerden biridir. Asidik veya bazik bir çözelti için pH $\neq 7$ 'dir ve $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'dan gelen su molekülleri pozitif veya negatif bir kısmi yük taşır. Bu kısmi yük, sanki tüm H_2O molekülleri arasında eşit olarak paylaşılıyormuş gibi, H^+ ve OH^-

yüklerinin ortalamasıdır. Burada film yapısını etkileyen bir başka parametre de çözeltilerin asitliğidir. Çözeltinin pH değeri 4,28 olarak bulunmuştur ve bu değer Tablo 1'de verildiği gibi asitlik için 1 ile 6 aralığındadır. Genel olarak bu değer zayıf asitlik özelliklerini gösterir. Çözeltinin pH değeri, jelleşme süreci sırasında jelin polimerik üç boyutlu yapısının oluşumunu etkileyen önemli bir faktör olduğundan, çözeltiler hazırlanırken dikkate alınmalıdır. Asidik koşullarda dallanmış yapı rastgele oluşurken, bazik karakter gösteren çözeltilerden ayrık kümeler oluşur [34]. Öte yandan şeffaf çözeltilerin belirlenmesinde pH değeri önemli bir konudur. Ayrıca çözeltilerin asidik bir karakter sergilediği ve bunun da çözeltilerdeki hidroliz, yoğunlaşma ve kompleksleşme reaksiyonlarını etkilediği açıktır. Sol-jel işleme, alkoksit ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) çözücü ve şelatlama maddesinin karıştırılmasıyla ZnO gibi oksitlerin sentezlenmesi için inanılmaz bir olanak sunmaktadır [30]. Bu nedenle, ince film üretimine başlamadan önce çözeltinin asidik veya bazik karakteri kontrol edilmelidir.

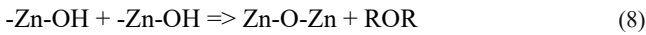
Tablo 1. Zn bazlı çözeltinin özellikleri
(Characteristics of Zn-based solution)

Parametreler	Çözelti değerleri
Bulanıklık (ntu)	33,90
pH	4,28
Temas açısı (°)	18,01
Viskozite (mPa, s)	1,21
Kayma gerilimi (Pa)	0,364
Viskoz modül (Pa)	0,199
Elastiklik modülü (Pa)	1,88

Hidroliz, çözünmüş bir M kationunun deprotonasyonu ile ifade edilebilir ve hidroliz işlemi sırasında ilk çözünme kabuğundaki M'yi çevreleyen su moleküllerinden biri veya daha fazlası tarafından bir protonun kaybedilmesinden oluşur. Sonuç olarak, metale bağlı olan aqua ligand molekülü H_2O ya sadece bir proton ayrılırsa hidrokso ligand OH^- ye ya da iki proton ayrılırsa okso ligand O^{2-} ye dönüşür. Çinko asetat-2 hidratın ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) metanolde çözülmesi bir çalışmaya göre, çinko asetatın metanol çözücüsündeki reaksiyonu sırasında bir ara ürün olarak önerilen çinko mono asetat adı verilen bir kompleks formu meydana gelmektedir. Bu nedenle, Zn yoğun bir şekilde yoğunlaşmaya uğrar ve $Zn(OH)_2$ formülüne sahip hidroksitler şeklinde çöker. Hidrolizden sonra, iki metal atomundan oluşan bir polinükleer kompleks oluşturmak için yoğunlaşma reaksiyonu meydana gelir. Sulu çözeltilerde yoğunlaşma, ya bir olasyon ya da bir oksolasyon reaksiyonunun sonucudur. Her iki durumda da, mevcut oksijen bazen reaksiyonu, kontrol etmek için argonun nötr atmosferinde çalışmanın gerekli olduğu bir noktaya kadar hızlandırdığı için çok dikkatli olunmalıdır. İlk durumda, Reaksiyon 7'ye göre H'nin bir OR ligandına aktarılması (olasyon işlemi);



İkinci durumda, Reaksiyon 4'e göre H'nin bir OH grubuna aktarılması, kondenzasyon oksolasyon olarak adlandırılır:



Hidroliz ve yoğunlaşmanın her ikisi de devam eder ve böylece yavaş yavaş sonunda genellikle katı bir faz oluşturan üç boyutlu bir ağ oluşturur. Her iki reaksiyonun hızı sıcaklıkla birlikte arttığından bu süreç ısıyla hızlanır. Hidroliz ve yoğunlaşma kinetiği ve dolayısıyla genel reaksiyon ve oluşan polimerlerin türü pH'a bağlı olduğundan, farklı yapılara sahip çok çeşitli malzemeler elde edilebilir. Bunlar arasında doğrusal polimerlerin yanı sıra yoğun koloidal partiküller ve az ya da çok zayıf bağlanmış çapraz bağlı polimer kümeleri içeren daha küçük

partiküller de bulunmaktadır [31]. Hazırlanan çözeltinin ıslanabilirlik (ıslatma) özelliklerini belirlemek için temas açısı ölçülmüştür. Çözeltinin ıslanabilirlik özellikleri, sol-jel tekniğindeki sonraki işlemler için önemli bir ipucu verir. ıslanabilirlik ile ilgili ayrıntılı bir açıklama literatürde [34-36] gösterildiği gibi, cam alt tabaka üzerine yayılan sıvı çözeltinin özellikleri film kalitesi sunar. $25^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, sıvı çözelti jelden buharlaşırken, bir jel ağı oluşur ve bunu bir katı-buhar ara yüzü izler. Havada 10 dk. boyunca $300^\circ C$ 'de kurutma işlemi sırasında, bu gerilmeler kalın filmlerde çatlaklara neden olur. Eğer $\theta=0$ ise, sıvının yayılan bir sıvı olduğu söylenir ve katı bir sıvı film ile kaplanır. Bu durumda, alt tabaka üzerindeki çok ince jeller nedeniyle çatlaksız filmler üretilir. Bununla birlikte, $\theta>0$ ise, özellikle 120° 'ye kadar kabul edilebilir, çözelti sıvısı alt tabaka üzerinde yayılmaz. Bu durumda, alt tabaka yüzeyinde kalın jel filmleri oluşur ve böylece çatlama meydana gelir. Deneylede, temas açılarını için çözeltilerinin temas açılarını $18,01^\circ$ olarak bulunmuştur (bkz. Tablo 1). Çözeltilerin temas açıları 0° 'ye yaklaştığından, sürekli, homojen filmlerin üretilmesi açısından önemli olmaktadır.

Jelleşme, Van der Waals kuvvetlerinin etkisi altında veya kovalent veya kovalent olmayan bağların oluşumu yoluyla bir sıvı içinde parçacıkların veya moleküllerin toplanması gerçekleştiğinde meydana gelir. Bu süreç reolojik ölçüm teknikleri kullanılarak araştırılabilir [37]. Bu değerlendirme son derece önemlidir, çünkü filmin mikroyapısı ve dolayısıyla optik özellikleri sürecin bu kısmında elde edilir. Tablo 1, hazırlanan çözelti için viskozite, kayma gerilimi, viskoz ve elastik modül gibi reolojik özellikleri göstermektedir. Elde edilen çözeltinin viskozitesi, kayma gerilimi, viskoz ve elastik modülü hazırlandıktan sonra sırasıyla 1,21 mPa.s, 0,364 Pa, 0,199 Pa ve 1,88 Pa olarak bulunmuştur. Reolojik özellikler, özellikle sol-jel daldırma tekniği kullanılarak katı ince filmlerin oluşturulması sırasında kalite kontrol ve geliştirme için önemlidir. Hem üretim geçişinde hem de kaplanmış filmlerin özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. Özellikle, öncül çözeltilerin reolojik özellikleri sol-jel kaplamalı filmlerin kalınlığını doğrudan etkiler ve daha yüksek viskoziteler daha yüksek film kalınlığı ile sonuçlanır [38].

3.2. Termal Analiz (Thermal Analysis)

Sinterleme sırasında meydana gelen farklı yığın dönüşümlerinin bilinmesi, belirli film özelliklerinin yorumlanmasına yardımcı olabilir. Bununla birlikte, DTA-TG sonuçlarının doğrudan bir film durumuna ekstrapole edilmemesi gerektiği unutulmamalıdır, çünkü bunlar kserojel tozlar üzerinde ve yavaş bir ısıtma hızında kaydedilmiştir, oysa bu çalışmada hazırlanan film, R.B.H. Tahar'ın bir araştırmasında belirtildiği gibi belirli bir sıcaklıkta ısıtılmıştır [39]. Havada 1 saat boyunca $150^\circ C$ 'de kurutulan Zn bazlı tozların termal davranışı Şekil 2'de gösterilmiştir. DTA eğrisi, endotermik ve ekzotermik reaksiyonların $25^\circ C$ ile $600^\circ C$ arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Bunun nedeni jel içindeki fiziksel su ve çözücünün buharlaşması ve alkoksit ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), çözücü (CH_3OH) ve şelatlama maddesinden (CH_3COOH) gelen karbon bazlı maddelerin yanmasıdır. Hazırlanan kserojel çözeltisi kurutulduktan sonra, daha kararlı fazlara dönüşümlerinin gerçekleşebilmesi için genellikle kurutma için olduğundan çok daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılır. Şekil 2a'dan ilk termal olayın $30^\circ C$ ve $90^\circ C$ aralığında çözücü giderimi olduğu anlaşılmaktadır. Bu sıcaklıkta, endotermik reaksiyon çoğunlukla uçucu organik bileşenlerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu çözücüden gelen H'nin $30^\circ C$ ile $90^\circ C$ arasında buharlaştığı ve jel yapısından uzaklaştırıldığı anlaşılmıştır (ayrıntılar için Şekil 2'ye bakınız). İkinci olgu, $150^\circ C$ ile $350^\circ C$ arasındaki sıcaklıklarda öncül, çözücü ve kireç çözücü maddeden gelen OR gruplarının yanmasıdır. Ancak maksimum yanma piki $\sim 290^\circ C$ 'de gözlenmiştir. Son aşama ise $410^\circ C$

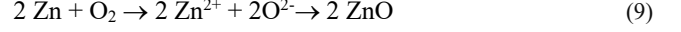
ila 500°C arasında seramik oksitlerin oluşmasıydı. 100°C'den başlayan bir sıcaklık aralığında ara sıcaklık aralığı olarak adlandırılan 1000°C'ye kadar ısı işlemler genellikle kristalin bir geçiş fazı üretir. Bu metastabil fazlar sonunda yüksek sıcaklıklarda kararlı bir termodinamik faza dönüşür [30]. Daha sonra belirtildiği gibi, XRD ölçümünün analizi, 410°C - 500°C geniş ekzotermik pikin ZnO fazının oluşumu ve kristalleşmesi ile ilişkili olduğunu göstermektedir.

Mevcut durumda Zn bazlı toz için gösterilen TG eğrisi, 25°C'den 600°C'ye kadar olan sıcaklıklar için yaklaşık %94,31'lik bir ağırlık kaybı göstermektedir. 410°C -500°C arasındaki ekzotermik reaksiyondan bu yana DTA-TG deneyinden sonra kalan %5,69'luk kalıntı Zn metalinin oksidasyonuna karşılık gelir ve ZnO oluşturur, dolayısıyla sadece ZnO olduğunu rahatlıkla söylenebilir. Bu durum da cam altlıklar üzerine kaplama üretimi için önemli ipuçları vermektedir. Oksidasyondan önce yoğun çözücünün uzaklaştırılması ve yanma pikleri sayesinde yoğun hidrojen ve karbon yapılarının malzemeden uzaklaştırılması ile %5,7'de kalmıştır. Termal analizlere dayanarak ısı işlem sürecinde kurutma için 300°C/10 dk, oksidasyon/kristalizasyon için 500°C/10 dk ve polikristalin ZnO ince filmler haline getirmek için havada 600°C/60 dk ve elektrik fırınında soğumaya bırakılmıştır.

3.3. Faz Analizi (Phase Analysis)

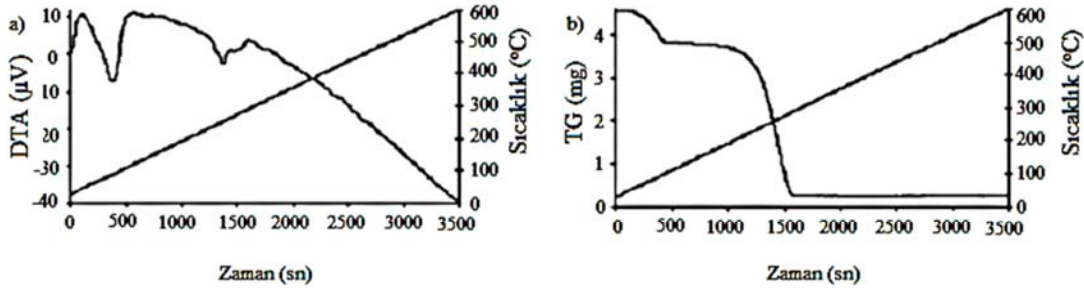
Faz tanımlama ve kristal yapıların bir notu olarak, XRD çalışması cam alt tabaka üzerindeki ZnO kaplamalar için faz özelliklerini incelemeye çalışır. Şekil 3, farklı daldırma sayılarında cam altlık üzerindeki hazır ZnO kaplamaların XRD modellerini göstermektedir. [39]'de gösterildiği gibi, filmler hekzagonal wurtzite kristal yapıya sahip polikristalindir (JCPDS kart nu: 36-1451, ZnO). Tablo 2'de 600°C'de ısı işleme tabi tutulan ZnO filmlerinin Miller indisleri, kırınım açısı, FWHM, düzlemler arası mesafe, kafes sabitleri (a ve c), ortalama kristal boyutları (D), dislokasyon yoğunluğu ve tekstürleme katsayısı (TC) değerleri gösterilmektedir [22]. 002 indisi kullanılarak, düzlemler arası mesafe ve kafes sabitleri (a ve c) hesaplanmıştır. ZnO filmindeki düzlemler arası mesafe ve kafes sabitleri (a ve c) kullanılarak hesaplanmıştır Bu değerlerin kırınım grafiklerindeki

değerlerle ile aynı olduğu bulunmuştur. Hesaplanan düzlemler arası mesafeye bağlı olarak, a ve c örgü sabitleri sırasıyla 2,60801 Å, 3,22986 Å ve 5,21602 Å olarak bulunmuştur. Özellikle a ve c örgü sabitleri açısından, Şekil 3'te gösterildiği gibi hekzagonal wurtzite kristal yapısındaki değerlerle uyumludur. ZnO, Zn^{2+} için 0,074 nm ve O^{2-} için 0,140 nm'lik karşılık gelen yarıçaplarla büyük ölçüde iyonik ($Zn^{2+}-O^{2-}$) bir cisimdir. İyonların çift iyonize olduğu ZnO için reaksiyon şu şekilde temsil edilir:



İyonik kristaller büyük bağlanma enerjisine sahip olduklarından, bunlar genel olarak serttir ve yüksek erime noktası ile kaynama noktaları sergilerler. Normal sıcaklıklarda, iyonik kristaller zayıf elektrik iletkenleridir, ancak iyonların artan hareketliliği nedeniyle iletkenlik sıcaklık artışı ile artar [40].

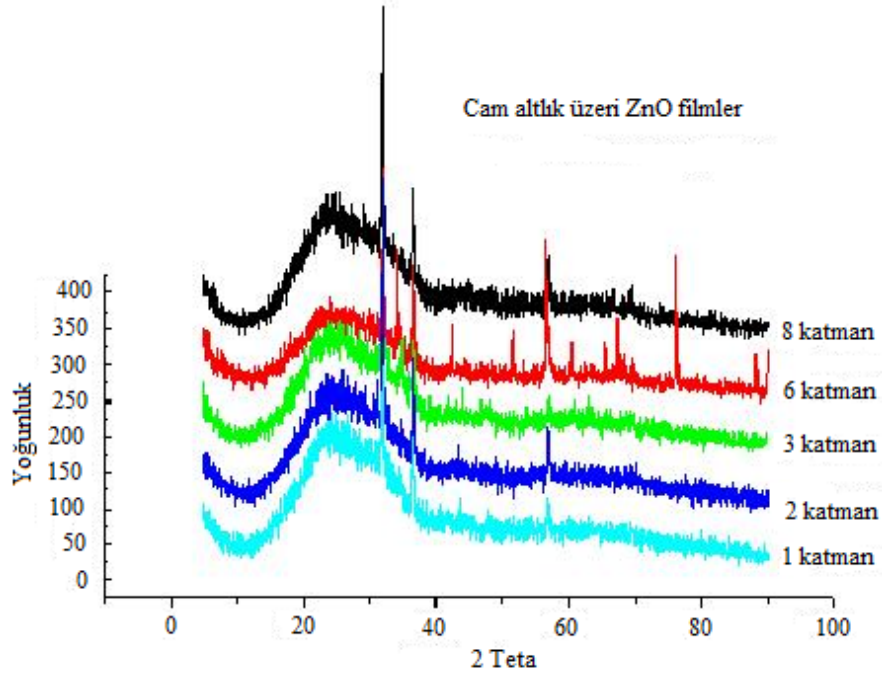
XRD analizinden hiçbir ilave fazın tespit edilmediği kaydedilmiştir. Bununla birlikte, $2\theta=22^\circ$ civarında çok geniş bir pik amorf cam altlıktan kaynaklanmaktadır. Bu amorf geniş pik dışında, XRD ile ZnO/cam numunelerinde cam veya ZnO ile alt tabaka arasındaki etkileşim fazlarının hiçbir izine rastlanmamıştır. En güçlü ve keskin pik, ZnO kristalinin (002) düzlemi tarafından kırınımına karşılık gelen 1 daldırma için $2\theta = 34^\circ$ civarında ortaya çıkar ve ZnO kristallerinin diğer küçük kırınımları daha büyük 2θ derecelerinde meydana gelir. Filmler havada 30 dk boyunca 600°C'de tavlendiğinde (002) düzlemi boyunca tercihli bir yönelimin gözlemlendiği belirtilebilir. Sol-jel daldırma işlemiyle büyütülen ZnO filmleri, hekzagonal ZnO wurtzite yapısının c ekseninde yüksek oranda yönlendirilmiştir. Yoğun (002) piki, diğer piklere kıyasla kırınım desenine hâkimdir. Yoğunluğun yaklaşık üç mertebe olduğuna dikkat edilirse, (002) yansıması için pikten daha düşük büyüklüktedir. (002) düzlemi için $2\theta = 34,35^\circ$ 'de baskın bir kırınım piki, ZnO nano tanelerinin yüksek derecede anizotropik büyümesini gösterir. Pik çok güçlü ve dardır, bu da üretilen ZnO filminin yüksek derecede kristallik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu, c ekseninin alt tabaka düzlemine dik olduğu altgen ZnO wurtzite özellikleriyle de uyumludur [39, 40]. Filmlerin tekstür katsayısı değerleri XRD desenlerinden Eş. (1) kullanılarak



Şekil 2. (a) 150°C'de 1 saat süreyle havada kurutulan Zn bazlı toz kserojellerin DTA ve (b) TG eğrileri
(a) DTA and (b) TG curves of Zn-based powder xerogels which were dried at 150°C for 1 hour in air)

Tablo 2. Miller indisleri. 600°C'de ısı işleme tabi tutulan ZnO filmlerinin Miller indisleri, 2θ açısı, FWHM, düzlemler arası mesafe, örgü sabitleri (a ve c), ortalama kristal boyutları (D), dislokasyon yoğunluğu ve dokulaşma katsayısı (δ) değerleri
(Miller indices, 2θ angle, FWHM, interplanar distance, lattice constants (a and c), average crystal sizes (D), dislocation density and texturing coefficient (δ) values of ZnO films exposed to heat treatment at 600°C)

Filmler	(hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)	TC	a (Å)	c (Å)	D (nm)	δ ($1/nm^3 \times 10^{-4}$)
1. katman	200	34,386	0,250	2,60801	0,43	3,22986	5,21602	21,00	22,67
2. katman	200	34,386	0,260	2,60801	0,39	3,22986	5,21602	20,25	24,38
3. katman	200	34,386	0,277	2,60801	0,65	3,22986	5,21602	19,01	27,67
6. katman	200	34,386	0,288	2,60801	0,73	3,22986	5,21602	18,28	29,92
8. katman	200	34,386	0,301	2,60801	0,60	3,22986	5,21602	17,49	32,69



Şekil 3. Farklı daldırma sayılarında cam alt tabaka üzerindeki ZnO filmlerinin XRD desenleri
(XRD patterns of ZnO films on glass substrate at different number of dipping. The peak with the highest intensity has (002) diffraction plane)

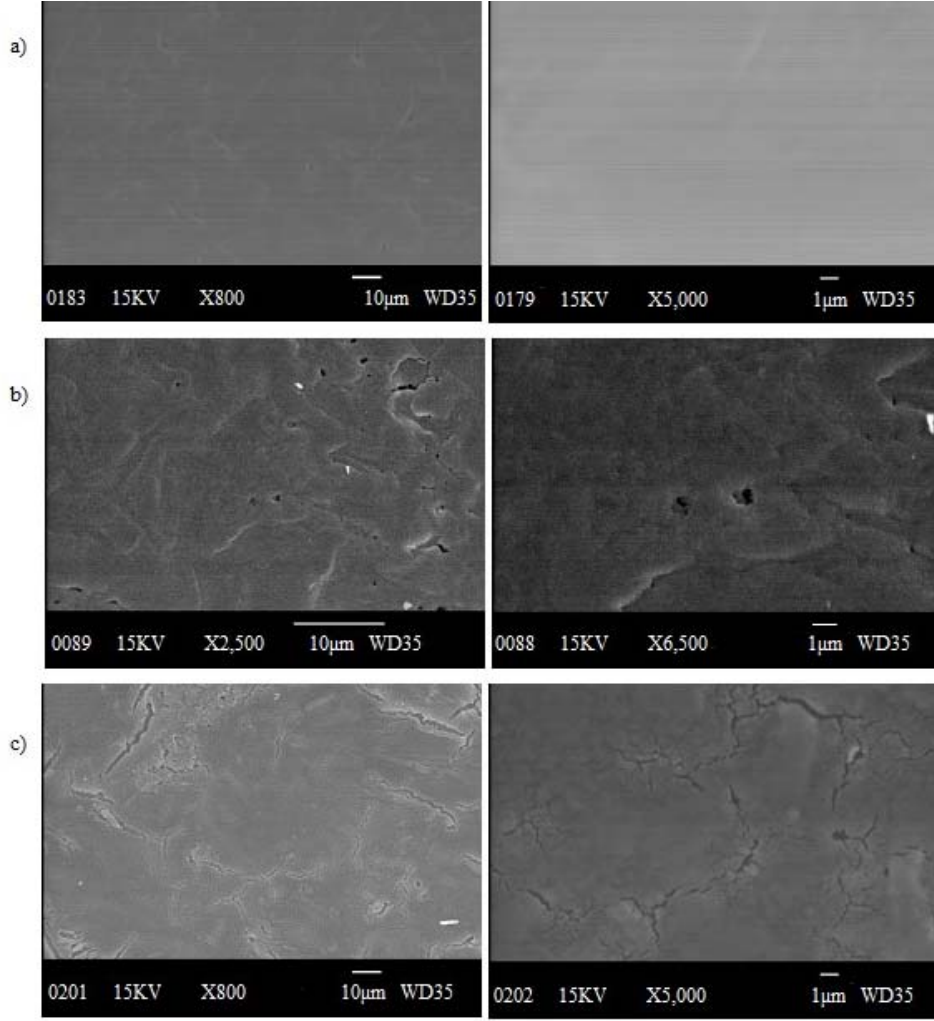
hesaplanmış ve 1, 2, 3, 6 ve 8 katmanlı ZnO filmleri için sırasıyla yaklaşık 0,43, 0,39, 0,65, 0,73 ve 0,60 olarak belirlenmiştir. (002) kırınım düzleminin oluşmasının nedeni, filmlerin yüzey serbest enerjisini en aza indirecek şekilde büyümesidir. Eğer (200) düzleminin $2\theta=34,88^\circ$ 'deki yüzey serbest enerjisi, sırasıyla $2\theta=36,02^\circ$ ve $57,08^\circ$ 'deki diğer (101) ve (110) düzlemlerinden daha düşükse, filmler daha düşük yüzey serbest enerjisine sahip düzlemlerle büyür. ZnO kristali durumunda, (002) düzleminin yüzey enerji yoğunluğu en düşüktür. Film büyüdükçe daha düşük yüzey enerjisine sahip taneler büyüyecektir. Daha sonra büyüme yönelimi, en düşük yüzey enerjisine sahip bir kristalografik yöne doğru gelişir. Bu, filmin (002) dokusunun kolayca oluşabileceği anlamına gelir. Çözelti bazlı filmlerde bu sonuç oldukça ilginçtir çünkü kristalit yöneliminin uygun bir çözücü-şelatlama ligandı kombinasyonu ve sıcaklık, zaman ve özel atmosfer gibi metalik tavlama parametreleri seçilerek basitçe ve kasıtlı olarak uyarlanabileceğini göstermektedir [41, 42]. Şekil 3'ten, piklerin yoğunluğunun artan film kalınlığı ile arttığı ve kristalografik yönelimin daha kalın filmlerde önemli ölçüde değişmediği açıkça görülmektedir. Yani, yüksek yoğunluklu pike sahip ZnO filmi, 8 katmanlı olması nedeniyle en iyi kristalleşmeye sahiptir. Ayrıca, 600°C 'de ısıtılma tabii tutulan tüm 1, 2, 3, 6 ve 8 katmanlı ZnO filmlerinin genel olarak (200) kırınım düzleminde en güçlü ve en dar pike sahip olduğu gözlemlenmiştir. Tüm katmanlardaki güçlü ve keskin pik, sentezlenen ZnO filmlerinin iyi kristalliğini göstermektedir. Bu durumlarda, kristalleşme davranışının iyi olduğu söylenebilir. Ayrıca, hazırlanan numunelerin ortalama kristalit boyutları XRD desenlerinden Eş. (2)'deki Scherer formülü kullanılarak hesaplanmış ve 1, 2, 3, 6 ve 8 katmanlı ZnO filmleri için sırasıyla yaklaşık 21,00 nm, 20,25 nm, 19,01 nm, 18,28 nm ve 17,49 nm olarak bulunmuştur. Ayrıca, hazırlanan filmlerin dislokasyon yoğunluğu XRD desenlerinden Eş. 3 kullanılarak hesaplanmış ve 1, 2, 3, 6 ve 8 katmanlı ZnO filmleri için sırasıyla yaklaşık $22,67 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$, $24,38 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$, $27,67 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$, $29,92 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ ve $32,69 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Cam altlıklar üzerinde üretilen ZnO filmlerinde katman sayısı arttıkça film kalınlığı arttığı için ortalama

kristal boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca film kalınlığının artmasıyla dislokasyon yoğunluğunun da arttığı not edilmiştir. En yüksek yoğunluğa sahip pik (002) kırınım düzlemine sahiptir. ZnO filmi hekzagonal wurtzite kristal yapısına sahiptir.

3.4. Mikroyapı (Microstructure)

Sol-jel türevli ZnO filmlerinin yüzey morfolojileri temel olarak çözelti özelliklerine, sol-jel parametrelerine ve ısıtma rejimlerine bağlıdır. Cam altlıklar üzerinde 600°C 'de üretilen ZnO filmlerinin yüzey morfolojileri SEM mikrografları ile gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, öncül madde miktarı, katman sayısı ve çözücü miktarı gibi çözelti özelliklerinin mikroyapı üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Hazırlanan çözeltideki prekürsör miktarı çözeltinin viskozitesini arttırdığı için kaplama işleminde film kalınlığını arttırmaktadır. Bu durum filmlerin mikroyapısını doğrudan etkilemektedir. Buna bağlı olarak çözeltideki Zn öncülünün çözücü tarafından çözünmesi, Zn miktarındaki değişim kalitesini doğrudan etkilemektedir. Çözeltideki Zn konsantrasyonunun yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi Şekil 4'te açıkça görülmektedir. Buradaki ZnO filmler, farklı Zn konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden iki kez daldırılarak üretilen 2 katmanlı filmlerdir. SEM fotoğrafları üç film yüzeyi arasındaki morfoloji farkını göstermektedir. Genel olarak, 0,5 g Zn konsantrasyonlu çözeltilerden hazırlanan filmler çatlaksız, iğne deliği boşluğu (pinhole) içermeyen ve sürekli bir yüzeye sahiptir (Şekil 4a). Mikro gözenekler ZnO filminin yüzeyine dağılmış durumdadır (Şekil 4b). Şekil 4c'de gösterildiği gibi, 0,7 g Zn öncülü kullanılarak hazırlanan çözeltilerden cam altlık üzerinde üretilen ZnO filmleri, daha viskoz çözelti nedeniyle daha kalın kaplamalar oluşturmuştur. Bu nedenle diğerlerine kıyasla mikro çatlaklar oluşmuştur (Şekil 4a ve Şekil 4b). Bu durum kurutma sürecindeki ozmotik büzülme mekanizmasına bağlanabilir [12]. İlgili bir çalışmada bildirildiği gibi [5], filmlerde gözeneklilik arzu edilir çünkü gaz sensörleri esasen



Şekil 4. ZnO filmlerinin Zn asetat içeriğine bağlı yüzey morfolojileri (a) 2 katman, 0,5 g Zn asetat, (b) 2 katman, 0,6 g Zn asetat ve (c) 2 katman, 0,7 g Zn asetat
(Surface morphologies of the ZnO films depending on Zn acetate content (a) 2 layers, Zn acetate of 0,5 g, (b) 2 layers, Zn acetate of 0,6 g and (c) 2 layers, Zn acetate of 0,7 g)

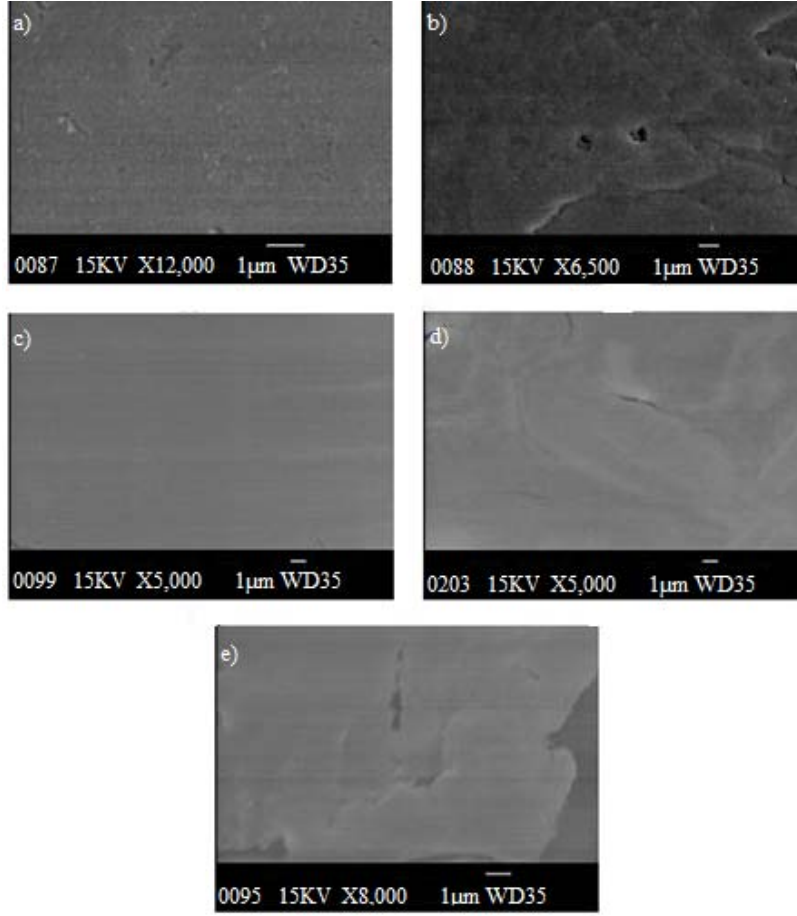
belirli gazları içeren atmosferlere maruz kaldıklarında dirençleri değişen ince gözenekli materyalden oluşan disklerdir.

Film kalınlığının mikroyapı üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla, ZnO filmlerinin tabaka kalınlığı daldırma sayısına bağlı olarak incelenmiştir. Bununla birlikte 0,5 g Zn prekürsör çözeltisinden hazırlanan ZnO filmleri daha iyi olmasına rağmen mikro ve nano gözenekli yapılar oluşturma isteği ve gaz sensörlerinde kullanılma potansiyeli nedeniyle 0,6 g Zn prekürsör içeren çözeltilerden hazırlanan ve cam altlıklar üzerine kaplanan ZnO'nun mikroyapıları da katman sayısına bağlı olarak araştırılmıştır. Buna göre 0,6 g Zn konsantrasyonlu çözeltilerden hazırlanan ZnO filmlerinin yüzey morfolojileri Şekil 5'te gösterilmiştir.

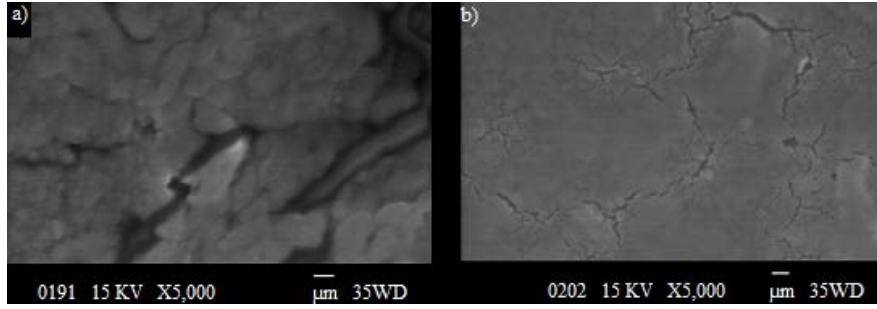
Daldırma sayısına bağlı olarak artan kalınlığın etkileri sunulmuştur. Bu duruma bağlı olarak, artan film kalınlığı ve film kalınlığına karşılık gelen katman sayısı arttıkça filmlerdeki çatlakların arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca mikroyapıda mikro ve nanoporoziteler gözlenmiştir. İlgili çalışmalarda [43, 44] sol-jel ince filmler hakkında gösterdiği gibi, ZnO filminin kalınlığındaki artışa bağlı olarak atomik boşluk, dislokasyon ve iğne deliği gibi yapısal kusurlar artmaktadır.

Bununla birlikte, artık gerilimler filmin yapısına katkıda bulunur. Bu nedenlerle, yapıdaki bozulma neticesinde başlangıçta mikro çatlaklar meydana gelir. Bunu takiben çatlak yayılımı meydana gelir ve başarısızlık oluşur. Bu sorunu önlemek için çözeltileri seyreltmek iyi bir yaklaşımdır. Bu problemten kaçınmak için çözeltileri metanol çözücüsü ile seyreltmek iyi bir yaklaşımdır. Metanol, çözeltilerin ıslatma özelliğini azaltır ve kalın olmayan çok ince filmler üretilir. Bu açıdan bakıldığında, 0,7 g Zn asetat kullanılarak hazırlanan çözeltideki metanol konsantrasyonunun etkisi, metanol seyreltme koşullarını değiştirdiği için çatlaksız film üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Metanol konsantrasyonunun artırılması ve Zn asetat miktarının azaltılmasıyla çatlaksız ve daha az çatlaklı filmler üretilmiştir. Şekil 6, 0,7 g Zn asetat içeren bir çözeltilerden hazırlanan ZnO filmlerinde metanolün büyüme morfolojisi üzerindeki etkisini göstermektedir.

Daldırma sayısı ve dolayısıyla katman sayısı 2 olan ZnO filmlerinde 10 g ve 12 g metanol konsantrasyonları alınmıştır. 12 g metanol konsantrasyonu kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin yüzey özelliklerinin 10 g metanol kullanılarak üretilenlere göre daha iyi olduğu söylenebilir. Çatlak miktarının azaldığı yorumu yapılabilir.



Şekil 5. Artan kalınlığın ZnO yüzey morfolojileri üzerindeki etkisi (a) 1 dip, (b) 2 dip, (c) 3 dip, (d) 5 dip ve (e) 7 dip. Filmler 0,6 g Zn içeren çözeltiden hazırlanmıştır
(Effect on ZnO surface morphologies of the increasing thickness (a) 1 dip, (b) 2 dip, (c) 3 dip, (d) 5 dip, and (e) 7 dip. The films were prepared from the solution with 0,6 g of Zn)



Şekil 6. 0,7 g Zn asetat içeren çözeltiden hazırlanan ZnO filmlerinde metanolün büyüme morfolojisi üzerindeki etkisi. Katman sayısı 2'dir. Metanol konsantrasyonları (a) 12 g ve (b) 10 g'dır.
(The effect on growth morphology of methanol in ZnO films prepared from the solution which contains Zn acetate of 0,7 g. The number of layer is 2. Methanol concentrations are (a) 12 g and (b) 10 g.)

Metanolün daha düşük konsantrasyonda çatlaksız veya daha az çatlaklı filmler üretmedeki etkisi, metanolün viskozitesinden kaynaklanmaktadır. Metanol miktarının artırılması çözeltinin viskozitesinde bir azalmaya neden olarak kaplama kalınlığında bir düşüşe yol açar. Bu durumda film kalitesi artar ve kaplamadaki yapısal kusurlar azalır. Dolayısıyla kaplamadaki çatlak sayısı azalır. Film kalitesini etkileyen parametre, daha önce açıklandığı gibi, Zn öncül konsantrasyonu ile film kalınlığı arasındaki ilişkidir.

Çözeltilerdeki Zn prekürsör miktarının artması çözeltinin viskozitesinde bir artışa ve ardından film kalınlığında bir artışa neden olur. Film kalınlığı arttıkça filmlerdeki çatlak sayısı da artar.

3.5. Yüzey Özellikleri (Surface Characteristics)

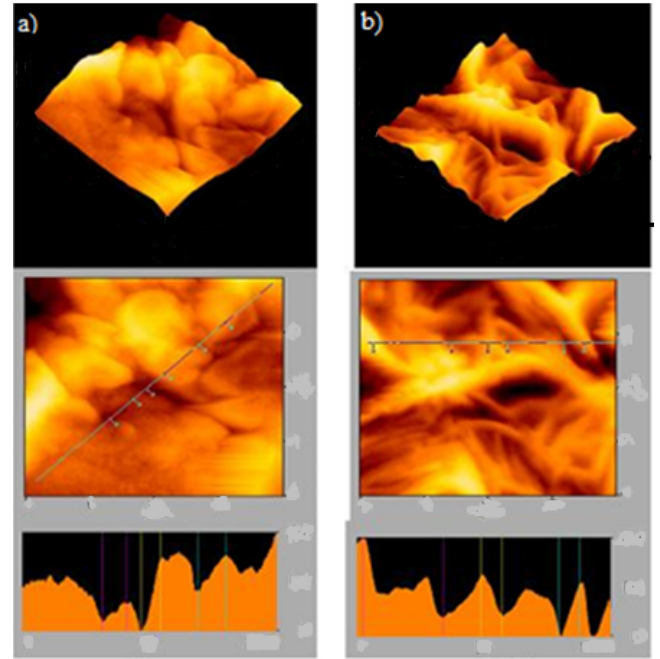
Kaplamaların yüzey kalitesi yüzey pürüzlülüğü ile ilgilidir. Yüzey pürüzlülüğü, bir yüzeyin pürüzsüz ve sürekli olmayan doğası olarak

kabul edilebilir. Bu açıdan mikron altı veya nano filmlerin incelenmesi AFM ile yapılmaktadır. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 'lik geniş bir alan üzerinde AFM incelemesi ile belirlenmiştir. Şekil 7, yüzey pürüzlülüğünün daldırma sayısı ve çözeltilerdeki Zn konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir. Filmlerin yüzey pürüzlülüğünün artan film kalınlığı ve çözeltideki Zn konsantrasyonu ile arttığı açıktır. Şekil 7a'da ZnO filminin yüzey pürüzlülük değerlerinin 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 daldırma sayılarında sırasıyla 30 nm, 75 nm, 105 nm, 142 nm, 180 nm, 235 nm ve 265 nm olduğu tespit edilmiştir. Düşük daldırma sayılarında kaplama kalınlığının çok ince olduğu anlaşılmaktadır. Benzer şekilde Şekil 7b'de çözeltideki Zn öncül miktarları 0,5 g, 0,6 g ve 0,7 g olduğunda ZnO filmin yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 200 nm, 235 nm ve 265 nm olarak bulunmuştur. Bu değerler SEM sonuçları ile de uyumludur. Şekil 8, 3 ve 2 boyutlu ZnO filmlerinin farklı alanlardan AFM mikrograflarını göstermektedir. Filmler 0,5 g Zn kullanılarak hazırlanmıştır. Metanol konsantrasyonları 10 g ve 12 g'dır. Her iki filmin daldırma sayısı 6'dır. Şekil 8a'da gösterildiği gibi, 12 g metanol ile hazırlanan numuneler için olukların derinliği, genişliği ve açısı sırasıyla 343 nm, 2466 nm ve $8,3^\circ$ olarak ölçülmüştür. 10 g metanolden hazırlanan numunelerde ise olukların derinliği, genişliği ve açısı sırasıyla 560 nm, 3057 nm ve 10° olarak ölçülmüştür (Şekil 8b).

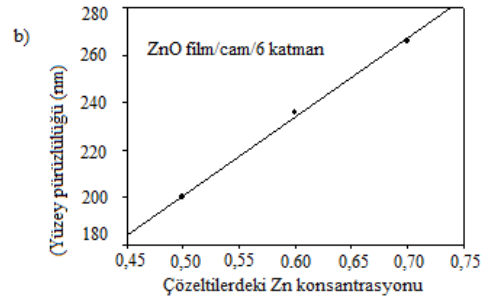
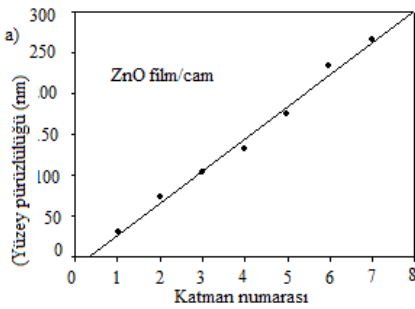
ZnO filmleri için derinlik, genişlik ve oluk açısı değerleri yüzey kalitesini belirlemede önemli parametreler olarak karşımıza çıkmaktadır. Burada olukların derinliğinin az, genişliğinin fazla ve açısının büyük olması film yüzeyinin sürekli ve düz olduğunu belirlemektedir. Bu durumda 0,5 g Zn asetat kullanılarak yapılan çalışmalar daha düz ve pürüzsüz yüzeyler olduğunu göstermektedir. Çözeltideki Zn konsantrasyonu azaldıkça, düz yüzeyler elde etme olasılığının arttığına dikkat edin. AFM sonuçlarından açıkça görülmektedir ki çözücü filmlerin yüzey morfolojilerini etkilemiştir. Artan metanol ile daha az pürüzlülüğe sahip yüzeyler sağlanmıştır. Bu özelliklere rağmen, dalgalı temel yapı yaklaşık 25-35 nm çapında ve sadece birkaç nanometre yüksekliğinde küçük kubbelerden oluşmaktadır. Küçük kubbelerin aslında filmlerin bileşen tanelerinin üst kısımları olduğu varsayılmaktadır. Bu temel morfolojik yapının yanı sıra, filmler sıcaklığın ilk kurutma adımı olan 300°C 'ye hızlı bir şekilde yükseltilmesiyle oluşturulursa yüzeyde büyük kubbeler ve gözenekler gözlemlenebilir.

Şekil 9, farklı alanlardan 3 ve 2 boyutlu ZnO filmlerinin AFM mikrograflarını göstermektedir. Bu filmler 0,6g Zn konsantrasyonu ve 10g metanol kullanılarak üretilmiştir. Cam alt tabakalar üzerindeki ZnO filmlerinin AFM görüntüsü, alt tabaka yüzeyine dik yönde büyümesinin göstergesidir. Şekil 9a, ZnO filminde $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ 'lik 3 boyutlu alanın yüzey topografilerini göstermektedir. Şekillerde görüldüğü gibi, diyagonal ve boylamsal fotoğraflar Şekil 9b ve Şekil 9c'de verilmiştir. Şekil 9b ve Şekil 9c, 0,6 g Zn asetat ve 12 g

metanolden hazırlanan filmlerdeki olukların derinliklerini, genişliklerini ve açılarını göstermektedir. Olukların derinliği, genişliği ve açısı sırasıyla 410 nm, 1638 nm ve 18° 'dir. Daha önce de belirtildiği gibi, 0,5 g Zn konsantrasyonuna sahip çözelti iyonları kullanılarak üretilen ZnO filmleri için derinlik, genişlik ve oluk açısı değerleri yüzey kalitesini tanımlamaktadır. Aslında, olukların küçük derinliği, büyük genişliği ve büyük açısı film yüzeyinin sürekli ve düz olduğunu gösterir. Bu da, 0,6 g Zn asetat kullanılarak yapılanların daha kaba yüzeylere sahip olduğunu göstermektedir. Pürüzlü yüzeylerin yoğunluğunda konsantrasyonlar artar. Ancak burada güzel olan nokta nanogözeneklerin gaz sensörlerinin uygulanması için çok önemli ipuçları vermesidir. Gaz sensörlerinde önemli bir role sahip olan nano gözenekler AFM'de rahatlıkla görülebilmektedir. Buna ek olarak, yapıdaki olukların derinliği, genişliği ve açısı, gaz hassasiyeti için kısmen aktif bölgeler olarak tanımlanabilir.

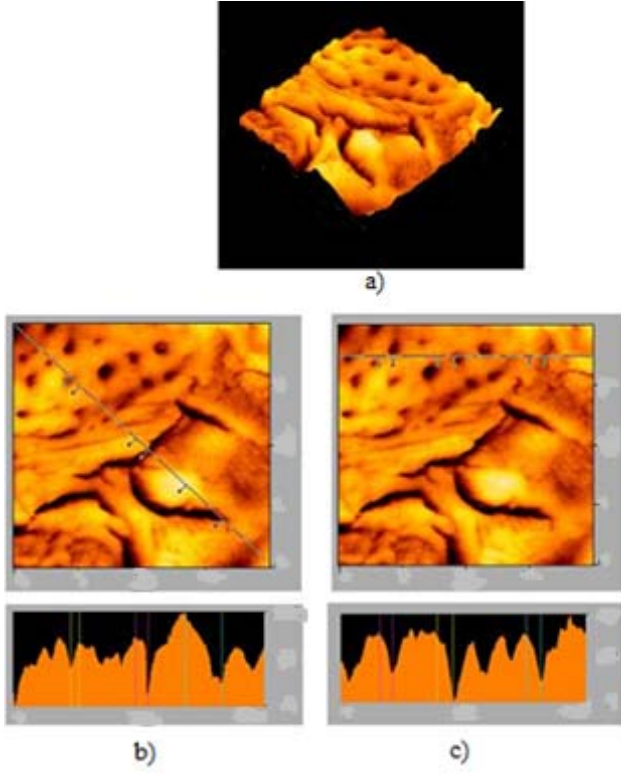


Şekil 8. (a) 3 boyutlu (b) ve (c) 2 boyutlu ZnO filmlerinin farklı alanlardan AFM mikrografları. (a) Bu film 0,5 g Zn ve 12 g metanol kullanılarak hazırlanmıştır. (b) Bu film 0,5 g Zn ve 10 g metanol kullanılarak hazırlanmıştır. Her iki filmin daldırma sayısı 6'dır (AFM micrographs of (a) 3-dimensional (b) and (c) 2-dimensional ZnO films from different areas. (a) This film was prepared by using 0,5 g Zn and 12 g methanol. (b) This film was prepared by using 0,5 g Zn and 10 g methanol. Number of dipping of the both films is 6)



Şekil 7. ZnO filmlerin yüzey pürüzlülüğünün (a) daldırma sayısının (b) çözeltilerdeki Zn konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi

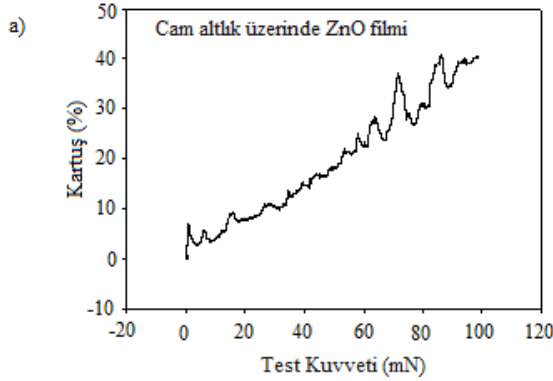
(Variations of surface roughness of ZnO films as functions of (a) number of dipping (b) Zn concentration in the solutions)



Şekil 9. Farklı alanlardan (a) 3 boyutlu (b) ve (c) 2 boyutlu ZnO filmlerinin AFM mikrografları. Bu filmler 0,6 g Zn konsantrasyonu ve 10 g m etanol kullanılarak üretilmiştir. Daldırma sayısı 2'dir (AFM micrographs of (a) 3-dimensional (b) and (c) 2-dimensional ZnO films from different areas. These films were produced by using 0,6 g Zn concentration and 10 g methanol. Number of dipping is 2)

3.6. Yapışma Özellikleri (Adhesion Properties)

Film karakterizasyonundaki ana konulardan biri filmin alt tabakaya yapışmasıdır. Bu nedenle, sol-jel tekniği ile hazırlanan ZnO filminin cam alt tabaka üzerindeki yapışma özellikleri, scratch test cihazı ve SEM kombinasyonu ile incelenmiştir. Şekil 10, ZnO filminin cam alt tabaka üzerindeki yapışma ve deformasyon özelliklerini göstermektedir. Burada film numunesi 0,6 g Zn öncülü ve 10 g metanol kullanılarak üretilmiştir. ZnO filminin cam alt tabaka üzerindeki kritik kuvvetleri, kartuş yüzdelere (%) bağlı olarak Şekil 10a'da sunulmuştur. Çizilme testlerinin analizi, çizilme kritik yük



değerlerinin belirlenmesini sağlar. Bu kritik normal yük değerleri, çizik test cihazından elde edilen kartuş-test kuvveti grafik eğrisindeki ilk tepe noktasına karşılık gelmektedir. ZnO film durumunda, çizik her iki tarafında çatlama ve parçalanma ile kaplamanın ilk başarısızlığı 1,05-5,50 mN kritik yük aralığında tespit edilmiştir. ZnO filmin yapışma mukavemeti Eş. (4) kullanılarak 2,42 MPa olarak hesaplanmıştır. Gaz sensörü uygulamalarında iyi bir mekanik entegrasyona sahip olunmalıdır. Bu nedenle, yapışma mukavemeti bu durumda yeterince iyi olmalıdır. Elde edilen yapışma mukavemeti gaz sensörü uyumluluğunda yeterince iyi kabul edilebilir. Şekil 10b'den görülebileceği gibi, cam alt tabaka üzerindeki ZnO filminin çizilmiş görüntüsü sunulmuştur. 600°C'de ısı ile oluşturulan saf ZnO film yüzeyinde giderek artan çizik yükü ile yüzeyde plastik bir deformasyon meydana gelmiş ve numunenin çizik izi yönünde çok belirgin küçük çatlaklar ve hasar izleri oluşmuştur.

3.6. Optik özellikler (Optical Properties)

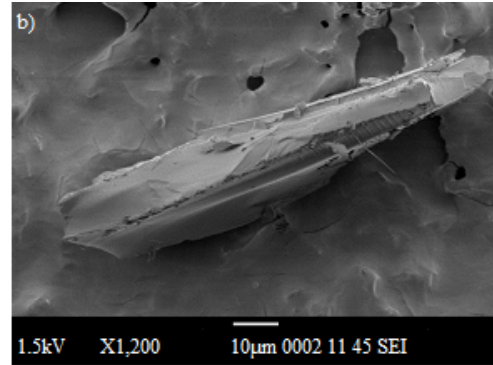
ZnO filminin optik ve elektronik özellikleri, gaz sensörü uygulamalarında refraktif indeks, film kalınlığı, enerji boşluğu ve iletim değerleri açısından önemli ipuçları sağlamaktadır. Gaz sensörü için 0,6 g Zn konsantrasyonu ve 10 g metanol kullanılarak cam altlık üzerinde üretilen neredeyse optimum ZnO filminin optik ve elektronik özellikleri uygulamaları Tablo 3'te listelenmiştir.

Tablo 3. Cam alt tabaka üzerindeki ZnO filminin optik ve elektronik özellikleri (Optical and electronic properties of ZnO film on glass substrate)

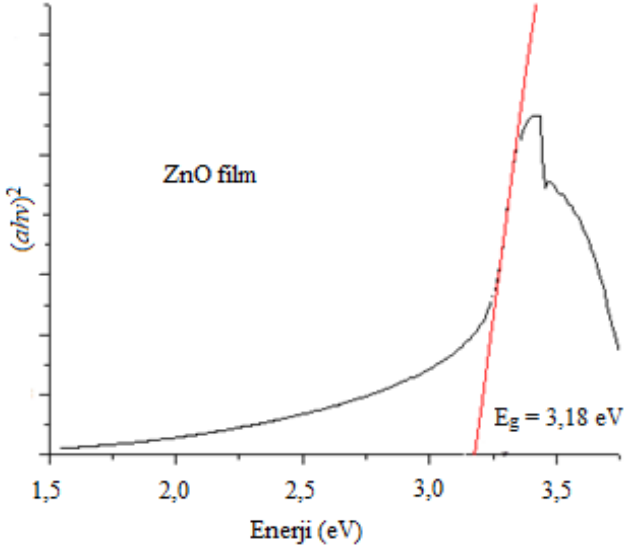
Parametreler	Film değerleri
Kırılma indisi	1,2985
Film kalınlığı (nm)	852
Bant aralığı (eV)	3,18
İletkenlik (%)	> 50

Gaz sensörü uygulamaları için 0,6 g Zn konsantrasyonu ve 10 g metanol kullanılarak cam altlık üzerinde üretilen ZnO filmi neredeyse optimum olduğundan optik ve elektronik ölçümler alınmamıştır. Kırılma indisi ve film kalınlığı sırasıyla 1,2985 ve 852 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 11, cam tabaka üzerindeki ZnO filminin optik bant aralığını göstermektedir.

Bu sonuca göre, optik bant aralığının 3,18 eV olduğu ve bunun da yarı iletken özellikleri gösterdiği varsayılmaktadır. Benzer bir sonuç başka bir çalışmada da rapor edilmiştir [45]. Ayrıca, sol-jel kaplı ZnO yarı-iletken filmlerin UV-VIS iletim spektrumu Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 10. (a) Cam alt tabaka üzerindeki ZnO film için kritik kuvvetler ve (b) çizilen alandan SEM görüntüsü ((a) The critical forces and (b) SEM image from scratched area for ZnO film on glass substrate)



Şekil 11. Cam alt tabaka üzerindeki ZnO filmin optik bant aralığı
(Optical band gap of ZnO film on glass substrate)

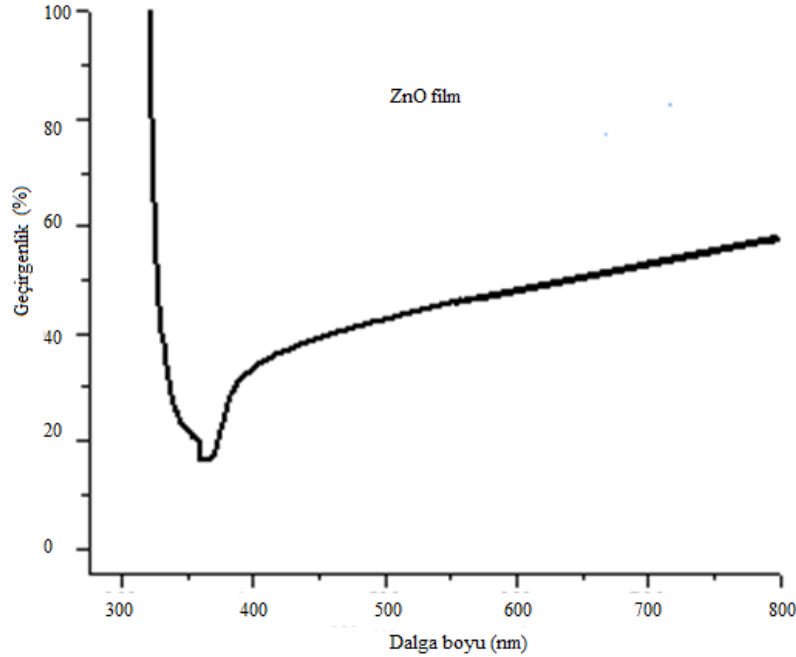
Filmde yaklaşık 370 nm'de bir soğurma kenarı ve 500 nm'nin üzerindeki dalga boyunda %50'den daha yüksek bir iletim değeri gözlemlenebilir. İletim değeri artan dalga boyuna bağlı olarak sürekli artmıştır. S. Wang ve arkadaşlarının [47] araştırmalarında belirttiği gibi, tavlama sıcaklığının iletim ve soğurma kenarı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Tavlama sıcaklığı arttıkça, soğurma kenarı kademeli olarak daha uzun dalga boyuna doğru kayar ve bant aralığı daralmasını oluşturur. ZnO filmlerinin 400°C'de tavlama bant aralığı 3,28 eV'dir. Bu değer, 600°C'deki filmler için 3,24 eV'ye kayar. Bu çalışmada hesaplanan bant aralığı (3,18 eV) 3,24 eV ile bu sonuca büyük ölçüde yaklaşmıştır. Aradaki farkın üretim sistemlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İlgili çalışmalarda [45, 46], ZnO

termal oksidasyon kullanılarak üretilmiştir, ancak bu araştırmada sol-jel tekniği kullanılmıştır. Karşılaştırıldığında, bu durumda küçük bir farklılığa neden olmuştur. ZnO filminin kırılma indisi, film kalınlığı, enerji aralığı ve iletim değerlerini içeren sonuçlar, gaz sensörü üretilmeden önce uygun gereksinimler olarak bulunmuştur.

3.7. Gaz Algılama Özellikleri (Gas Sensing Properties)

Buraya kadar verilen sonuçlar ve bunların yorumları optimum gaz sensörünün üretilmesine hizmet etmek amacıyla taşımaktadır. Bu nedenle havacılık ve uzay uygulamaları için gereksinimlerin belirlenmesinde önemli teorik altyapılar oluşturmaktadır. Bu doğrultuda gaz sensörü için hazırlanan çözelti karakteristik özellikleri yapısal, mikro yapısal, yapışma, elektronik ve optik özellikler açısından incelenmiştir. Bu kapsamda 0,6g Zn konsantrasyonu ve 10g metanol konsantrasyonu kullanılarak cam altlıklar üzerinde üretilen ZnO filmleri neredeyse optimum sonuçlar verdiği için gaz sensörü çalışmalarına başlanmıştır.

Filmlerin gaz hassasiyeti, gaz hassasiyeti ölçüm sistemine uyarlanmış dielektrik analizörü kullanılarak CO₂ gazını tespit etmek için ölçülmüştür. ZnO bazlı numunenin hava ve CO₂ gazı varlığındaki direnci ölçülerek belirlenmiştir. Gaz sensörü oda sıcaklığında CO₂ gazı ortamında çalıştırıldığında ölçülen gaz tepkisinin %42 civarında olduğu tespit edilmiştir. Böylece, yüzey gaz basıncı altında daha iletken hale gelecektir. Bu duyarlılık yüzdesi, CO₂ gazının 30 dk boyunca akışından elde edilen doygunluk duyarlılığına karşılık gelmektedir. Malzeme açısından bakıldığında, bir sensör malzemesinin uyarıldığında bir sinyal ile yanıt verdiği bilinmektedir. Bu durumda sensör malzemesi olarak kullanılan ZnO filmlerdeki oksijen boşlukları elektriksel ve kimyasal olarak aktiftir ve yüzeye adsorbe edilen zehirli gaz iletkenliği doğrudan etkiler [40]. Dolayısıyla ZnO bazlı numunenin hava ve CO₂ gazı varlığında direnç değişimleri meydana gelmekte ve gaz sensörü uygulamaları için çok önemli potansiyeller oluşturmaktadır. Uçak gövdesinin iç kısmında insanların maruz kalabileceği zehirli gazların etkisini ortadan



Şekil 12. Cam alt tabaka üzerindeki ZnO filmin dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrisi
(Transmission vs. wavelength curve of ZnO film on glass substrate)

kaldırmada etkili olabilecek ZnO tabanlı gaz sensörünün oda sıcaklığında kullanılabileceği gibi termal yönetim açısından önemli olan motor bölgesine yakın bölgelerde yüksek sıcaklıklarda da kullanılabilmesi mümkün görünmektedir. Bu nedenle motor bölgesindeki zehirli gaz kaçağının tespitinde gaz algılama özelliklerini artırmak ve olası uçak kazalarının önüne geçmek için 100°C ile 250°C arasındaki yüksek sıcaklıklarda da kullanılması önerilmektedir.

4. Simgeler (Symbols)

a, c	: Kafes parametreleri
d	: Düzlemler arası mesafe
D	: Ortalama kristal boyutu
E	: Optik boşluk
F	: Yapışma mukavemeti
h	: Planck sabiti
H	: Sertlik değeri
hkl	: Düzleminin standart yoğunluğu
$I(h)$: Düzlemin gözlenen yoğunluğu
R	: Çizik Test Cihazı uç yarıçapı
R_a	: Numunenin havadaki öz direnci
R_g	: Numunenin CO ₂ gazı varlığındaki öz direnci
W_c	: Kritik kuvvet
X	: Işığın dalgı boyu
ϵ_r	: Bağlı dielektrik sabiti
λ	: Dalga boyu
μ	: Kalıcı dipol momenti
N	: Gelen fotonların frekansı
TC	: Tekstür katsayısı
β	: İlgili kristal yönü için radyan cinsinden yarı tepe genişliği
δ	: Defekt yoğunluğu

5. Sonuçlar (Conclusions)

ZnO yarı iletken filmler, havacılık uygulamalarında kullanılacak gaz sensörleri için sol-jel tekniği kullanılarak Zn asetat, metanol ve glasiyal asetik asitten hazırlanan çözeltilerden cam altlıklar üzerinde başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Çözeltinin bulanıklık değeri 33,4 olarak ölçülmüştür bu da toz bazlı öncüllerin çözeltilerde çözündüğüne işaret edilebilir. Çözeltinin pH değeri 4,28 olarak bulunmuştur ve bu da zayıf asitlik özelliğini göstermektedir. Elde edilen çözeltinin temas açısı, viskozitesi, kayma gerilmesi, viskoz ve elastik modülü sırasıyla 18,01°, 1,21 mPa.s, 0,364 Pa, 0,199 Pa ve 1,88 Pa olarak bulunmuştur. Sol-jel daldırma tekniği kullanılarak katı ince filmlerin oluşturulması sırasında çözelti özelliklerinin kalite kontrol ve geliştirme için önemli olduğu bulunmuştur.
- DTA-TGA, ZnO seramik filmlerin oluşumunun 410 ila 500°C arasındaki bir sıcaklıkta gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Termal analizlere dayanarak, ısıl işlem sürecinin kurutma için 300°C-10 dk, oksidasyon/kristalizasyon için 500°C-10 dk ve havada 600°C-60 dk uygulanması uygun bulunmuştur.
- XRD desenleri, ZnO kaplamaların cam alt tabaka üzerinde oluştuğunu ve piklerin yoğunluğunun artan daldırma sayısı ile arttığını göstermiştir. Sol-jel daldırma işlemi ile büyütülen ZnO filmleri, altıgen ZnO wurtzite yapısının c-ekseninde yüksek oranda yönlendirilmiştir. Tüm katmanlardaki güçlü ve keskin pik, sentezlenen ZnO filmlerinin iyi kristalliliğini göstermektedir. Cam altlıklar üzerinde üretilen ZnO filmlerinde katman sayısı arttıkça, film kalınlığı da arttığı için ortalama kristal boyutu azalmıştır. Film kalınlığının artmasıyla dislokasyon yoğunluğu da artmıştır.

- SEM gözleminde, çözeltideki Zn öncülünün çözücü tarafından çözülmesinin, Zn miktarındaki değişimin kalitesini doğrudan etkilediği bulunmuştur. Zn konsantrasyonu 0,5g olan çözeltilerden hazırlanan filmler çatlaksız, iğne deliksiz ve kesintisiz bir yüzeye sahiptir. Çatlamasız film üretiminde 0,7g Zn asetat kullanılarak hazırlanan çözeltideki metanol konsantrasyonunun etkisi, metanol seyreltme koşullarını değiştirdiği için önemli bir rol oynamaktadır. Metanol konsantrasyonunun artırılması ve Zn asetat miktarının azaltılmasıyla çatlaksız ve daha az çatlaklı filmler üretilmiştir. Çözeltilerdeki Zn prekürsör miktarındaki artış, çözeltinin viskozitesinde bir artışa ve ardından film kalınlığında da bir artışa neden olur. Film kalınlığı arttıkça filmlerdeki çatlak sayısı da artmaktadır.
- Filmlerin yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü, katman sayısı, çözeltideki Zn ve metanol konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak doğrudan etkilenmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü, artan film kalınlığı ve çözeltideki Zn konsantrasyonu ile artmaktadır. Nano gözenekler gaz sensörlerinde önemli bir role sahip olduğundan, numuneler 0,6 g Zn öncülü ve 10 g metanol kullanılarak üretilen ZnO filmlerinden seçilmiştir.
- ZnO filmin yapışma mukavemeti 2,42 MPa olarak bulunmuştur. Elde edilen yapışma mukavemeti gaz sensörü uyumluluğu için yeterince iyi kabul edilebilir. 600°C'de ısıl işlemle oluşturulan saf ZnO film yüzeyinde giderek artan çizik yükü ile yüzeyde plastik bir deformasyon meydana gelmiş ve numunenin çizik izi yönünde çok belirgin küçük çatlaklar ve hasar izleri oluşmuştur.
- ZnO filmin kırılma indisi, film kalınlığı, bant aralığı ve iletim değerleri sırasıyla 1,2985 ve 852 nm, 3,18 eV ve %50 olarak ölçülmüştür. ZnO filminin kırılma indisi, film kalınlığı, enerji aralığı ve iletim değerlerini içeren sonuçlar, gaz sensörü üretilmeden önce uygun gereklilikler olarak bulunmuştur.
- Çözelti hazırlandıktan sonra gaz sensörü için karakteristik özellikler yapısal, mikro yapısal, yapışma, elektronik ve optik özellikler açısından incelenmiştir. Bu kapsamda 0,6g Zn konsantrasyonu ve 10g metanol konsantrasyonu kullanılarak cam altlıklar üzerinde üretilen ZnO filmleri neredeyse optimum sonuçlar verdiği için gaz sensörü çalışmalarına başlanmıştır. ZnO filmleri çok iyi yarı-ikincil davranışlar sergilediğinden, gelecekteki planımız algılama mekanizmasını araştırmaktır. Sensör filmlerin gaz duyarlılık değerlerinin CO₂ gazı için %42 aralığında olduğu tespit edilmiştir. ZnO tabanlı gaz sensörlerinin uçak gövdesi içinde zehirli gazlara maruz kalabileceği oda sıcaklığında ve termal yönetim ve kaza önleme açısından önemli olabilecek motor alanına yakın yüksek sıcaklıklarda kullanılması önerilmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi tarafından Bilimsel Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir. Deneysel karakterizasyonlar Dokuz Eylül Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (İzmir, Türkiye), Süperiletkenlik Araştırma Merkezi (Nagoya, Japonya) ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü'nde (Gebze, Türkiye) gerçekleştirilmiştir. Gaz sensörünün uçaklarda kullanımı için önemli ipuçları veren Türk Havacılık ve Uzay Sanayii AŞ'ye (Ankara, Türkiye) teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

1. Sunil S., Naveen, P., Porkodi., Kottiyatil A.J., Madhavan K., Ghosh P., Polymer composite sensors for automotive, aerospace, and other engineering applications, Polymeric Nanocomposite Materials for Sensor Applications, 479-500, 2023.
2. Demirbilek N., Kaya M., Yakuphanoglu F., Investigation of structural and optical properties of pure ZnO and co-doped ZnO: Al: Mn_x (x=1%, 2%, 3%, 5% at.) semiconductor thin films and electrical properties of

- produced diodes, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 38 (1), 163-174, 2023.
3. Lang K., Liu T., Padilla D.J., Nelson M., Landorf C.W., Patel R.J., Ballentine M.L., Kennedy A.J., Shih W.S., Scotch A., Zhu J., Nanofibers enabled advanced gas sensors: A review, *Advanced Sensor and Energy Materials*, 3, 2024.
 4. Yıldız B. M., Kalenderli Ö., Alta, Ö., Multi-Physical analysis of the effect of cable layout, distance between ables and ambient temperature on cable current carrying capacity in air vehicle wiring with finite element method, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (4), 2147-2154, 2023.
 5. Yaman N., Atmaca E., Flight delay prediction with machine learning algorithms in airline disruption management, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 39 (4), 2031-2040, 2024.
 6. Nihal, R., Sharma, N., Kaur, B.C., Choudhary and J.K. Goswamy, DFT based comparative study of pristine gCN and gCN-ZnO composite as a sensor for CO and CO₂ gases, *Materials Letters*, 324, 2022.
 7. Ghosh A., Zhang C., Shi S., Zhang H., High temperature CO₂ sensing and its cross-sensitivity towards H₂ and CO gas using calcium doped ZnO thin film coated langasite SAW sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 301, 2019.
 8. Radhakrishnan J.K., Geetika M.K., Effect of temperature modulation, on the gas sensing characteristics of ZnO nanostructures, for gases O₂, CO and CO₂, *Sensors International*, 2, 2021.
 9. Ananthi S., Kavitha M., Ranjith Kumar E., Prakash T., Vandamar R., Ranjithkumar B., Balamurugan A., Srinivas Ch., Sastry D.L., Investigation of physicochemical properties of ZnO nanoparticles for gas sensor applications, *Inorganic Chemistry Communications*, 146, 2022.
 10. Ohyama M., Kozuka H., Yoko T., Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution, *Thin Solid Films*, 306, 78-85, 1997.
 11. Ding J., Dai H., Chen H., Jin Y., Fu H., Xiao B., Highly sensitive ethylene glycol gas sensor based on ZnO/rGO nanosheets, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 37, 2022.
 12. Choi J.D., Choi G.M., Electrical and CO gas sensing properties of layered ZnO-CuO sensor, *Sensors and Actuators B*, 69, 120-126, 2000.
 13. Moulson A.J., Herbert J.M., *Electroceramics*, Chapman and Hall, New York, 166-176, 1990.
 14. Bandyopadhyay S., Paul G.K., Roy R., Sen S.K., Sen S., Study of structural and electrical properties of grain-boundary modified ZnO films prepared by sol-gel technique, *Materials Chemistry and Physics*, 74, 83-91, 2002.
 15. Kumawat A., Chattopadhyay S, Misra K.P., Misra R.D.K., Kumari P., Micro-strain governed photoluminescence emission intensity of sol-gel spin coated Eu doped ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 761, 2022.
 16. Pierre A.C., *Introduction to Sol-gel processing*, Kluwer Academic Publisher, Boston, 6-7, 1998.
 17. Ning W., Shen H., Liu H., Study of the effect of preparation method on CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 211, 153-157, 2001.
 18. Celik E., Yigit R., Yildirim S., Avci E., Hascicek Y.S., A systematic study in synthesis of CeO₂ films on Ni tapes from different precursors using sol-gel process, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56, (4), 1515-1529, 2020.
 19. Frascio M., Mandolfino C., Moroni F., Jilich M., Lagazzo A., Pizzorni M., Bergonzi L., Morano C., Alfano M., Avalle M., Appraisal of surface preparation in adhesive bonding of additive manufactured substrates, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 106, 2021.
 20. Al-Yaseri A., Abbasi G.R., Yekeen N., Al-Shajalee F., Giwelli A., Xie Q., Effects of cleaning process using toluene and acetone on water-wet-quartz/CO₂ and oil-wet-quartz/CO₂ wettability, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 2022.
 21. Conceicao L.da., Souza M.M.V.M., Synthesis of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films supported on Fe-Cr alloy by sol-gel/dip-coating process: Evaluation of deposition parameters, *Thin Solid Films*, 534, 218-225, 2013.
 22. Aksoy S., Physical characterization of nano-structured metal oxide films obtained by sol gel spin coating method. PhD Thesis, Anadolu University, Institute of Science and Technology, Eskisehir, 2017.
 23. Kittel C., *Introduction to solid state physics*. (8th Edition). United States of America: John Wiley and Sons, Inc. 2005.
 24. Kaelble E., *Handbook of X-rays for diffraction, emission, absorption and microscopy*, 6th Edition, New York: McGraw-Hill, 1967.
 25. Chen B., Yang R., Dong J., Wang S., Wang J., Huan Y., Development of in-situ SEM torsion tester for microscale materials, *Measurement*, 139, 421-425, 2019.
 26. Lostao A., Lim K.S., Pallares M.C., Ptak A., Marcuello C., Recent advances in sensing the inter-biomolecular interactions at the nanoscale – A comprehensive review of AFM-based force spectroscopy, *International Journal of Biological Macromolecules*, 238, 2023.
 27. Shimadzu Co., *Scanning Scratch Tester SST-W101 Instruction Manual*, 4-5, Shimadzu, 2003.
 28. Celik E., Culha O., Uyulgan B., Ak Azem N.F., Ozdemir I., Turk A., Assessment of microstructural and mechanical properties of HVOF sprayed WC-based cermet coatings for a roller cylinder, *Surface & Coatings Technology*, 200, 4320-4328, 2006.
 29. Jubu P.R., Obaseki O.S., Nathan-Abutu A., Yam F.K., Yusof Y., Ochang M.B., Dispensability of the conventional Tauc's plot for accurate bandgap determination from UV-vis optical diffuse reflectance data, *Results in Optics*, 9, 2022.
 30. Pierre A.C., *Introduction to Sol-Gel Processing*, Springer US, Boston, 1998.
 31. Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 25-30, 1990.
 32. Jodati H., Tezcaner A, Evis Z, Alshemary A.Z., Çelik E, Synthesis of baghdadite using modified sol-gel route and investigation of its properties for bone treatment applications, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 60, 381-398, 2023.
 33. Waghchaure R.H., Adole V.A., Kushare S.S., Shinde R.A., Jagdale B.S., Visible light prompted and modified ZnO catalyzed rapid and efficient removal of hazardous crystal violet dye from aqueous solution: A systematic experimental study, *Results in Chemistry*, 5, 2023.
 34. Hsueh T.J., Hsu C.L., Chang S.J., Chen I.C., Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 126, 473-477, 2007.
 35. Pierre A.C., *Introduction to Sol-gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, 36, Boston, 1998.
 36. Celik E., Avci E., Hascicek Y.S., Growth characteristic of ZrO₂ insulation coatings on Ag/AgMg sheathed Bi-2212 superconducting tapes, *Materials Science and Engineering B*, 110, 213-220, 2004.
 37. Phonthammachai N., Rumruangwong M., Gulari E., Jamieson A.M., Jitkarnka S., Wongkasemjit S., Synthesis and rheological properties of mesoporous nanocrystalline CeO₂ via sol-gel process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 247, 61-68, 2004.
 38. Knoth K., Hühne R., Oswald S., Schultz L., Holzapfel B., Highly textured La₂Zr₂O₇ buffer layers for YBCO coated conductors prepared by chemical solution deposition, *Supercond. Sci. Technol.*, 18, 334-339, 2005.
 39. Tahar R.B.H., Structural and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films by sol-gel process, *J. the European Ceramic Society*, 25, 3301-3306, 2005.
 40. Kakani S.L., Kakani A., *Material Science*, ISBN (13), 978-81, 2004.
 41. Zang Y., Lin B., Fu Z., Lui C., Han W., Rectifying behavior of nanocrystalline ZnO films, *Optical Materials*, 28, 1192-1196, 2006.
 42. Bura M., Singh G., Gupta D., Malik N., Salim A., Kumar A., Singhal R., Kumar S., Aggarwal S., Transition in the preferred orientation of RF sputtered ZnO/Si thin films by thermal annealing: Structural, morphological, and optical characteristics, *Optical Materials*, 133, 2022.
 43. Li Y., Fei Y., Xie A., Li Y., Sun D., Investigation of properties of ZnO and Mg_zZn_{1-z}O films prepared by sol-gel method, *Journal of Molecular Structure*, 1261, 2022.
 44. Sen F., Celik E., Toparli M., Transient thermal stress analysis of CeO₂ thin films on Ni substrates using finite element methods for YBCO coated conductor, *Materials and Design*, 28, 710-714, 2007.
 45. Al Hassan M.R., Fuzzaman A., Islam M.A., Salam K., Amin K.F., Hasan M.K., Synthesis of spray deposited transition metals doped (Cr, Mn, Fe, Ni, and Cu) compositionally complex ZnO thin films with enhanced band gap and magnetism, *Results in Materials*, 13, 2022.
 46. Wang S., Xia G., Shao J., Fan Z., Structure and UV emission of nanocrystal ZnO films by thermal oxidation, *J. Alloys and Compounds*, 424, 304-306, 2006.
 47. Asar N., Synthesis of zinc oxide (ZnO) nanostructures and investigation of sensor properties, MSc Thesis, Istanbul University, Institute of Science, Istanbul, 2011.