T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

NANOYAPILANDIRILMIŞ TiO_2 / FTALOSİYANİN HETEROYAPILARININ ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, GAZ SENSÖR VE FOTOİLETKENLİK UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

Necmettin KILINÇ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

NANOYAPILANDIRILMIŞ TiO_2 / FTALOSİYANİN HETEROYAPILARININ ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, GAZ SENSÖR VE FOTOİLETKENLİK UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

Necmettin KILINÇ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK
Doç. Dr. Savaş BERBER

GEBZE
2012

DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.01.2012....tarih ve 2012/02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından ...../.../20... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Necmettin KILINÇ'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(1. TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

ÜYE
(2. TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Savaş BERBER

ÜYE : Prof. Dr. Uğur YAHŞİ

ÜYE : Prof. Dr. Sait Eren SAN

ÜYE : Doç. Dr. Devrim ATİLLA

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : NANOYAPILANDIRILMIŞ TiO_2 / FTALOSİYANİN HETEROYAPILARININ ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, GAZ SENSÖR VE FOTOİLETKENLİK UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

TEZİN YAZARI : NECMETTİN KILINÇ

Tez iki kısımdan oluşuyor; birinci kısımda deneysel olarak TiO_2 nanotüplerin, oktakisalkiltiyoftalosiyanin {$(C_6S)_8PcM$ (2H, Ni, Cu, Zn)} ince filmlerin ve TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcM$ heteroyapılarının uçucu organik bileşik (UOB) gaz sensör ve fotoiletkenlik özellikleri incelendi. TiO_2 nanotüpler, titanyum (Ti) ince film ve/veya Ti folyo kullanılarak anodizasyon yöntemiyle anodizasyon parametrelerine bağlı olarak üretildi. İnce film Ti kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüpler 200 ºC sıcaklıkta, fakat $(C_6S)_8PcM$ ince filmler ve TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcM$ heteroyapılar oda sıcaklığında UOB gaz sensör özellikleri incelendi. Heteroyapının sensör cevabı, ftalosiyanin ince filmin sensör cevabından daha iyi olduğu bulundu. TiO_2 nanotüplerin, $(C_6S)_8PcM$ ince filmlerin ve bunların heteroyapılarının fotoiletkenlik ölçümleri farklı atmosfer ortamlarında, oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Heteroyapıların karanlık aydınlık akım oranı (I_a/I_k) en yüksek elde edildi.

İkinci kısımda yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak SİESTA kodu ile ftalosiyaninlerin, rutil TiO_2 (110) yüzeyinin ve rutil TiO_2 (110) / fatalosiyanin heteroyapısının yapısal en uygun şekle sokma, toplam enerji, elektronik ve tutunma enerjileri hesaplandı. Ftalosiyanin moleküllerinin hem indirgenmiş hem de stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyi üzerinde tutunma enerjisi bakımından en iyi pozisyonlar incelendi. Rutil TiO_2 yüzeyi üzerindeki Ti_{5f} ve O_{2f} atomları ftalosiyaninlerin tutunmaları açısından oldukça önemli rol almaktadırlar.

SUMMARY

THESIS TITLE : THE INVESTIGATION OF ELECTRONIC PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TiO_2 / PHTHALOCYANINES HETEROSTRUCTURES FOR GAS SENSOR AND PHOTOCONDUCTIVITY APPLICATIONS.

AUTHOR : NECMETTIN KILINÇ

There are two parts in thesis. In the first part, the photoconductivity properties and volatile organic compound (VOC) gas sensor properties of TiO_2 nanotubes, $(C_6S)_8PcM$ (2H, Ni, Cu, Zn) thin films and TiO_2 nanotubes / $(C_6S)_8PcM$ heterostructures were investigated. TiO_2 nanotubes were fabricated using titanium (Ti) thin film and/or Ti foil substrate with anodization method depending on anodization parameters. VOC sensor properties of TiO_2 nanotubes fabricated with Ti thin film were investigated at 200 ºC but, VOC sensor properties of $(C_6S)_8PcM$ thin films and TiO_2 nanotube / $(C_6S)_8PcM$ heterostructures were investigated at room temperature. It was found that the sensor responce of heterostructures was better than that of $(C_6S)_8PcM$ thin film. The photoconductivity mesurements of TiO_2 nanotubes, $(C_6S)_8PcM$ thin films and heterostructures were performed in the different ambient atmosphere at room temperature. The highest illumination - dark current ratio (I_a/I_k) was found for heterostructures.

In the second part, structural optimization, total energy, ad-absorbtion energy and electronic properties of phthalocyanine, rutile TiO_2 (110) surface and rutile TiO_2 (110) / phthalocyanine heterostructure were investigated using density founctional theory with SIESTA code. Especially, it was investigated the best energitically position for ad-absorbtion of MPc on reduced and on stoichiometric TiO_2 (110) surface. Ti_{5f} and O_{2f} atoms on rutile TiO_2 surface play an important role for ad-absorbtion of MPc.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam sırasında, deneyin hazırlanması, ölçümler sırasında, hesaplamalar, vb. tezin her aşamasında emeklerini, sabırlarını, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli iki danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk'e ve Sayın Doç. Dr. Savaş Berber'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmamda kullandığım ftalosiyanin maddelerini sentezleyen, bilgi ve birikimlerini esirgemeyen Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Vefa Ahsen'e ve çalışma grubundan Prof. Dr. Ayşe Gül Gürek'e, Doç. Dr. Devrim Atilla'ya ve isimlerini sayamadığım grubun herbir üyesine teşekkür ederim.

Çalışmamın ölçümlerini almak için kullandığım aletleri temin etmemde ve laboratuvarlarındaki aletleri kullanmama izin veren Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Bekir Aktaş'a, Prof. Dr. Engin Başaran'a, Prof. Dr. Sait Eren San'a, Doç. Dr. Yusuf Yerli'ye ve TUBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü Sensör Araştırma Grubunda Doç. Dr. Emel Musluoğlu' ya, Dr. Mika Harbeck' e Cihat Taşaltın' a, Zafer Şen' e, Dilek Erbahar' a ve isimlerini sayamadığım grubun her bir üyesine teşekkür ederim. GYTE sensör grubu ve hesaplamalı malzeme fiziği grubunun her hafta yapılan toplantısında değerli fikirlerinden yararlandığım her iki grubun tüm üyelerine ve özellikle aynı laboratuvarlarda çalıştığımız ve sürekli değerli fikirlerinden yararlandığım arkadaşlarım Erdem Şennik'e, Sadullah Öztürk'e, Nevin Taşaltın'a, Zeliha Çolak'a Ali Zerentürk'e, Yrd. Doç. Dr. Semran İpek Küskü'ye, Doğan Erbahar'a, Tuba Coşkun'a ve isimlerini sayamadığım diğer grup üyelerinin her birine teşekkür ederim. Ayrıca hertürlü konuda bilgi alış-verişinde bulunduğum, değerli fikirlerinden yararlandığım ofis arkadaşlarım Emin Yakar'a, Yasin Şahin'e ve Ali Şems Ahsen'e teşekkür ederim. Diğer taraftan teknik destek konusunda tecrübelerinden yararladığım Ali Kaya'ya ve Emrah Anigi'ye teşekkür ederim. SEM ve XRD ölçümleri için GYTE Malzeme Mühendisliğinde Adem Şen' e, Ahmet Nazım' a ve

Fatih Üniversitesi BİNATAM' da Mehmet Karakız'a teşekkür ederim. Son olarak tez yazımı ve sunumu stresinden dolayı tezde katkısı olup ismini yazmayı unuttuğum biri veya birileri varsa bu kişilere de çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eşim Canan Kılınç'a, kızım Nisa Nur Kılınç'a ve gelişini dört gözle beklediğimiz iki ay sonra ailemize katılacak olan bebeğimize teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET **iv**

SUMMARY **v**

TEŞEKKÜR **vi**

İÇİNDEKİLER DİZİNİ **viii**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ **xi**

ŞEKİLLER DİZİNİ **xiii**

TABLOLAR DİZİNİ **xix**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **5**

2.1. TiO_2 Nanoyapılar 5

2.1.1 Nanoyapılı TiO_2 Üretim Yöntemleri 6

2.1.2 Anodizasyon Yöntemiyle TiO_2 Nanotüp Üretimi 7

2.2. Ftalosiyaninler 10

2.2.1. Ftalosiyaninlerin Yapıları 11

2.2.2. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları 13

2.3. Organik – İnorganik Heteroyapılar 15

2.3.1. Metal-Yarıiletken eklem 16

2.3.2. Yarıiletken eklemler (P-N) 18

3. DENEYSEL YÖNTEM 20

3.1. TiO_2 Nanotüp Üretimi 20

3.1.1. Titanyum İnce Film Kullanarak TiO_2 Nanotüp Üretimi 21

3.1.2. Titanyum Folyo Kullanarak TiO_2 Nanotüp Üretimi 22

3.2. Ftalosiyanin İnce Film oluşturma 23

3.3. TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısı Üretimi 28

3.4. Yapısal Karakterizasyon 29

3.5. Gaz Algılama Ölçümleri 29

3.6. Fotoiletkenlik Ölçümleri 32

4. HESAPLAMA YÖNTEMİ 33

4.1. Rutile TiO_2 Yüzeyi 33

4.2. Ftalosiyanin 37

4.3. Rutile TiO_2 / Ftalosiyanin Heteroyapısı 38

5. BULGULAR VE TARTIŞMA 40

5.1. Deneysel Sonuçlar 40

5.1.1. TiO_2 Nanotüp 40

5.1.1.1. İnce Film Ti Kullanılarak TiO_2 nanotüp Üretimi 41

5.1.1.2. Ti Folyo Kullanılarak TiO_2 nanotüp Üretimi 49

5.1.1.3. Gaz Sensör Ölçümleri 51

5.1.1.4. Fotoiletkenlik Ölçümleri 54

5.1.2. Ftalosiyanin 56

5.1.2.1. Gaz Sensör Ölçümleri 56

5.1.2.2. Fotoiletkenlik Ölçümleri 60

5.1.3. TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapı 65

5.1.3.1. Yapısal Karakterizasyon 65

5.1.3.2. Gaz Sensör Ölçümleri 70

5.1.3.3. Fotoiletkenlik Ölçümleri 72

5.2. DFT Sonuçlar 79

5.2.1. Rutil TiO_2 Yüzeyi 80

5.2.2. Ftalosiyanin 84

5.2.3. Rutil TiO_2 / Ftalosiyanin Heteroyapı 86

5.2.3.1. Stokiyometrik Rutil TiO_2 / H_2Pc Heteroyapı 86

5.2.3.2. Stokiyometrik Rutil TiO_2 / ZnPc Heteroyapı 92

5.2.3.3. İndirgenmiş Rutil TiO_2 / MPc Heteroyapısı 95

6 SONUÇ VE YORUM 99

KAYNAKLAR 104

ÖZGEÇMİŞ 114

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$(C_6S)_8Pc2H$	: Metalsiz oktakisalkiltiyoftalosiyanin
$(C_6S)_8PcCu$	: Bakır oktakisalkiltiyoftalosiyanin
$(C_6S)_8PcM$	:Oktakisalkiltiyoftalosiyanin
$(C_6S)_8PcNi$	: Nikel oktakisalkiltiyoftalosiyanin
$(C_6S)_8PcZn$	: Çinko oktakisalkiltiyoftalosiyanin
°C	: Derece
Au	: Altın
C	: Karbon atomu
CCl_4	: Karbon tetraklorür
DFT	: Yoğunluk fonsiyoneli teorisi (Density Fucntional Theory)
E_F	: Fermi Enerji Seviyesi
GGA	:Genelleştirilmiş Yoğunluk Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
GYTE	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
H	: Hidrojen atomu
HF	: Hidroflorik asit
IDT	: Interdigital Transduser
J	: Akım yoğunluğu
k	: Boltzmann sabiti
K	: Kelvin
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
NH_4F	: Amonyum florür
O	: Oksijen atomu
O_{2f}	: İki bağ yapmış oksijen
O_{3f}	: Üç bağ yapmış oksijen

$Pc_2Lu(III)$	: Tetra lutesyum bis-ftalosiyanin
Pt	: Platin
sccm	: Standard Cubic Centimeters per Minute (Dakikada standart cm^3)
SCLC	: Uzay yükü ile sınırlanmış iletkenlik (Space-Charge-Limited Conductivity)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscopy)
SIESTA	:The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms.
T	: Mutlak sıcaklık
Ti	: Titanyum
Ti_{5f}	: Beş bağ yapmış titanyum
Ti_{6f}	: Altı bağ yapmış titanyum
TiO_2	: Titanyum oksit
UOB	: Uçucu organik bileşikler (Volatile organic compound)
XRD	: X ışınları kırınımı (X-ray diffraction)
Zn	: Çinko atomu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Farklı kristal yapılı TiO_2 birim hücreleri anataz (a), rutil (b) ve brokit (c). 6

2.2. Anodizasyon sisteminin şematik bir gösterimi. 8

2.3. (a) Ti' nin florür içeren ve içermeyen çözeltilerdeki anodizasyonunun akım – zaman grafiği, (b) akım- zaman grafiği ile ilişkilendirilmiş TiO_2 nanotüpün oluşumunu anlatan şematik bir gösterim (Macak et al. 2007). 10

2.4. Metalsiz (a) ve metalli (b) ftalosiyaninler. 11

2.5. Ftalosiyanin halkasındaki sübstitüentlerin pozisyonları. 12

2.6. Meta l- n-tip yarıiletken kontağın enerji bant diyagramı. (a) metal ve yarıiletkenin ayrı olduğu ve (b)metal-yarıiletken kontağın olduğu durum (Sze and NG 2007). 17

2.7. İdeal bir diyot için akım - gerilim grafiği (Sze and NG 2007). 19

3.1. Anodizasyon sisteminin şematik gösterimi. 21

3.2. Ti ince film kullanarak TiO_2 nanotüp üretimi için şematik bir gösterim. 22

3.3. Sıvı kristal özellikli oktakisalkiltiyoftalosiyaninlerin $(C_6S)_8PcM$ {M=2H, Ni, Cu, Zn} moleküler yapısı. 24

3.4. İnterdijital Transduserin şematik bir gösterimi. 26

3.5. Püskürtme kaplama sisteminin şematik gösterimi. 27

3.6. Gaz sensör ölçümünde kullanılan elektrot yapılarının şematik gösterimi (Turkuaz, cam altlığı; kahverengi tüpler, TiO_2 nanotüpleri; açık yeşil, ftalosiyanini ve sarı renk Au elektodu göstermektedir.) 30

3.7. Sensör test sisteminin şematik gösterimi. 31

3.8. TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısının fotoiletkenlik ölçümleri için kullanılan elektrot yapısının şematik gösterimi. 32

4.1. Rutil TiO_2 (110) yüzeyinin birim hücresinin farklı iki görünümü (a), tek katmanlı (b) ve iki katmanlı (c) simetrik rutil TiO_2 (110) yüzeyinin birim hücresinin bir görünümü. 35

4.2. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin (a) ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin (b) görünümleri. 36

4.3. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin (a) ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin (b) görünümleri. 37

4.4. Stokiyometrik (a) ve indirgenmiş (b) rutil TiO_2 (110) yüzeyleri üzerindeki farklı tutunma konumları. (Kırmızı renk, oksijeni ve gri renk, Titanyumu göstermektedir.) 39

5.1. İnce Ti filmin %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 10 V sabit voltaj uygulanarak, 0 ºC sıcaklıkta anodizasyonu sırasındaki akım – zaman grafiği. 42

5.2. İnce film Ti' nin %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 10 V sabit voltaj uygulanarak, 0 ºC sıcaklıkta anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: 64000X ve b: 128000X). 43

5.3. İnce Ti filmin %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 20 V sabit voltaj uygulanarak, 0 ºC sıcaklıkta anodizasyonu ile üretilen TiO_2 yapısının SEM görüntüsü. 44

5.4. İnce Ti filmin %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 10 V sabit voltaj uygulanarak, 15 ºC sıcaklıkta anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: 64000X ve b: 128000X). 45

5.5. %0.5 lik NH_4F + etilen glikol çözeltisi kullanılarak, farklı anodizasyon voltajları uygulanarak, 20 ºC sıcaklıkta ince Ti filmin anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin SEM görüntüleri (anodizasyon voltajları: 20 V (a), 30 V (b), 50 V (c-d)). 46

5.6. %0.5 lik NH_4F + etilen glikol çözeltisi kullanılarak, 60V anodizasyon voltajı uygulanarak, 20 ºC sıcaklıkta ince Ti filmin anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin yüzey (a), kesit (b) ve ters çevrilmiş nanotüplerin (c) SEM görüntüleri. 48

5.7. %0.5 lik HF + saf su çözeltisi kullanılarak, 20V anodizasyon voltajı uygulanarak, 20 ºC sıcaklıkta Ti folyonun anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri. 49

5.8. Üretildiği gibi, 300 ºC, 500 ºC ve 700 ºC tavlanan TiO_2 nanotüplerin XRD grafiği. 50

5.9. N-I sensörünün 5000 ppm etanol ve CCl_4 gazlarına karşı akım zaman grafiği. 52

5.10. N-I ve N-II TiO_2 nanotüp sensörlerinin ölçülen tüm UOB gazlara karşı sensör cevaplarının bar diyagram grafiği. 53

5.11. 300 ºC de tavlanmış ince film Ti kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüplerin oda sıcaklığında alınmış akım-gerilim grafikleri: (a) Karanlıkta farklı gaz atmosferlerindeki, (b) karanlık ve aydınlıkta atmosfer ortamındaki I-V grafikleri. 55

5.12. $(C_6S)_8PcZn$ ince film sensörünün 5000 ppm etanol (a) ve diklorometan (b) gazlarına karşı akım zaman grafiği. 58

5.13. $(C_6S)_8PcM$ (M=2H, Ni, Cu, Zn) ince film sensörlerinin ölçülen tüm UOB gazlara karşı sensör cevaplarının bar diyagram grafiği. 60

5.14. $(C_6S)_8PcZn$ ince filminin oda sıcaklığında alınmış akım-gerilim grafikleri: (a) Karanlıkta farklı gaz atmosferlerindeki, (b) karanlık ve aydınlıkta azot ortamındaki, (c) karanlık ve aydınlıkta kuruhava ortamındaki, I-V grafikleri. 62

5.15. $(C_6S)_8Pc2H$ ince filminin oda sıcaklığında alınmış akım-gerilim grafikleri: (a) Karanlıkta farklı gaz atmosferlerindeki, (b) karanlık ve aydınlıkta azot ortamındaki, (c) karanlık ve aydınlıkta kuruhava ortamındaki, I-V grafikleri. 63

5.16. TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapısının farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri (a: 40000X ve b: 64000X). 67

5.17. TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapısının farklı büyütme oranlarındaki kesit SEM görüntüleri (a: 37000X ve b: 90000X; ayrıca I: heteroyapının üst yüzeyini, II: kesitini ve III: Ti tabanı göstermektedir). 69

5.18. TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapısı (a) ve $(C_6S)_8PcCu$ ince film (b) sensörlerinin 5000 ppm izopropanol gazına karşı akım zaman grafiği. 71

5.20. Ti / TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ / Au heteroyapısının oda sıcaklığında alınmış akım-gerilim grafikleri: karanlık ve aydınlıkta atmosfer ortamındaki (a),

karanlık ve aydınlıkta azot ortamındaki (b) ve karanlık ve aydınlıkta kuruhava ortamındaki (c) I-V grafikleri. 76

5.21. Ti / TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcZn$ / Au heteroyapısının oda sıcaklığında alınmış akım-gerilim grafikleri: (a) Karanlıkta farklı gaz atmosferlerindeki, (b) karanlık ve aydınlıkta atmosfer ortamındaki, (c) karanlık ve aydınlıkta azot ortamındaki, (d) karanlık ve aydınlıkta kuruhava ortamındaki, I-V grafikleri. 78

5.22. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 ve (e) 5 katmanlı birim hücrelerinin optimizasyon sonucu elde edilen atomik yapıları. 81

5.23. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyinin 1-5 katmanlı birim hücrelerinin elektronik durum yoğunluğu (DOS). 82

5.24. İndirgenmiş rutil TiO_2 (110) 2x2 (a), 3x2 (b) ve 3x3 (c) yüzeylerinin optimizasyon sonucu elde edilen yapıları. 83

5.25. Stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 3x3 yüzeylerinin Enerji – DOS grafiği. 84

5.26. Merkezde 2H veya metal olmadığı durumda ftalosiyanin atomik yapısı. 85

5.27. S5 pozisyonu için stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının hesap başlangıcında (a) ve optimizasyon sonucu (b) elde edilen atomik yapıları. 88

5.28. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının optimizasyon sonucu elde edilen yapılar (başlangıç pozisyonları a: S1, b: S2-S5, c: S3, d:S4 ve e:S6 şekilindedir). 89

5.29. H_2Pc, stokiyometrik rutil TiO_2 (110) ve S5 pozisyonu için TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının enerji – DOS grafiği (a) ve S5 pozisyonu için TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının enerji – PDOS grafiği. 91

5.30. S5 pozisyonu için stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / ZnPc heteroyapısının hesap başlangıcında (a) ve optimizasyon sonucu (b) elde edilen atomik yapıları. 93

5.31. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / ZnPc heteroyapısının optimizasyon sonucu elde edilen yapılar (başlangıç pozisyonları a: S1-S2-S5, b: S3, c: S4 ve d: S6 şekilindedir). 94

5.32. R5 pozisyonu için indirgenmiş rutil TiO_2 (110) / H_2Pc (a) ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) / ZnPc (b) heteroyapısının optimizasyon sonucu elde edilen atomik yapıları. 96

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo **Sayfa**

3.1 $(C_6S)_8PcM$ {M=2H, Ni, Cu, Zn} bileşiklerinin sıcaklığa bağlı polarize mikroskopta gözlenen faz sıcaklık bölgeleri 25

5.1. $(C_6S)_8PcM$ (M=2H, Ni, Cu, Zn) ince filmlerinin azot ve kuruhava ortamlarındaki (I_a/I_k) oranı 64

5.2. TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcM$ (M=2H, Ni, Cu, Zn) heteroyapılarının atmosfer, azot ve kuruhava ortamlarındaki (I_a/I_k) oranı 79

5.3. H_2Pc, CuPc, ZnPc ve NiPc' nin hesaplama sonucu elde edilen HOMO, LUMO, fermi enerjisi (E_f), bant aralığı (E_g), merkez atomun tutunma enerjisi (E_M) ve spini 85

5.4. Stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) / MPc heteroyapılarının hesaplama sonucu elde edilen tutunma enerjileri (eV) 97

1. GİRİŞ

Gaz sensörleri endüstride (petrol-kimya, madencilik, Kozmetik-parfüm, otomotiv, gıda vs), sağlıkta, tarımda, çevrede, savunmada ve güvenlikte kullanım alanı bulduğundan çokça araştırılan bir konudur (Comini et al. 2009; Gopel et al. 1992). Genelde sensörler algılanacak analit, algılayıcı malzeme ve transduser olmak üzere üç ana birimden oluşmaktadır. Gaz sensörleri için en çok kullanılan algılayıcı malzemeler, metal oksit bileşikler (SnO_2, ZnO, MgO, In_2O_3, Ga_2O_3, TiO_2 vs), organik bileşikler (ftalosiyaninler, iletken polimerler, vs) ve katalitik malzemeler (Pd, Pt, vs) dir. Bu algılayıcı malzemeler, çeşitli yöntemlerle ince film, nanotel, nanotüp, nanotoz yapılarında elde edilerek sensör parametreleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Gaz sensör uygulamalarında metal oksit bileşikler genelde 200 ºC den yüksek sıcaklıklarda ve organik bileşikler ise oda sıcaklığında dahi çalışabilmektedirler (Gopel et al. 1992). Ancak organik bileşiklerin sensör alanında kullanımının dezavantajları da bulunmaktadırlar. Bunlar arasında önemli iki tanesi çevre koşullarından çok fazla etkilenmeleri (sıcaklık, nem ve interferans gazlar) ve kullanım ömürlerinin kısa olmasıdır. Son zamanlarda organik-inorganik heteroyapılar ve/veya kompozitler üzerinde çokça araştırmalar yapılmaya başlandı (Gomez-Romero and Sanchez 2004; Nalwa 2004). Organik-inorganik heteroyapılar üzerinde yapılan çalışmalar sadece sensör uygulamaları ile sınırlı değil, optik, elektronik, ionik, güneş pili, koruyucu kaplamalar, katalizör, biyoloji, enerji depolama ve dönüştürme gibi konularda da uygulama alanı bulmaktadır. Bu heteroyapıların sensör alanında kullanımıyla hem organik hem de inorganik bileşiklerin avantajları aynı anda bir arada kullanılarak sensör parametreleri iyileştirilmeye çalışılmaktadır.

Diğer taraftan güneş pilleri, geleceğin ideal yenilenebilir ve temiz enerji olarak kullanılabilecek enerji kaynaklarındandır. Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir

miktarı fosil yakıtlarından, nükleer enerji ve çok az bir kısmı yenilebilir enerji kaynaklarından elde edilmektedir. Bu yakıtların çevreye verdikleri zarar ve bu yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve hatta enerji ihtiyacının sürekli artması göz önünde bulundurulduğunda yenilenebilir enerji konusunda araştırmaların hızlıca artması daha iyi anlaşılmaktadır. Güneş pilleri inorganik güneş pilleri, organik güneş pilleri ve organik-inorganik hibrid güneş pilleri olmak üzere üç kısımda sınıflanabilir. İnorganik yarıiletken bazlı güneş pilleri Si için en fazla %25 luk verim ile çalışabilmektedirler (Green et al. 2011). Heteroyapılı inorganik yarıiletken bazlı güneş pilleri için %40' ın üzerinde verim elde edildi (King et al. 2009; Kurtz and Geisz 2010; Wojtczuk et al. 2010). Fakat inorganik güneş pilleri çok pahalı işlemler gerektirmektedir. Öte yandan, organik veya polimer bazlı güneş pilleri, düşük maliyetli, çok hafif, çok geniş yüzeylerde elde edilebilir, sentezle çok çeşitli polimerler elde edilebilir olması gibi avantajlarından dolayı bu konu üzerinde çokça araştırma yapılmaktadır. Bununla beraber organik güneş pillerinin verimleri, inorganik güneş pillerinin verimlerinden çok daha düşüktür. Bu durum temel olarak yük taşıyıcılarının düşük fotojenerasyon verimliliğine ve organik malzemelerin (yük taşıyıcılarının düşük yoğunluk ve hareketliliklerinden kaynaklanan) yüksek özdirençlerine bağlıdır. Son zamanlarda organik güneş pillerinin verimleri yaklaşık %7 civarında bulunmuştur (Kurtz and Geisz 2010). Böylece hem organik yarıiletken hem de inorganik yarıiletkenlerin birleşiminden oluşan hibrid güneş pilleri dikkat çekici olmuşlardır. Her üç tip güneş pili üzerinde de yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Son on senedir nanotüpler, nanoteller, nano parçacıklar veya en genel şekilde nano yapılandırılmış malzemeler yüzeye bağlı özellikleri ve çok yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmalarından dolayı ilgi odağı olmuşlardır. İlk olarak 1991 yılında carbon nanotüplerin keşfedilmesiyle (Iijima 1991) beraber diğer kimyasal bileşikler ve elementlerin de nanotüp yapılarını elde etmek için pek çok araştırma yapılmış ve hala devam etmektedir. TiO_2 nanotüpler pek çok yöntemle elde edilmiştir. Bu

yöntemler şunlardır: nanoporoz alumina kalıp kullanılarak (Hoyer 1996), hidrotermal proses ile (Yao et al. 2003), çekirdeklenme ile büyüterek (Tian et al. 2003), anodizasyon tekniği kullanılarak (Gong et al. 2001). Ucuz, çok düzenli nanotüp elde etmeyi sağlayan ve nanotüp boyutlarının kolay kontrol etmeye olanak sağlayan yöntem anodizasyon tekniğidir. Nanotüp boyutlarını etkileyen faktörler; anodizasyon çözeltisi, bu çözeltinin pH değeri, sıcaklığı, anodizasyonda uygulanan gerilim, anodizasyon süresi ve kullanılan Ti folyo veya Ti ince filmin saflığıdır. TiO_2 nanotüpleri sensörler, güneş pilleri, katalizörler, fotokatalizörler, biyomedical uygulamalar, seramik aygıtlar, optik aygıtlar gibi alanlarda kullanılmaktadırlar (Grimes and Mor 2009; Macak et al. 2007; Mor et al. 2006; Roy et al. 2011).

20. yüzyılın başlarında bulunan ftalosiyaninlerin pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Bunlardan bazıları şunlardır: boya maddesinde renklendirici olarak, CDROM'larda, optik disklerde, alan etkili transistörlerde, fotovoltaik aygıtlarda, güneş pillerinde, foto dinamik kanser terapisinde, gaz sensörlerinde… vs (Leznoff and Lever 1989-1996; McKeown 1998; J. Simon and Andre 1985; J. Simon and Bassoul 2000). Ftalosiyaninlerin ince filmlerinin oluşturularak kütle duyarlıklı gaz sensör(Altindal et al. 1998; T. V. Basova et al. 2003; Erbahar et al. 2011; Gulbag et al. 2009; Harbeck et al. 2010a; Harbeck et al. 2010b; Harbeck et al. 2011a; Harbeck et al. 2011b; Ozturk et al. 1995; Ozturk et al. 1996; Ozturk et al. 2009; Tasaltin et al. 2010; Zhou et al. 1996), rezistif gaz sensör(Altindal et al. 2001; Kilinc et al. 2009c; Kilinc et al. 2009a, 2009b; Ozturk et al. 1995; Ozturk et al. 1996; Zhou et al. 1996) ve fotoiletkenlik(Dundar et al. 2008; Erbahar 2006) özelliklerinin incelenmesi konusunda grubumuzda daha önce yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır.

Organik-inorganik heteroyapıların incelenmesi, bu yapıların güneş pili ve gaz sensörü uygulamalarının araştırılması hem yenilenebilir enerji ihtiyacı göz önünde tutulduğunda hem de gaz sensörlerinin sağlık ve güvenlik gibi teknolojik alanlarda

kullanım alanı bulunduğu düşünüldüğünde önemi bir kat daha anlaşılacaktır. Ancak deneysel olarak tüm organik ve inorganik bileşiklerin hepsinin heteroyapılarının elde edilmesi ve bu yapıların gaz algılama ve fotovoltaik özelliklerinin belirlenmesi çok fazla maliyetli ve zaman gerektirmektedir. Diğer taraftan organik-inorganik heteroyapıların arayüzeyindeki fiziksel özelliklerin anlaşılması oldukça önemlidir. Dolayısıyla DFT yöntemiyle gaz sensör ve güneş pili uygulamaları için uygun olabilecek malzemeler araştırılması önem arz etmektedir.

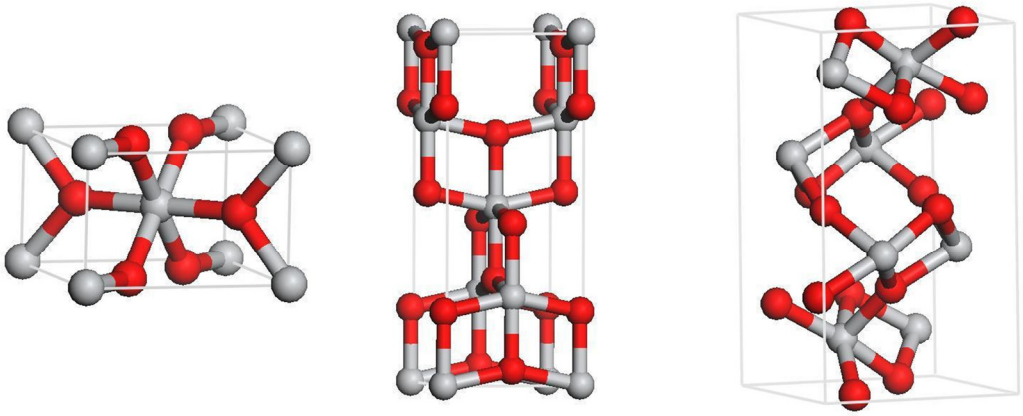
Bu tez kapsamında deneysel olarak TiO_2 nanotüp, ftalosiyanin ince film ve TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısı üretildiler. TiO_2 nanotüpler anodizasyon tekniği ile, ftalosiyanin ince filmler ve TiO_2 nanotüpler üzerine ftalosiyanin püskürtme yöntemiyle yapıldılar. Bu her üç yapının uçucu organik bileşik gaz sensör ve fotoiletkenlik özellikleri incelendi. Teorik olarak rutil TiO_2 (110) yüzeyi, ftalosiyanin ve TiO_2 yüzeyi / ftalosiyanin heteroyapısının yapısal optimizasyonu, toplam enerjileri ve elektronik özellikleri SIESTA kodu ile hesaplandı.

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölüm kullanılan malzemelerle ile ilgili bilgiler içermektedir. Bu bölümün ilk kısımda ftalosiyaninlerin kullanım alanları ve genel özellikleri ile ilgili bilgiler verildi. İkinci kısımda titanium oksitin (TiO_2) genel özellikleri ve kullanım alanlarından bahsedildikten sonra TiO_2 nanoyapılar ve özellikle anodizasyon yöntemiyle üretilen TiO_2 nanotüpün oluşum mekanizması hakkında bilgi verildi. Üçüncü kısımda genel olarak organik-inorganik heteroyapılar hakkında bilgiler verildikten sonra hetero eklemlerin bant yapıları ve elektriksel olarak davranışları hakkında biraz bilgi verildi.

2.1. TiO_2 Nanoyapılar

Titanyum dioksit (TiO_2) başlıca bilinen üç kristal yapı rutil (tetragonal, a=b=4.584Å, c=2.953Å) anataz (tetragonal, a=b=3.782Å, c=9.502Å) ve brokit (ortorombik, a=5.436Å, b=9.166Å, c=5.135Å) şeklinde sıralanabilir (Lide 2009-2010). Şekil 2.1' de bu farklı kristal yapıdaki TiO_2 birim hücreleri verilmiştir. Her üç kristal yapıda da Ti atomları 6 bağ yapmakta ve O atomları 3 bağ yapmaktadır. TiO_2' nin anataz ve brokit fazı kararsız (metastabil) yapıdadır, ısıl işlem ile faz değişimi gerçekleşmektedir (Hanaor and Sorrell 2011). Metastabil bu fazlar belli sıcaklıklara ısıtılarak rutil faza geçmektedirler. TiO_2 rutil fazı her sıcaklıkta stabil bir fazdır ve kararlı faz olarak bilinir. TiO_2 rutil fazının bant aralığı 3.06 eV (Pascual et al. 1978) iken, anataz fazının bant aralığı 3.3 eV ve brokit fazının bant aralığı ise 3.5 eV (Zallen and Moret 2006) olarak bulunmuştur.



Şekil 2.1. Farklı kristal yapılı TiO_2 birim hücreleri anataz (a), rutil (b) ve brokit (c).

TiO_2 hidrojen üretimi ve saklamada, güneş pillerinde, foto katalizörlerde, elektro-katalizörlerde, sensörlerde, beyaz boyar maddelerde, korozyon korumalı kaplamalarda, kendi kendini temizleyebilen ve antibakteriyel yüzeylerde, şarj edilebilir pillerde, seramiklerin optik kaplamalarında ve elektrikli cihazlarda varistör olarak kullanılır (Khataee and Mansoori 2011; Winkler 2003). TiO_2 özellikle dünyada en geniş çapta kullanılan beyaz boyar maddedir. TiO_2' nin en önemli işlevi boya maddesi olarak plastik, kâğıt, mürekkep, fiber, ilaç, gıda ve kozmetik ürünlerinde; parlaklık, beyazlık ve donukluk sağlamasıdır.

2.1.1 Nanoyapılı TiO_2 Üretim Yöntemleri

TiO_2 pek çok yöntemle nanotüp, nanoporoz, nanotel, nanofiber, nanokristal gibi nanoyapılarda üretilmektedir. TiO_2 nanotüpler, nanoporoz alumina kalıp kullanılarak (Hoyer 1996), hidrotermal proses ile (Yao et al. 2003), çekirdeklenme ile büyüterek (Tian et al. 2003), anodizasyon tekniği kullanılarak (Gong et al. 2001)

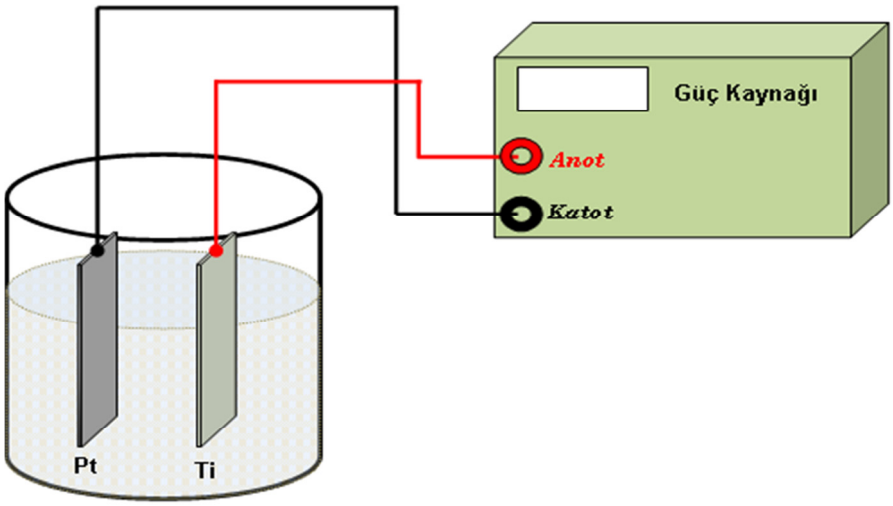
üretilmektedir. TiO_2 nanoteller, fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle, hidrotermal proses ile, nanoporoz alümina kalıp kullanarak sol-jel metodu vb yöntemlerle üretilmektedirler (Chen and Mao 2007). Genel olarak nanoyapılı TiO_2 üretmek için şu yöntemler kullanılmaktadır: fiziksel veya kimyasal buhar biriktirme, elektrokimyasal, plazma kaplama, hidrotermal, anodizasyon, sol-jel vs' dir (Chen and Mao 2007; Grimes and Mor 2009; Khataee and Mansoori 2011). Bu tez çalışmasında TiO_2 nanotüp üretildiği için daha çok bu konuda bilgi verildi. Ucuz, çok düzenli nanotüp elde etmeyi sağlayan ve nanotüp boyutlarının kolay kontrol etmeye olanak sağlayan bir yöntemdir.

Anodizasyon tekniği, bir çeşit oksitleme tekniği olmasına rağmen düzenli bir nanotüp yapısı oluşturmak için de kullanılan yaygın bir yöntemdir. İlk kez F. Keller'in anodik oksidasyon yöntemiyle poroz bir alumina yapısı (Keller et al. 1953) oluşturmasından bu yana yapılan çalışmalar oldukça geliştirilmiştir. Şimdilerde son derece düzenli alumina nanotüp yapıları oluşturulmakla birlikte bu düzenli nanotüp serileri kalıp olarak kullanılabilmektedir. Titanyum ve alaşımlarının anodizasyonu, ilerleyen zamanlarda üretilmeye başlanmıştır ve ilk kez 1999 yılında nanoporoz bir titanya yapı sentezlemiştir (Zwilling et al. 1999a; Zwilling et al. 1999b). Titanya nanoporoz yapısının sentezlenmesinden sonraki yıllarda Grimes ve ekibi tarafından ilk defa hidrofluorik asit içeren bir çözelti içerisinde TiO_2 nanotüp dizini imal edilmiştir(Gong et al. 2001). Bu çalışmaları sonucunda farklı anodizasyon gerilimleri için boyları 200 nm – 400 nm, çapları ise 22 nm – 76 nm şeklinde değişen farklı ebatlarda TiO_2 nanotüpler üretmişlerdir.

2.1.2 Anodizasyon Yöntemiyle TiO_2 Nanotüp Üretimi

Titanyum folyo veya ince filmin anodizasyonu 2 elektrotlu elektrokimyasal hücrede (Şekil 2.2) sabit gerilim veya sabit akım koşulları altında gerçekleşmektedir.

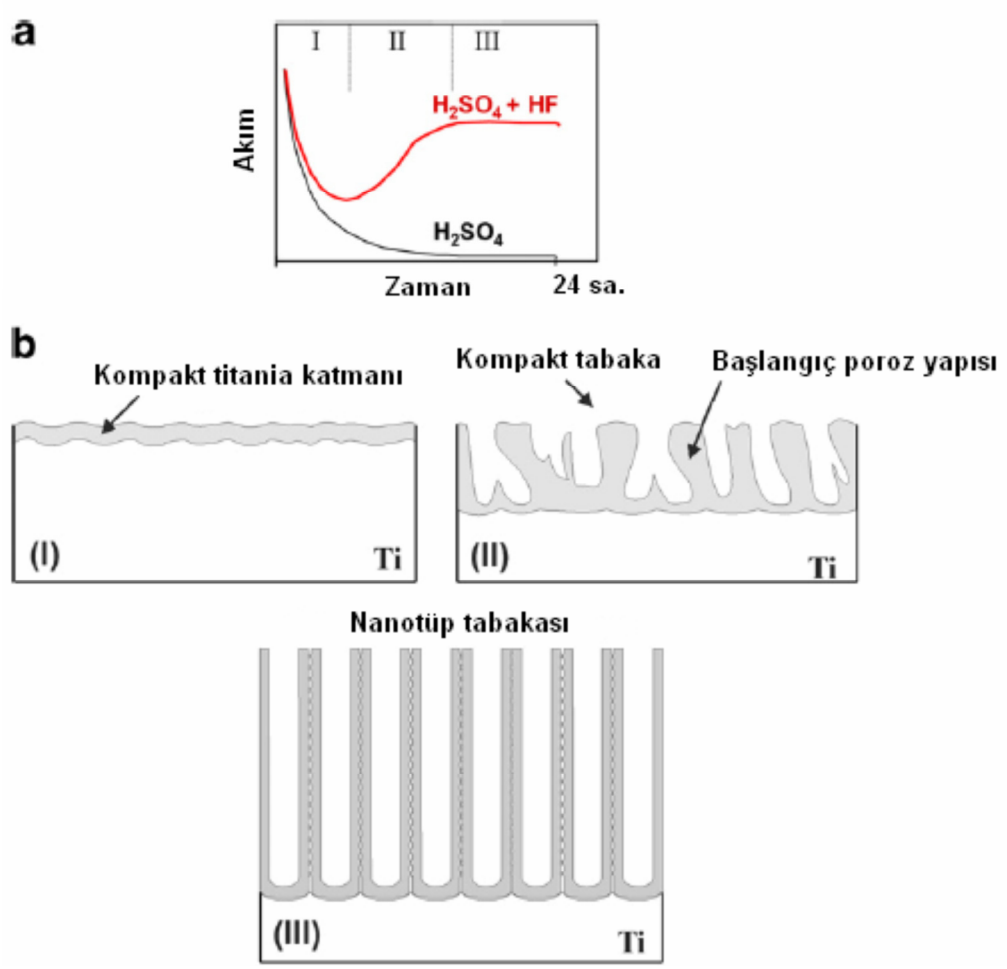
Titanyum anot (+) ve Platin katot (-) olarak alındığı iki elektrotlu işlemde çözeltide bulunan oksijen iyonlarının titanyumu oksitlemesi ve akabinde F^- iyonları içeren elektrolit, nanotüp oluşum mekanizmasının anlaşılmasında önemli rol oynamaktadır. Tüp oluşumunda, uygulanan gerilim, anodizasyon süresi, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit ve pH gibi faktörler, tüplerin çapı, boyu, duvar kalınlığını hatta tüplerin kristal yapısını dahi etkileyen parametrelerdir (Colak 2008; Grimes and Mor 2009).



Şekil 2.2. Anodizasyon sisteminin şematik bir gösterimi.

Flor iyonu içeren çözelti içerisinde TiO_2 nanotüp oluşum mekanizması şöyle açıklanabilir. Kompakt bir oksidin metal yüzeyinde anodik olarak büyütülmesi ve tüp oluşumu en basit yaklaşımla, anodik oksit oluşumu ile oksidin kimyasal çözünmesi arasındaki denge ile açıklanır (Grimes and Mor 2009; Macak et al. 2007; Mor et al. 2006). Florür iyonlarının varlığıyla kompleks bir yapıya sahip olan sistem, oluşan TiO_2'nin sürekli olarak bir kimyasal çözünmeye maruz kalmasına neden olur. Şekil 2.3a' de farklı iki çözelti için akım-zaman grafiği verilmiştir (Macak et al. 2007). Genelde flor iyonu içermeyen çözeltiler ile Ti anodizasyonu kompakt TiO_2

oluşumasını sağlar. Şekil 2.3a' da H_2SO_4 çözeltisindeki akım-zaman grafiğinde de akımın üstel düşmesi kompakt oksitin oluştuğunu göstermektedir. Flor içeren HF + H_2SO_4 çözeltisi için akım önce hızlı düşmekte (I), daha sonra artmakta (II) ve son olarak sabitlenmektedir (III). I bölgede akımın hızlı düşmesi Ti üzerinde kompact TiO_2 katmanın oluşmasını sağlar. II bölgede akımın artması flor iyonlarının oksit katmanını kimyasal olarak çözmeye başlaması ve böylece poroz bir yapının oluşmasını sağlar. III bölgede akımın hemen hemen sabitlenmesi oksit oluşumu ile oksitin çözünmesinin dengelendiğini gösterir ve böylece nanotüpler oluşur. Şekil 2.3b' de TiO_2 nanotüp oluşumu akım zaman grafiği ile paralel olarak şematize edilmiştir (Macak et al. 2007). Oksit oluşum hızı ile oksitin çözünme hızının dengede olduğu durumda TiO_2 nanotüp oluşur (Macak et al. 2007).



Şekil 2.3. (a) Ti' nin florür içeren ve içermeyen çözeltilerdeki anodizasyonunun akım – zaman grafiği, (b) akım- zaman grafiği ile ilişkilendirilmiş TiO_2 nanotüpün oluşumunu anlatan şematik bir gösterim (Macak et al. 2007).

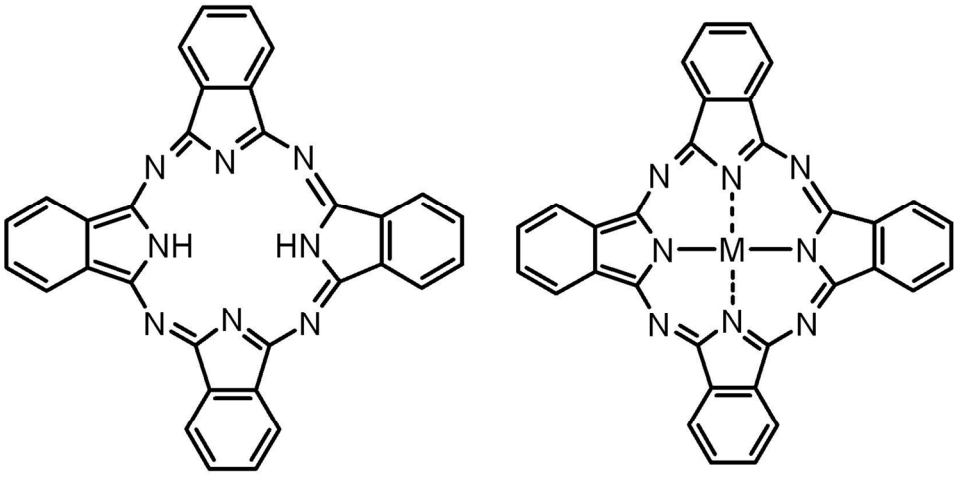
2.2. Ftalosiyaninler

18 π elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmaktadırlar. Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyaninlerin orijinal adı Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki nafta ve koyu mavi anlamındaki siyanin kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır.

Ftalosiyaninler, çeşitli metallerin molekül merkezine girebildiği ve benzo gruplarının periferal ve nonperiferal pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin bağlanması ile moleküle bir takım karakteristik özellikler kazandırabilen (çözünürlük, termal kararlılık, elektronik özellikler v.b.) makro moleküllerdir (Moser and Thomas 1983). Ftalosiyanin çekirdeğine periferal ve nonperiferal substitüentlerin ilavesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlamaktadır.

2.2.1. Ftalosiyaninlerin Yapıları

Teknolojik ürünler sınıfına giren metalsiz ve metallo ftalosiyaninler de (şekil 2.4) günümüzde çok önem kazanmıştır.

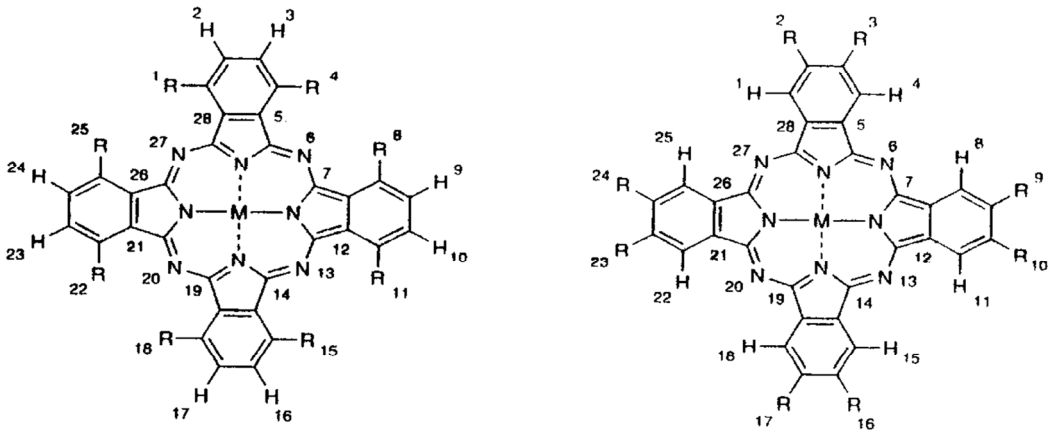


Şekil 2.4. Metalsiz (a) ve metalli (b) ftalosiyaninler.

Ftalosiyaninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir (Lever 1965). Ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu

varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanin türevi elde edilir (Leznoff and Lever 1989-1996).

Ftalosiyaninin kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuna ve sübstitüentlerine bağlıdır. Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferal pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla sübstitüsyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle arttırılabilir. Sübstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- sübstitüe ftalosiyaninler 2,3- ve 1,4-sübstitüe olarak adlandırılırlar (Şekil 2.5). Bunlar sırasıyla 4-,4,5- ve 3-,3,6-sübstitüe ftalonitrillerden hazırlanırlar. Ayrıca bunlardan tetra- ve okta-sübstitüe ftalosiyaninler, 1,3,8,10,15,17,22,24-okta substitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,17,18,22, 23,24,25-hekzadeka substitüe ftalosiyaninler hazırlanır.



Şekil 2.5. Ftalosiyanin halkasındaki sübstitüentlerin pozisyonları.

Ftalosiyaninler yükseltgenip veya indirgenebilen bileşiklerdir. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi ftalosiyanin halkasında da şartlara

bağlı olarak tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki farklı kimyasal şekilde sınıflandırılabilirler. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerir, organik çözücülerde çözünmez, vakumda yüksek sıcaklıkda süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu yapıdan ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri, elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdırlar. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 2000 °C'nin üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın sağlam olmasıdır. Ftalosiyaninlerin kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden ayrılabilir.

Renk ve yüksek kararlılık ftalosiyaninlerin en önemli fiziksel özellikleridir. Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi substitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

2.2.2. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Orijinal sübstitüe Pc'lerin dizaynı onların uygulama amaçları ile yakından ilgilidir. Periferal bölgede çözülebilir sübstitüentler taşıyan Pc'ler geniş bir kimyasal ve fiziksel özellik aralığına sahiptir.

Bu özellikler arasında yüksekçe konjuge π elektron sistemleri, yakın IR bölgesinde yüksek absorpsiyon, doplama artışıyla değişik iletkenlik sergileme yeteneği ve fotokatalitik etkiler sayılabilir.

Uygulamalarda; Pc'ler genellikle LB (Lagmuir-Blodget) tekniği, yüksek vakum buharlaştırması tekniği ve spin-coated gibi farklı metotlar kullanarak uygun bir substrat üzerinde ince film olarak Pc moleküllerinin bırakılması ile hazırlanırlar. Çeşitli cihazlarda kullanılacak olan Pc'lerin ince filmleri kullanılmadan önce onların elektriksel (d.c ve a.c.) özellikleri hesaba katılmalıdır. Aktive edici tabakaya sahip herhangi bir cihaz üretmek için yapılmış Pc filmlerinin a.c. ve d.c. elektriksel iletkenliklerinin her ikisi üzerinde sıcaklığın etkilerini bilmemiz gerekir. Böylece doğru tasarım yapılabilir.

Ftalosiyaninler, yazıcı mürekkebi, boya, plastik, petrokimyada katalizör ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi ftalosiyaninlere yeni uygulama alanları açmıştır. Malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyaninler {Hanack,1995,1989-Schulz, 1991} örneğin, non lineer optik malzeme olarak (Casstevens et al. 1990; Leznoff and Lever 1989-1996), sıvı kristal olarak (Masurel et al. 1987; J. Simon et al. 1989), moleküler yarı iletken olarak (J. Simon and Andre 1985), elektrofotografide (Gregory 1991), optik veri depolamada (Kuder 1988), fotovoltaik hücrelerde (Wöhrle and Meissner 1991), gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak (Guillaud et al. 1998; Valli 2005; Zhou et al. 1996), elektrokromik madde olarak (Rodriguez-Mendez and de Saja 2009) ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak (Moreira et al. 2008) ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır.

2.3. Organik – İnorganik Heteroyapılar

Heteroyapılı malzemeler en geniş anlamda farklı içeriğe sahip malzemelerin arayüzeylerinin birleştirilmesi ile oluşan sistemlerdir. Malzeme biliminde büyük ölçüde farklı özellikler kazandırılmış malzemerin üretimini, tasarımını ve gelişimini konuları araştırılmaktadır. Birkaç tane temel heteroyapı metal- metal(Liu et al. 1995), metal-polimer (Bognitzki et al. 2000), inorganik yarıiletken eklemler(Milliron et al. 2004), inorganik yarıiletken - metal eklemler, inorganik-organik yarıiletken eklemler (Guo et al. 2008b; Guo et al. 2008a) ve yarıiletken –karbon nanotup eklemler (Mieszawska et al. 2005) şeklinde sıralanabilir. Örneğin organik-inorganik heteroyapılı malzemeler organik özelliğe sahip moleküllerin kovalent veya kovalent olmayan davranışa sahip inorganik yapının yüzeyine tutturulmuş yapıları içermektedir. Bu heteroyapılı malzemelerin özellikleri bileşenlerin arayüzeyinde oluşan süreçlere ek olarak her bir bileşenin özelliklerinin toplamından oluşmaktadır. Tamamıyle yeni veya gelişmiş fiziksel ve kimyasal özellikleri, organik ve inorganik bileşenler arasındaki güçlü etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Organik-inorganik arayüzeyindeki nanoyapıların varlığı her bir bileşenin özelliklerinden farklı olmasını sağlamaktadır. Inorganik ve organik malzemelerden oluşan bir heteroyapı üretildiğinde kısmen de olsa her bir bileşenin elektronik ve optik özellikleri taşımaya devam edilmektedir.

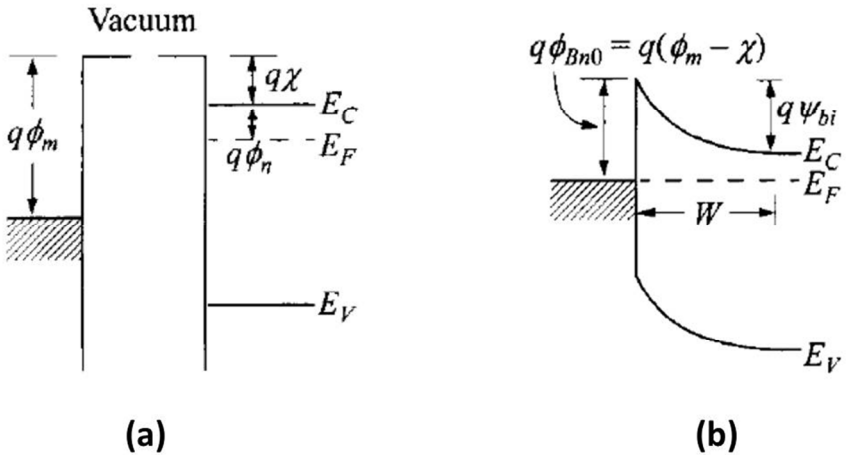
Organik – inorganik heteroyapılar optik, elektronik, ionik, güneş pili, koruyucu katman katalizör, sensör, biyoloji, enerji depolama ve dönüştürme gibi pek çok kullanım alanı bulunmaktadır (Gomez-Romero and Sanchez 2004; Nalwa 2004). Yakın zamanda Guo ve grubu, çok üstün performans gösteren CdS-PPy organik-inorganik hibrit nanotel üretmişler(Guo et al. 2008a). Üretilen nanotel karanlık ortamda oldukça yüksek yalıtkan özellik sergilerken beyaz ışık ile uyarıldığı zaman iletkenliğinin şaşırtıcı bir şekilde arttığı gözlemlenmiş. Öte yandan CdS-PPy

heteroeklem nanotelin I-V eğrisi bir tek CdS nanotelin benzemekle birlikte elde edilen yapı tipik diyot özellikleri göstermiş (Guo et al. 2008a). Diğer taraftan organik/inorganik hibrit güneş pilleri ucuz ve kolay sentezlenme yöntemleri ve yüksek dayanıklılıklarından dolayı oldukça yoğun ilgi toplamaktadır (Günes and Sariciftci 2008; Peet et al. 2007). Bir diğer kullanım alanı olan sensör için Huiling ve grubu polyanilin (PANI)/TiO_2, (PANI)/SnO_2 ve (PANI)/In_2O_3 organik – inorganik heteroyapılar üretmişler ve bu heteroyapıların amonyak gaz algılama özelliklerini etmişlerdir (Huiling et al. 2010). Heteroyapıların ince film PANI' ye göre sensör cevabı ve geri dönüş süresinin daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Siviero ve grubu ZnPc-TiO_2 nanoyapılı hibrit gaz sensörlerini süpersonik ışın ile üretmişler ve duyarlılık, dayanıklılık, geri dönüş zamanı gibi sensör özelliklerini saf ZnPc ile karşılaştırarak hibrit yapının etkisini incelemişlerdir (Siviero et al. 2007; Siviero et al. 2008). Gaz sensörü uygulamasında saf ZnPc, ZnPc-TiO_2 ve ZnPc-TiO_2-ZnPc nanoyapıların farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda incelemişlerdir. Metanole karşı en iyi duyarlılığı ZnPc-TiO_2-ZnPc hibrit yapısının olduğunu tespit etmişlerdir (Siviero et al. 2007; Siviero et al. 2008).

2.3.1. Metal-Yarıiletken eklem

Bu kısımda anlatılanlar Sze ve NG tarafından yazılan yarıiletken cihazlar fiziği kitabından yararlanıldı (Sze and NG 2007). Metal-yarıiletken istemleri hususundaki ilk çalışmalar 1874 yılında Braun tarafından nokta kontakların toplam dirence bağımlılığını incelemesi ile ortaya çıkmıştır. Çeşitli yapıdaki nokta kontaklar 1904 yılından sonra çeşitli uygulama alanlarına sahip olmuşlardır. Metal bir malzeme bir yarıiletken malzeme ile temas haline getrildiğinde metal-yarıiletken arasındaki arayüzey bölgesinde bir bariyer oluşmaktadır. Bu bariyer tabakasının kapasitif davranışından faydalanarak akım iletimi kontrol edilmektedir. Şekil 2.6a' da temas halinde bulunmayan yüksek iş fonksiyonuna sahip bir metal ile n-tip yarıiletken

malzemelerin band yapılarının birbirilerine göre durumunu göstermektedir. Bu iki malzeme bir araya getirildiği zaman tek bir sistem olarak ısıl denge sağlanıncaya kadar elektronlar yarıiletkenden metale doğru akacaktır. Denge durumunda her iki malzemenin Fermi seviyeleri aynı hizada olacaktır. Metaldeki fermi seviyesine bağlı olarak yarıiletkenin fermi seviyesinin değeri iki malzemenin iş fonksiyonları arasındaki fark kadar azalacaktır (şekil 2.6b). İş fonksiyonu vakum seviyesi ile Fermi seviyesi arasındaki faktır. Bu değer kontak halinde olmayan metal için $q\Phi_m$ ve yarıiletken için $q(\chi+\Phi_n)$'dir.



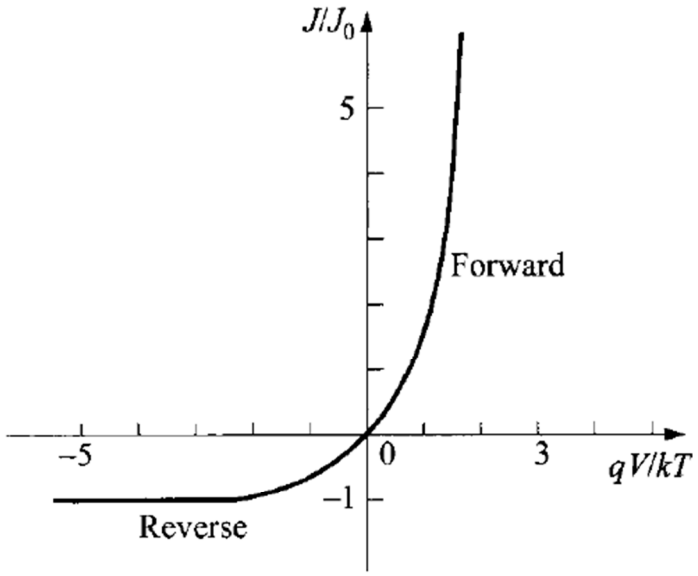
Şekil 2.6. Meta l- n-tip yarıiletken kontağın enerji bant diyagramı. (a) metal ve yarıiletkenin ayrı olduğu ve (b)metal-yarıiletken kontağın olduğu durum (Sze and NG 2007).

Metal-yarıiletken kontağının arınma bölgesi tek taraflı p-n ekleme benzemektedir. Temas halinde yarı iletkenin değerlik ve iletim bandları metali Fermi seviyesine bağlı olarak belirli bir hizaya gelirler. Metalin Fermi seviyesine olan bu bağımlılık yarıiletkenlerdeki Poisson denkleminin çözümündeki sınır şartlarını oluşturmaktadır. Metal ve yarıiletken arasında kontak olduğunda bariyer yüksekliği $q\Phi_{Bn0} = q(\Phi_m - \chi)$ şeklindedir.

2.3.2. Yarıiletken eklemler (P-N)

Bu kısımda anlatılanlar için de Sze ve NG tarafından yazılan yarıiletken aygıtlar fiziği kitabından yararlanıldı (Sze and NG 2007). P-n eklemler, yarıiletken aygıtların çalışma prensiblerinin anlaşılması ile birlikte yeni elektronik aygıtların üretimi konusunda oldukça büyük bir öneme sahiptir. P-n eklem teorisi yarıiletken aygıtlar fiziğinin bulunuşu ile hemen hemen aynı zamanlarda ileri sürülmüştür. P-n eklemlerin akım-voltaj karakteristiğinin temel teorisi Shockley tarafından oluşturulmuş ve daha sonra bu teori Sah, Noyce, Shockley ve Moll tarafından geliştirilmiştir. Temel olarak p-n eklem iki kısımlı bir aygıtdır ve genellikle katkılama aygıt yapısı ve besleme yönü gibi parametrelere oldukça bağlıdır. İdeal akım-voltaj karakteristiği 4 yaklaşım üzerine kuruludur. (1)Ani arınma tabaka yaklaşımı; arınma bölgesi sınırlarında meydana gelen dipol tabakasının oluşturduğu potansiyel tarafından oluşmaktadır, p-n eklemin eklem bölgesi dışındaki kısımları nötr olarak kabul edilmektedir, (2) Boltzmann yaklaşımı, (3) Düşük eklenti yaklaşımı; azınlık yük taşıyıcılarının konsantrasyonun çoğunluk yük taşıyıcılarına oranla küçük olması, (4) Arınma bölgesinde oluşum/yok olma(generation-recombination) akımı gerçekleşmediğinde, elektron ve boşlukların oluşturduğu akım sabittir. Şekil 2.7' da ideal bir diyot için akım gerilim grafiği verilmiştir. Diyot için toplam akım yoğunluğu ifadesi aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$J = J_p + J_n = J_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{kT}\right)} - 1 \right] \qquad (2.1)$$



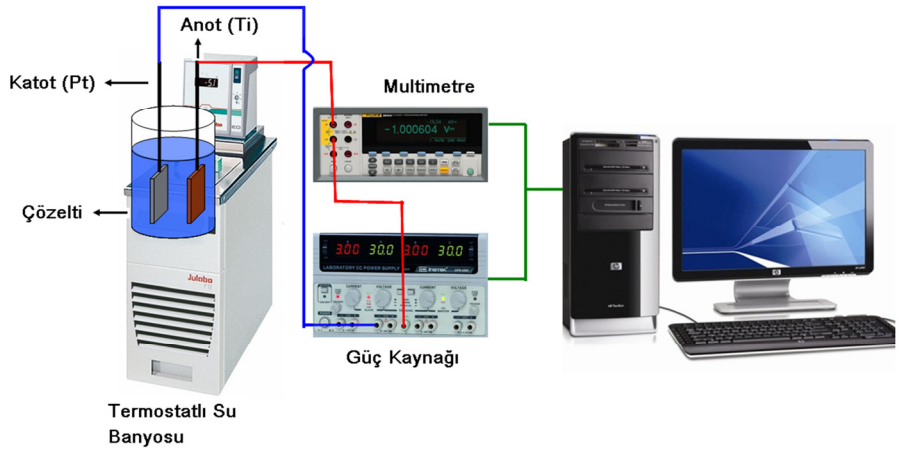
Şekil 2.7. İdeal bir diyot için akım - gerilim grafiği (Sze and NG 2007).

3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu kısımda TiO_2 nanotüp üretimi, ftalosiyanin ince film oluşturma, TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısının üretimi sırasında kullanılan yöntem ve materyaller hakkında genel bilgiler verildi. Bu üretilen yapıların yapısal analizleri, fotoiletkenlik ve gaz algılama ölçümlerinin nasıl alındığı, ölçülen numune, ölçme tekniği ve deneysel düzeneklerin nasıl olduğuna değinildi.

3.1. TiO_2 Nanotüp Üretimi

TiO_2 nanotüpler, Ti ince filmi ve folyo kullanılarak anodizasyon yöntemiyle elde edildiler. İki elektrotlu anodizasyon ile TiO_2 nanotüpler, anodizasyon sıcaklığı, anodizasyon voltajı ve anodizasyon çözeltisi parametrelerine bağlı olarak üretildiler. Şekil 3.1. de anodizasyon sisteminin şematik bir görünümü verilmektedir. Anodizasyon parametrelerini kontrol etmek için Sirkülasyonlu (Termostatlı) Su Banyosu (Julabo F32-MC) ve Güç Kaynağı (Laboratory DC Power Supply INSTEK-GPS 4303) cihazları kullanıldı. Anodizasyon sırasında geçen akımı okumak için Multimetre (8846A Fluke Digital Multimeter) bilgisayar kontrollü olarak akım eş zamanlı kaydedildi. Anodizasyon işlemi için Ti anot (+) ve Pt katot (-) olarak kullanıldı. Anodizasyon çözeltisi andizasyon öncesi belli bir süre manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve daha sonra su banyosu ile anodizasyon sıcaklığı istenen değere sabitlendi. Ti ince film ve Ti folyo kullanılarak TiO_2 nanotüp üretimi daha ayrıntılı anlatılacaktır.



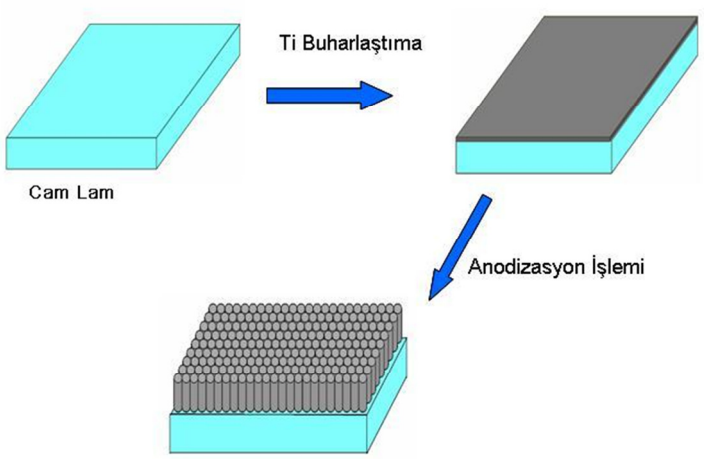
Şekil 3.1. Anodizasyon sisteminin şematik gösterimi.

3.1.1. Titanyum İnce Film Kullanarak TiO_2 Nanotüp Üretimi

Önceden temizlenmiş mikroskop lam, quartz ve silisyum altlıklar üzerine ısıl buharlaştırma yöntemi ile Ti ince film kaplandı. Temizleme işlemi altlıkların 10'ar dakika ultrasonik banyoda sırasıyla deterjan (mikro 90), saf su, aseton, saf su, metanol ve saf su şeklinde yapıldı. Kullanılan saf su 18 MΩ dirence sahiptir. En son durulamadan sonra, altlıklar azot ile kurutuldu. Altlıkların temizlenmesi ile ilgili ayrıntılı bilgi daha önceki yüksek lisans tezinde mevcuttur (Kilinc 2006). Temizlenen altlıklar üzerine, altlık sıcaklığı 200 ºC iken yaklaşık 1000 nm kalınlığında Ti ısıl buharlaştırma sisteminde (Leybold Univex 450 evaporator) $9x10^{-6}$ mbar vakumda kaplandı.

Ti ince film kaplamadan sonra 25x15 mm boyutlarında numuneler kesildiler. Bu Ti ince film numuneleri anodizasyon yöntemi ile nanotüp üretiminde kullanıldılar. TiO_2 nanotüp üretimi, anodizasyon voltajı, anodizasyon sıcaklığı ve

anodizasyon çözeltisine bağlı olarak incelendi. Sulu HF çözeltisi ve polar organik bir malzeme olan etilen glikol içinde NH_4F çözeltisi olmak üzere iki farklı çözelti kullanıldı. Anodizasyon voltajı bu çözeltilere göre farklılık gösterdi. Sulu HF çözeltisi için anodizasyon voltajı 0 ile 20 V arasında değiştirildi. Etilen glikol- NH_4F çözeltisi için anodizasyon voltajı 0 ile 60 V arasında değiştirildi. Anodizasyon sıcaklığı 0 ile 20 ºC arasında değiştirildi. İnce film kullanarak TiO_2 nanotüp üretiminin şematik bir gösterimi şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2. Ti ince film kullanarak TiO_2 nanotüp üretimi için şematik bir gösterim.

3.1.2. Titanyum Folyo Kullanarak TiO_2 Nanotüp Üretimi

Daha önce Ti folyo kullanılarak sulu HF çözeltisi ile TiO_2 nanotüp üretimi için grubumuzda standart koşullar belirlenmişti (Colak 2008; Sennik et al. 2010). Yapılan çalışmada % 1 lik sulu HF çözeltisi kullanarak TiO_2 nanotüp üretildi ve hidrojen gaz sensör uygulama özelliği incelendi. Ayrıca daha önce grubumuzda yapılan tez

çalışmasında sulu HF çözeltisi dışında çözeltiler de kullanılarak TiO_2 nanotüp üretildi (Colak 2008). Ancak sulu HF çözeltisi dışındaki çözeltiler için standart koşullar belirlenmemişti.

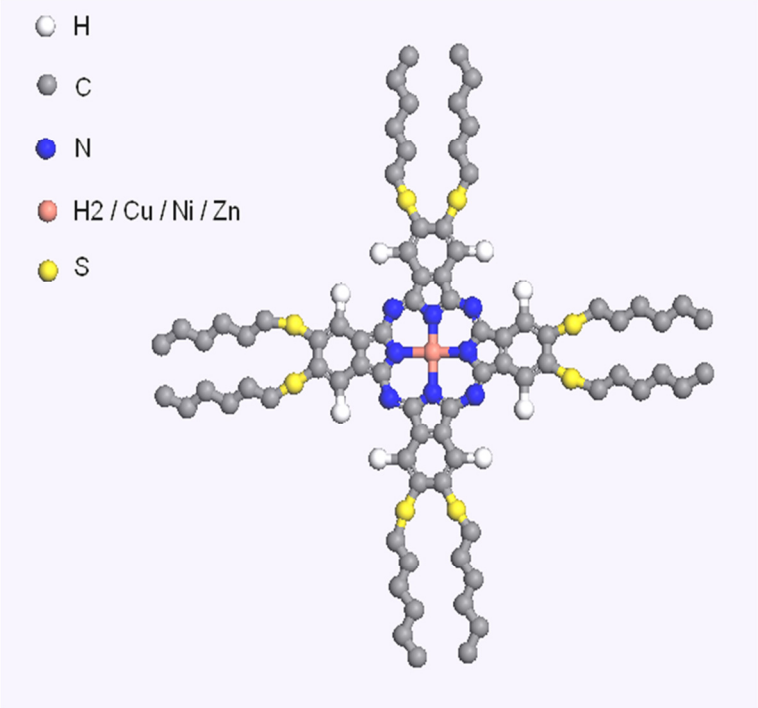
Öncelikle ticari saflıktaki 0.25 mm kalınlıklı Ti folyo 25x15 mm boyutlarında olacak şekilde numuneler yapıldı. Bu Ti folyo numuneler sırasıyla şu işlemlerden sonra anodizasyon için hazır hale getirildi: 1200 ve 2400 lük zımparalarla mekanik zımpara, 1 ve 3 μm tane boyutlu elmas pastalar ile parlatma ve aseton, izopropil alkol, metanol ile ultrasonik banyoda temizleme. Ti folyo numunelerin anodizasyon işlemine hazır hale getirilmesi ile ilgili ayrıntılı bilgi grubumuzda daha önce yapılmış tez çalışmasında mevcuttur (Colak 2008). İlk olarak standart koşulları belirlenen sulu HF çözeltisi kullanıldı. Anodizasyon sıcaklığı 20 ºC de termostatlı su banyosu ile sabit tutuldu. Ti folyo kullanılarak, % 0.5 lik HF çözeltisi içerisinde 20 V sabit gerilim uygulanarak 45 dakikalık anodizasyon süresiyle ortalama 90 nm çaplı ve yaklaşık 500 nm uzunluğunda daha önce yapılan çalışmaya benzer TiO_2 nanotüpler elde edildi.

İkinci olarak, Ti folyo ile etilen glikol ve NH_4F çözeltisi kullanılarak TiO_2 nanotüp üretildi. Anodizasyon çözeltisi ağırlıkça % 0.1 ile 1 aralığında NH_4F miktarı değiştirildi. Anodizasyon voltajı 20 ile 120 V aralığında, anodizasyon sıcaklığı 0.5 ile 20 saat arasında ve anodizasyon sıcaklığı 0 ile 40 ºC arasında değiştirildi. Böylelikle etilen glikol + NH_4F çözeltisi için standart koşullar belirlendi.

3.2. Ftalosiyanin İnce Film oluşturma

Şekil 3.3'de GYTE Kimya Bölümü'den Prof. Dr. Vefa Ahsen' in grubu tarafından sentezlenen sıvı kıristal özellikli oktakisalkiltiyoftalosiyaninlerin

$(C_6S)_8PcM$ {M=2H, Ni, Cu, Zn} moleküler yapısı gösterilmektedir. Şekilde turuncu ile gösterilen merkez atomu değişmektedir.



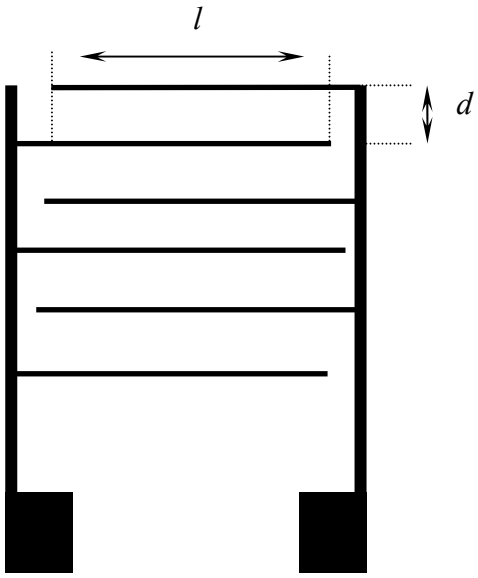
Şekil 3.3. Sıvı kristal özellikli oktakisalkiltiyoftalosiyaninlerin $(C_6S)_8PcM$ {M=2H, Ni, Cu, Zn} moleküler yapısı.

Prof. Dr. Vefa Ahsen' in grubu tarafından polarize mikroskop ve DSC ile $(C_6S)_8PcM$ {M=2H, Ni, Cu, Zn} bileşiklerinin faz geçişleri incelenmiştir (T. V. Basova et al. 2002; T. Basova et al. 2008; Gurek and Bekaroglu 1994). $(C_6S)_8PcM$ {M=2H, Ni, Cu, Zn} bileşiklerinin sıcaklığa bağlı gözlenen faz geçiş sıcaklıkları aşağıdaki tablo 3.1'de verilmiştir. Maddeler oda sıcaklığından 300^0C'ye kadar 10 ºC/dak. ısıtma hızı ile ısıtıldı. 300 ºC'den oda sıcaklığına kadar 10^0C/dak. ısıtma hızı ile soğutuldu. Tüm maddeler 50 ºC sıcaklığın üzerinde sıvı kristal fazda bulunmaktadır.

Tablo 3.1 $(C_6S)_8PcM$ {M=2H, Ni, Cu, Zn} bileşiklerinin sıcaklığa bağlı polarize mikroskopta gözlenen faz sıcaklık bölgeleri.

Malzemeler		**Katı(ºC)**	**Sıvı Kristal (ºC)**	**Bozunma (ºC)**
$(C_6S)_8PcH_2$	**Isıtma**	-25→45	45→300	300→
	Soğutma	-25←5	5←300	
$(C_6S)_8PcCu$	**Isıtma**	-25→13	13→300	300→
	Soğutma	-25←-2	-2←300	
$(C_6S)_8PcNi$	**Isıtma**	-25→36	36→300	300→
	Soğutma		-25←300	
$(C_6S)_8PcZn$	**Isıtma**	-25→34	34→300	300→
	Soğutma	-25←7	7←300	

$(C_6S)_8PcM$ {M=2H, Ni, Cu, Zn} bileşiklerinin gaz sensör ve fotoiletkenlik ölçümleri için quartz cam üzerinde üretilen altın interdijital transdüserlar (IDT) üzerine püskürtme yöntemiyle farklı kalınlıklarda ftalosiyanin kaplandı. Bir IDT iç içe geçmiş parmaklı bir yapıya sahip elektrotlardan oluşur. IDT nin fotolitografi yöntemiyle üretimi daha önceki tezde ayrıntılı olarak anlatılmıştır (Kilinc 2006). IDT üretiminin aşamaları sırasıyla; quartz cam temizleme, metal kaplama, fotoresist kaplama, pozlama-banyo ve metal aşındırma işlemlerinden oluşmaktadır. Aşağıdaki şekil 3.4'de bir IDT'nin görünümü verilmektedir. Burada *d*, elektrotlar arası mesafe *l*, elektrotların örtüşme uzunluğu ve *n* de parmak sayısıdır.



Şekil 3.4. İnterdijital Transduserin şematik bir gösterimi.

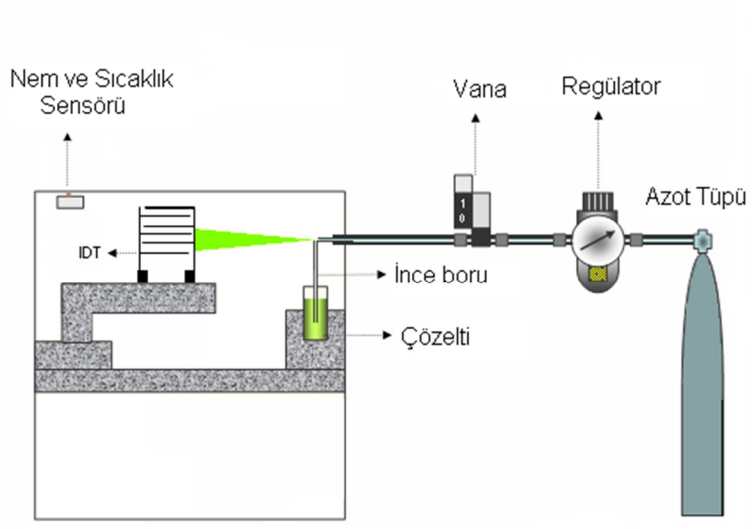
İnce filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için IDT'nin geometrik yapısına bağlı olarak iletkenlik,

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{I.A}{(V/d)} = \frac{I}{V}\frac{d}{(2n-1)l.h} \qquad (3.1)$$

denklemiyle ifade edilir. Denklem (3.1)' de *J* akım yoğunluğu, E elektrik alan, *I* ölçülen akım, *A* elektrotlar arasının kesit alanı, *h* elektrot kalınlığı ve *V* uygulanan gerilim değeridir (Snow and Barger 1989).

Gaz sensör ve fotoiletkenlik özellikleri incelenen $(C_6S)_8$PcM {M=2H, Ni, Cu, Zn} bileşiklerinin ince filmleri püskürtme tekniği ile oluşturuldu. Püskürtme tekniği basınç farkının oluşturulması prensibine dayanır. Şekil 3.5'de püskürtme sistemi gösterilmektedir. Püskürtme sisteminde IDT numunelerinin kaplandığı kısım, vakum yapılabilir, gaz akışı ortamı oluşturulabilir veya istenilen gaz ortamı oluşturulabilir. Ayrıca ortamın nem ve sıcaklığı sensör aracılığı ile belirlenebilir. Azot şekil 3.5'de

görüldüğü gibi çözeltiye daldırılmış ince boru üzerinden belli bir hızla geçirilerek borunun ucunda düşük basınç elde edilir. Borunun ucu düşük basınçlı olduğundan çözelti yukarı doğru çıkar ve hızla akan gaz ile IDT numunesi üzerine püskürtülmüş olur. Çözeltide kullanılan çözücü uçucu bir madde olarak seçilir ki gazla beraber çözelti IDT numunesi üzerine giderken çözücü uçsun. Böylece IDT numunesi üzerine istenilen madde kaplanmış olur. $(C_6S)_8PcM$ {M=2H, Ni, Cu, Zn} bileşikleri kloroformda (1mg madde + 1ml kloroform) çözülerek oda sıcaklığında ve azot ortamında püskürtme tekniği ile IDT numuneleri üzerine farklı kalınlıklarda (50 nm, 100 nm ve 200 nm) kaplandı. Kalınlık farkını göz önünde bulundurmak için bileşik formülüne kalınlık da eklenmiştir. Mesela 100 nm kalınlıklı $(C_6S)_8PcCu$ ince filmi $(C_6S)_8PcCu$-100 şeklindeki kısaltma ile gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Püskürtme kaplama sisteminin şematik gösterimi.

3.3. TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısı Üretimi

Gaz sensör ve fotoiletkenlik uygulamalarında kullanılmak üzere üretilen TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısı için ayrı ayrı TiO_2 nanotüpler kullanıldı. Fotoiletkenlik ölçümleri için Ti folyo kullanılarak, % 0,5 lik HF çözeltisi içerisinde 20 V sabit gerilim uygulanarak 45 dakikalık anodizasyon süresiyle ortalama 90 nm çaplı ve yaklaşık 500 nm uzunluğunda daha önce yapılan çalışmaya benzer TiO_2 nanotüpler elde edildi. Elde edilen TiO_2 nanotüpler kuru hava ortamında 300 ºC sıcaklıkta 5 saat tavlandı. Tavlama işleminden sonra TiO_2 nanotüpler üzerine püskürtme yöntemiyle yaklaşık 200 nm sıvı kristal özellikli $(C_6S)_8PcM$ {M=2H, Ni, Cu, Zn} ince filmleri kaplandı. Şekil 3.5'de püskürtme kaplama sisteminin şematik gösterimi bulunmaktadır. TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısının fotoiletkenlik ölçümlerini gerçekleştirmek için Ti folyo ile üretilen nanotüpler kullanıldı.

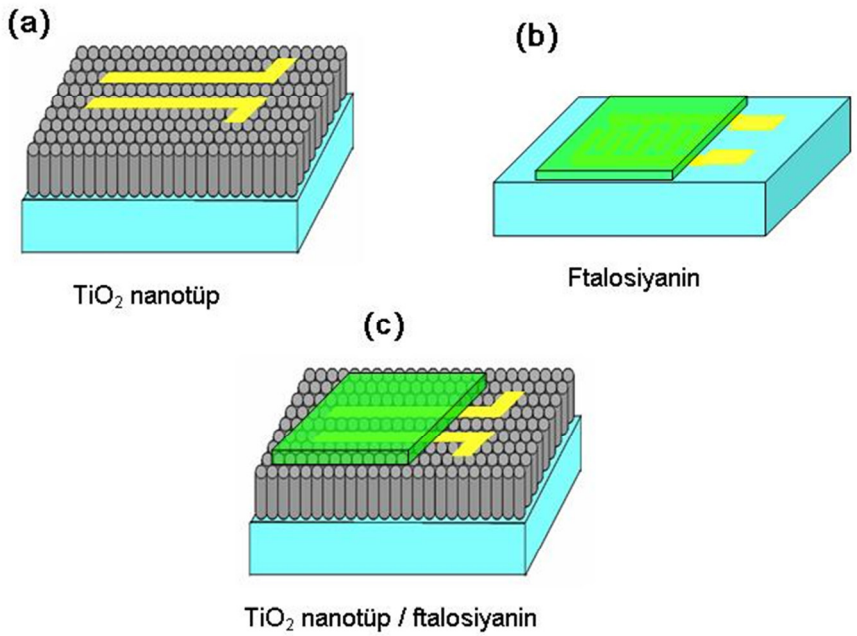
Diğer taraftan gaz sensör ölçümlerini yapmak için Ti ince film ile üretilen TiO_2 nanotüpler üzerine farklı kalınlıklarda CuPc kaplandı. Kullanılan Ti ince film 200 ºC altlık sıcaklığında ısıl buharlaştırma yöntemiyle kaplandı. Kullanılan TiO_2 nanotüpler iki farklı çözelti ile üretildiler. Birincisi, Ti ince film kullanarak % 0.5 lik sulu HF çözeltisi ile 0 ºC anodizasyon sıcaklığında 10 V anodizasyon voltajı uygulayarak 300 saniye sürede TiO_2 nanotüp üretildi. İkincisi, Ti ince film kullanarak % 0.5 lik NH_4F +etilen glikol çözeltisi ile oda sıcaklığında 60 V anodizasyon voltajı uygulayarak 50 saniye sürede TiO_2 nanotüp üretildi. Üretilen TiO_2 nanotüpler kuru hava ortamında 300 ºC ve 500 ºC sıcaklıklarda 5 saat tavlandılar. Bu nanotüpler üzerine Püskürtme yöntemiyle kaplanan CuPc malzemesinin kaplama kalınlığı 50 ile 200 nm arasında değiştirildi.

3.4. Yapısal Karakterizasyon

Üretilen TiO_2 nanotüp, ftalosiyanin ince film ve TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısının yüzey ve yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve X ışınları kırınımı (XRD) ile incelendi. Üretilen inorganik, organik ve organik – inorganik heteroyapısının yüzey SEM görüntüleri, Enstitümüzde Malzeme Mühendisliğinde, Sabancı Üniversitesi, Tübitak-MAM ve Fatih Üniversitesinde alındı. SEM görüntülerini almamıza yardımcı olan tüm laboratuar sorumlusu hocalara ve operatörlere çok teşekkür ederim. Ayrıca üretilen bu yapıların AFM ve XRD ölçümleri okulumuzda Malzeme Mühendisliğinde alındı, bu konuda bize yardımcı olan tüm laboratuar sorumlusu hocalara ve operatörlere çok teşekkür ederim.

3.5. Gaz Algılama Ölçümleri

Üretilen TiO_2 nanotüp, ftalosiyanin ince film ve TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısının uçucu organik bileşik gazları için sensör ölçümleri yapıldı. Her bir yapının gaz sensör ölçümü için kullanılan elektrot yapısı şekil 3.6’ de verilmiştir. İnce film Ti kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüpler üzerine iki Au elektrot kaplanarak sensör ölçümlerine hazır hale getirildiler. Ayrıca TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısının sensör ölçümleri için öncelikle ince film Ti kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüpler üzerine iki Au elektrot kaplandı, daha sonra bu Au elektrotların üzerine gelecek şekilde ftalosiyaninler püskürtme yöntemiyle kaplandılar. Ftalosiyanin ince filmler ise direk quartz cam lamlar üzerine oluşturulan IDT’ ler üstüne kaplandı ve sensör ölçümleri için hazır hale getirildi.



Şekil 3.6. Gaz sensör ölçümünde kullanılan elektrot yapılarının şematik gösterimi (Turkuaz, cam altlığı; kahverengi tüpler, TiO_2 nanotüpleri; açık yeşil, ftalosiyanini ve sarı renk Au elektodu göstermektedir.)

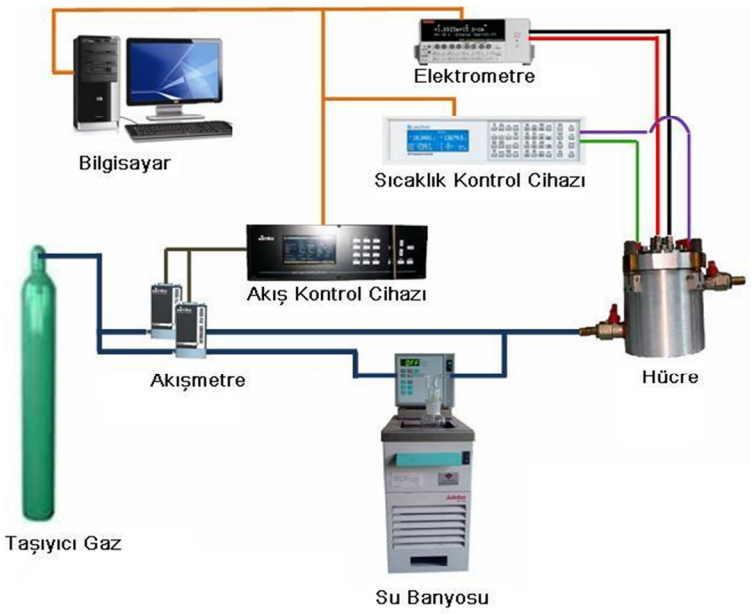
Sensör ölçümü için hazırlanan şekil 3.6'daki üç tip aygıtın uçucu organik bileşiklere (UOB) karşı gaz algılama testleri yapıldı. Ölçülen UOB gazlar, karbontetraklorür, diklorometan, kloroform, etanol, metanol ve izopropil alkol' dür. Bu uçucu organik bileşikler cam yıkama şişeleri içine konuldu ve istenen kısmi basıncı oluşturmak için bu yıkama şişeleri su banyosunda istenen sıcaklığa getirildiler. UOB gazlarını seyreltmek için çoklu gaz kontrol cihazı (MKS 647C) ile kontrol edilebilen gaz akış metreler kullanıldı. Şekil 3.7'de gaz test sisteminin şematik bir gösterimi verilmiştir. İnorganik, organik ve heteroyapılı sensör aygıtlarına sabit 1V gerilim uygulandı ve zamanla sensör akımı bilgisayar kontrollü elektrometre (Keithley 6517A) ile ölçüldü. İstenen sıcaklıkta sensörlerden geçen akımın sabitlenmesi için taşıyıcı gaz altında belli bir süre beklendi, sonra istenen

UOB gazı istenen konsantrasyonda ölçüm hücresine verildi ve cevap süresi için belli bir süre beklendi. Daha sonra taşıyıcı gaz ile sensörler temizlendi. Bu işlemler farklı sıcaklık ve farklı UOB gaz konsantrasyonlarında tekrar edildi. Sensörlerin istenen sıcaklıkta ölçümleri için Lakeshore 340 sıcaklık kontrol cihazı kullanıldı, sensörlerin sıcaklığını ölçmek için Pt-100 ve sensörleri ısıtmak için 50 ohm luk ısıtıcı direnç kullanıldı. Sensörler oda sıcaklığı ile 200 ºC sıcaklık arasında test edildiler.

Bu TiO_2 nanotüp, ftalosiyanin ve TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapı sensörlerinin algılama özelliklerini sensör cevabı parametresi ile karşılaştırabilir. Sensor cevabı (R), aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$R = \frac{\Delta I}{I_0} \qquad (3.2)$$

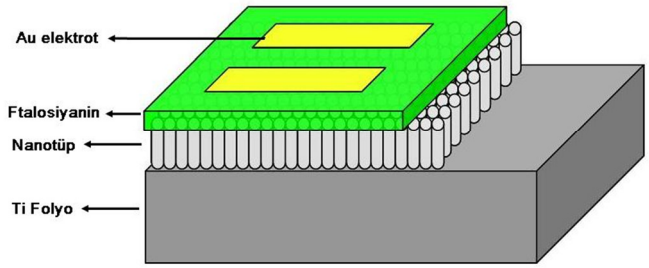
Burada ΔI, algılanacak gaza maruz kaldığında sensör akımındaki değişimi ve I_0, sensörün taşıyıcı gaz ortamındaki başlangıç denge akımıdır.



Şekil 3.7. Sensör test sisteminin şematik gösterimi.

3.6. Fotoiletkenlik Ölçümleri

Üretilen TiO_2 nanotüp, ftalosiyanin ince film ve TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısının fotoiletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında farklı gaz ortamlarında yapıldı. TiO_2 nanotüplerin fotoiletkenlik ölçümlerini yapmak için ince film Ti kullanılarak üretilen nanotüpler kullanıldı ve elektrot şematik gösterimi şekil 3.6a' da verilmiştir. Ftalosiyanin ince filmlerinin fotoiletkenlik ölçümü için kullanılan elektrot yapısı şekil 3.6b' de gösterilmiştir. TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısının fotoiletkenlik ölçümlerini gerçekleştirmek için Ti folyo kullanılarak sulu HF çözeltisi ile üretilen nanotüpler kullanıldı ve ölçümler için şekil 3.8' deki elektrot yapısı kullanıldı.



Şekil 3.8. TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısının fotoiletkenlik ölçümleri için kullanılan elektrot yapısının şematik gösterimi.

TiO_2 nanotüplerin, ftalosiyaninlerin ve TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapılarını akım-gerilim (I-V) karakteristikleri karanlıkta ve 100 mW/cm^2 beyaz ışık altında alındı. 100 mW/cm^2 beyaz ışık, güneş simülatörü (150 W Oriel Solar Simulator equipped with an AM 1.5 filter) cihazı kullanılarak elde edildi. I-V ölçümleri Keithley 4200 yarı iletken karakterizasyon cihazı kulunılarak alındı. Bütün numunelerin atmosfer, azot ve kuruhava ortamında fotoiletkenlik ölçümleri alınarak gaz ortamının fotoiletkenlik üzerine etkisi incelendi.

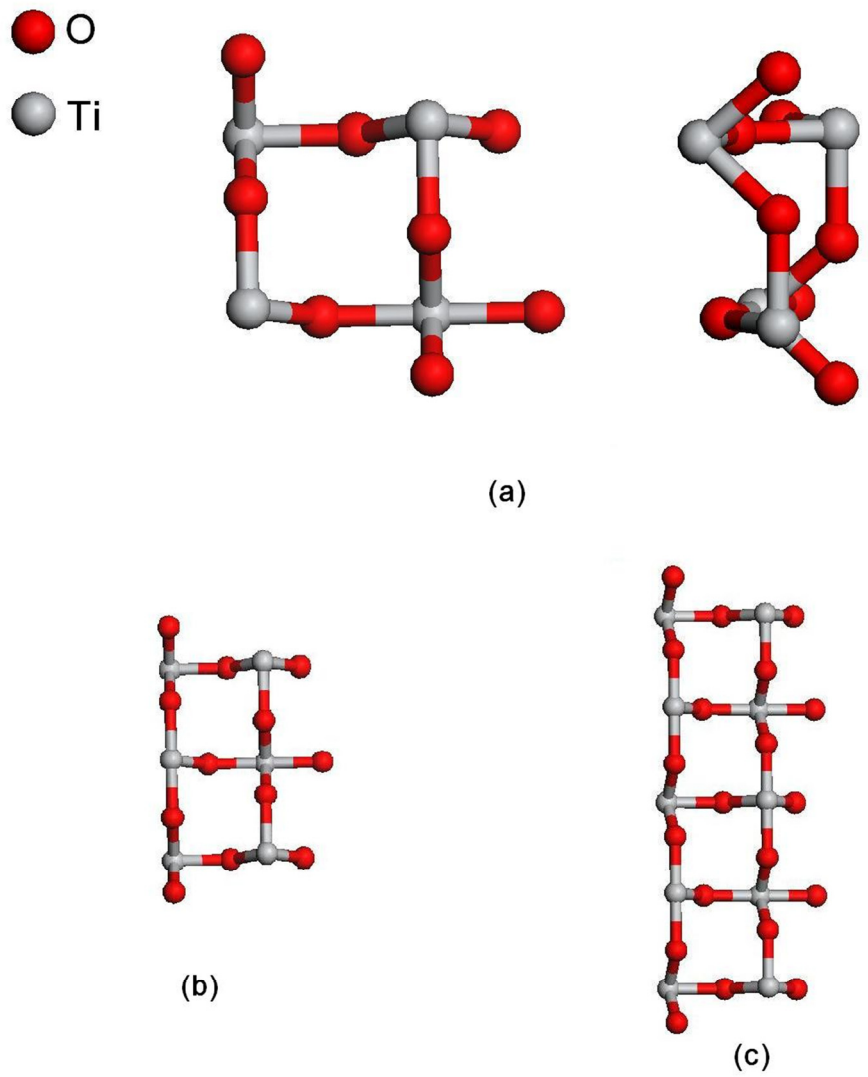
4. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Bu bölümde rutil TiO_2 (110) yüzeyi, ftalosiyanin ve rutil TiO_2 (110) / ftalosiyanin heteroyapısı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile hesaplamalı olarak yapılan incelemelerin detayları verilmiştir. Hesaplama için SIESTA kodu kullanıldı ve *"first-principles pseudopotentials"* potansiyelleri kullanılarak yerel yoğunluk yaklaşımı (Local density approximation (LDA)) uygulandı. Genelde hesaplamalarımızda Perdew–Zunger exchange correlation fonksiyonu parametreleri *"double z basis (SZ) set"* ile kullanıldı. Hesaplamalar ile bu malzemelerin yapısal optimizasyonu, toplam enerjileri, elektronik yapıları ve bant aralıkları belirlendi. Bu malzemelerin hesaplama detayları ayrıntılı olarak aşağıda ayrı başlıklar halinde sıralanmıştır.

4.1. Rutile TiO_2 Yüzeyi

TiO_2 in rutile fazının (110) yöneliminde kesilmesiyle oluşan yüzeyin yapısal optimizasyonu, toplam enerji, elektronik yapısı ve bant aralığı hesaplamaları yapıldı. Hesaplama için SIESTA kodu kullanıldı ve *"first-principles pseudopotentials"* potansiyelleri kullanılarak LDA yaklaşımı uygulandı. Hesaplamalarımızda Perdew–Zunger exchange-correlation fonksiyonu parametreleri *"Double ζ basis (DZ) set"* ile kullanıldı. Yüzey için peryodik tekrarlanan *"slap"* kullanıldı. *"Slap"* için yaklaşık 10 Å luk boşluk bırakıldı. Stokiyometrikve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) yüzeyleri için hesaplamalar yapıldı. İndirgenmiş rutil TiO_2 (110) yüzeyi gerçekte var olan yüzeydir ve stokiyometrik yüzeyde oksijen boşluklarının veya eksikliklerinin olması durumudur. Gerçekte rutil TiO_2 (110) yüzeyinde yaklaşık %5 civarında oksijen boşlukları bulunmaktadır. Rutil TiO_2 (110) yüzeyinin birim hücresi bir katman olarak

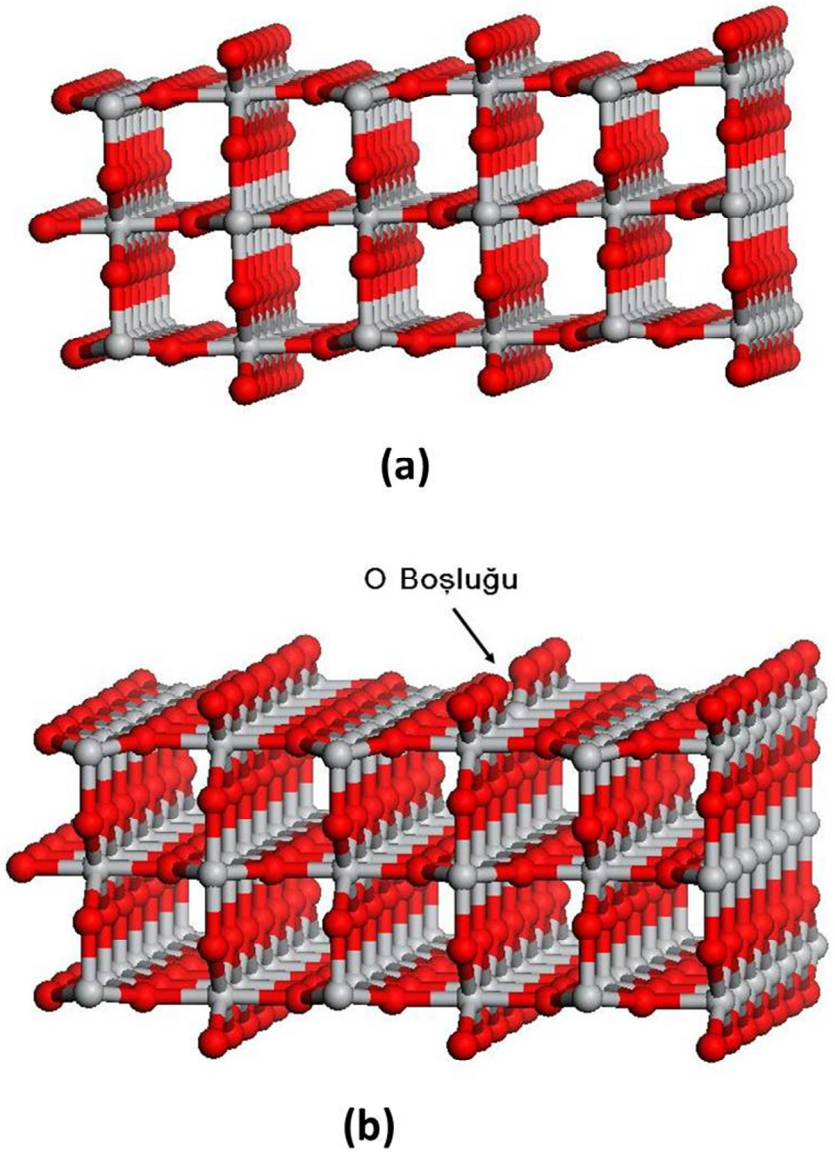
tanımlanırsa, katman sayısını değiştirerek hesaplamalar yapıldı. Yüzeyin katman sayısının önemi incelenmiş oldu. Şekil 4.1a' da rutile TiO_2 (110) stokiyometrik yüzeyinin birim hücresinin farklı görünüşleri verilmiştir. Birim hücrede 4 tane Ti ve 8 tane O olmak üzere 12 tane atom bulunmaktadır. Birim hücreye dikkatli bakılınca Ti atomuna yakın bulunan ve köprü görevi gören O atomunun alt ve üstü simetrik değil. Alt ve üstü simetrik hale getirmek için birim hücreye 6 tane atom eklendi. Simetrik hale getirilen 18 atomluk yeni birim hücre, yüzey hesabı için kullanılabilecek minimum atom sayısını içermektedir (şekil 4.1b). Katman sayısını 2 yaptığımızda rutile TiO_2 (110) yüzeyinin görünümü şekil 4.1c' de verilmiştir. Katman sayısı 1 den 5' kadar değiştirildi ve simetrik yapılarda katman sayısının elektoronik yapıya çok büyük bir etkisinin olmadığı görüldü. Böylece sadece simetrik birim hücre hesaplamalarda kullanıldı (şekil 4.1b).



Şekil 4.1. Rutil TiO_2 (110) yüzeyinin birim hücresinin farklı iki görünümü (a), tek katmanlı (b) ve iki katmanlı (c) simetrik rutil TiO_2 (110) yüzeyinin birim hücresinin bir görünümü.

Ftalosiyanin molekülü TiO_2 birim hücresinden çok büyük olduğundan daha geniş yüzeyli birim hücreler kullanılmalıdır. Bunun için farklı boyutlardaki 2x2, 3x2, 3x3, 4x3, 5x3, 6x3 ve 7x3 *"supercell"* TiO_2 (110) yüzeyi oluşturularak hesaplamalar yapıldı. Şekil 4.2' de rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" stokiyometrik yüzeyinin (a) ve bu 7x3 TiO_2 (110) stokiyometrik yüzeyinden bir tane oksijen boşluğu oluşturularak

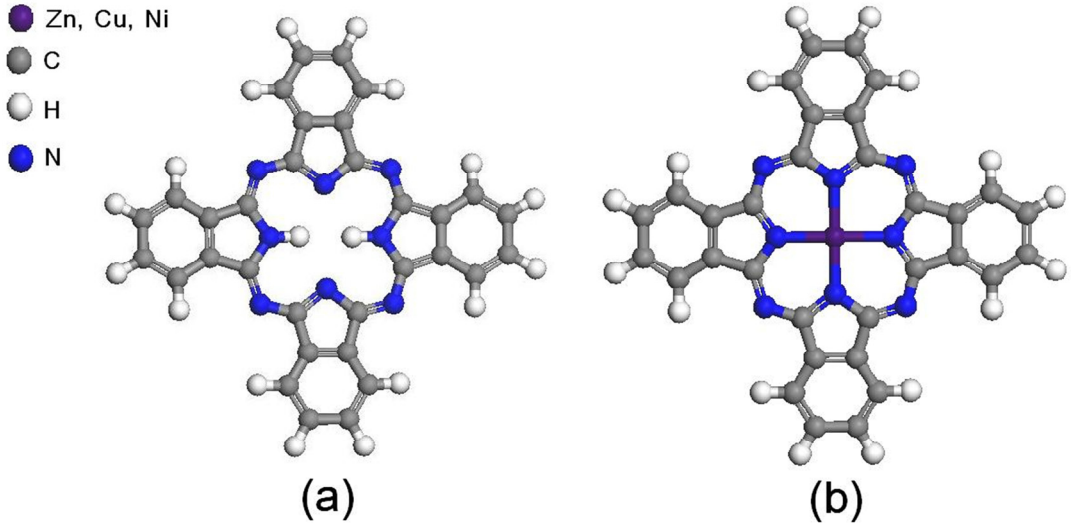
elde edilen indirgenmiş indirgenmiş TiO_2 (110) yüzeyinin (b) görünümü verilmiştir. O atomları kırmızı renk ile Ti atomları ise gri renk ile gösterilmiştir. Yüzeydeki oksijen boşluğu yoğunluğunun değiştirilmesinin elektronik yapıya ve boşluk oluşum enerjisine etkisi incelendi. İndirgenmiş ve stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyi ile ilgili yapılan hesaplamalar için bant aralığı, durum yoğunluğu (density of states), oksijen *"formation"* enerjisi ve toplam enerjileri tartışılacaktır.



Şekil 4.2. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin (a) ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin (b) görünümleri.

4.2. Ftalosiyanin

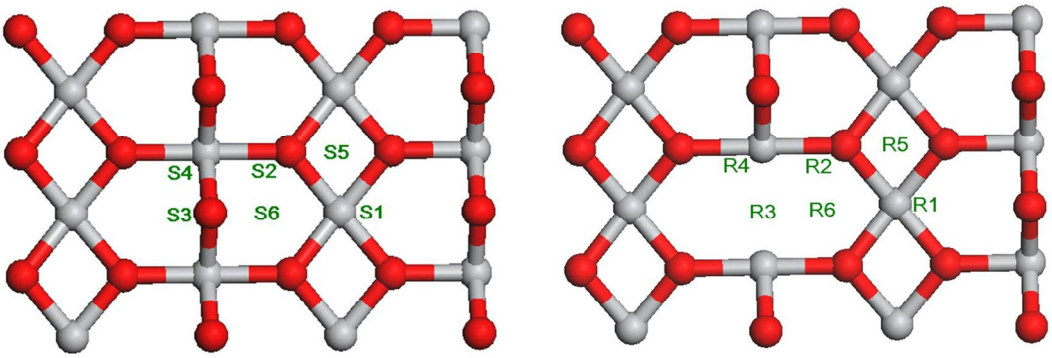
Metalsiz ve farklı metal atomu içeren en temel yapıdaki ftalosiyaninler için hesaplamalar yapıldı. Metal atomları olarak Cu, Zn ve Ni kullanıldı. Hesaplama için SIESTA kodu kullanıldı ve *"first-principles pseudopotentials"* potansiyelleri kullanılarak hem LDA hem de genelleştirişmiş değişim yaklaşımı (generalized gradient approximation (GGA)) uygulandı. Hesaplamalarımızda "*Perdew–Zunger exchange-correlation"* fonksiyonu parametreleri hem *"Douple ζ basis (DZ) set"* hem de*"Douple ζ basis (DZP) set with polarization orbitals"* ile kullanıldı. Yapısal optimizasyon, HOMO LUMO bant aralığı ve durum yoğunlukları hesaplamaları yapıldı. Şekil 4.3' de hesaplamalarını yaptığımız metalsiz (H_2Pc) (a) ve metalli (MPc) (b) ftatosiyaninlerin kimyasal yapıları verilmiştir.



Şekil 4.3. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin (a) ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin (b) görünümleri.

4.3. Rutile TiO_2 / Ftalosiyanin Heteroyapısı

Hem stokiyometrik hem de indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin farklı konumları üzerine H_2Pc ve ZnPc yatay – düşey olarak, yüzeyden farklı uzaklıklara konularak hesaplama yapıldı. Hesaplama için SIESTA kodu kullanıldı ve *"first-principles pseudopotentials"* potansiyelleri kullanılarak LDA yaklaşımı uygulandı. Hesaplamalarımızda Perdew–Zunger exchange-correlation fonksiyonu parametreleri *"Double ζ basis (DZ) set"* ile kullanıldı. Yüzey için peryodik tekrarlanan *"slap"* kullanıldı. *"Slap"* için en son atomdan sonra yaklaşık 10 Å luk boşluk bırakıldı. Stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 7x3 yüzeyi üzerine ftalosiyanin molekülünün merkezi farklı konumlarda bırakıldı. Şekil 4.2' de stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 7x3 yüzeyleri görülmektedir. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyinin en üst atomları şu şekilde sıralanabilir: 2 bağ yapan O atomları (bridging oxygen (O_{2f})), üç bağ yapan O atomları (O_{3f}), 5 bağ yapan Ti atomları (Ti_{5f}) ve 6 bağ yapan Ti atomlarıdır (Ti_{6f}). Şekil 4.4' de ftalosiyaninlerin stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 7x3 yüzeyleri üzerindeki farklı posizyonlar gösterilmiştir. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyi üzerindeki farklı konumlar S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 sırasıyla Ti_{5f}' nin üzerini, O_{3f}' nin üzerini, O_{2f}' nin üzerini, Ti_{6f}' nin üzerini, iki Ti_{5f}' nin ortasını ve Ti_{6f} ile O_{2f} ortasını göstermektedir. İndirgenmiş rutil TiO_2 (110) yüzeyi üzerindeki farklı konumlar R1, R2, R3, R4, R5 ve R6 sırasıyla Ti_{5f}' nin üzerini, O_{3f}' nin üzerini, O_{2f} boşluğunun üzerini, Ti_{6f}' nin üzerini, iki Ti_{5f}' nin ortasını ve Ti_{6f} ile O_{2f} boşluğunun ortasını göstermektedir.



(a) (b)

Şekil 4.4. Stokiyometrik (a) ve indirgenmiş (b) rutil TiO_2 (110) yüzeyleri üzerindeki farklı tutunma konumları. (Kırmızı renk, oksijeni ve gri renk, Titanyumu göstermektedir.)

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölüm iki ana başlıktan oluşmaktadır. İlk ana başlık olan "Deneysel Sonuçlar" kısmında TiO_2 nanotüplerin, ftalosiyaninlerin ve TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapıların yapısal karakterizasyonu, UOB gaz sensör ve fotoiletkenlik ölçüm sonuçları verilmiş ve bu sonuçlar tartışılmıştır. İkinci ana başlık olan "Hesaplamalı Yöntem Sonuçlar" kısmında rutile (110) TiO_2 yüzeyinin, ftalosiyaninin ve rutile (110) TiO_2 / ftalosiyanin heteroyapısının yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile yapısal optimizasyon, enerji ve elektronik yapı kapsamında bilgisayar hesaplama sonuçları tartışılarak anlatılmıştır.

5.1. Deneysel Sonuçlar

Gaz sensör ve fotoiletkenlik uygulamalarında kullanılmak üzere TiO_2 nanotüp, ince film ftalosiyanin ve TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısı üretildi. Bu bölümde, bu üç tip yapının ayrı ayrı gaz sensör ve fotoiletkenlik ölçümleri değerlendirildi ve son olarak karşılaştırmalı olarak tartışıldı.

5.1.1. TiO_2 Nanotüp

TiO_2 nanotüpün gaz sensör ve fotoiletkenlik özelliklerini ölçmek için ince film Ti kullanılarak üretilen nanotüpler kullanıldı. İnce film Ti kullanarak TiO_2 nanotüp üretmek için iki tip çözelti kullanıldı; %0.5 lik sulu HF çözeltisi ve etilen glikol içerisinde %0.25 lik NH_4F çözeltisi. Bu iki çözelti kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüplere anodizasyon voltajı ve anodizasyon sıcaklığının etkisi araştırıldı.

TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısında kullanılan nanotüpler uygulama amacına bağlı olarak hem ince film Ti hem de Ti folyo ile üretildiler. Heteroyapının fotoiletkenlik ölçümleri için Ti folyo ile üretilen TiO_2 nanotüpler kullanıldı. Gaz

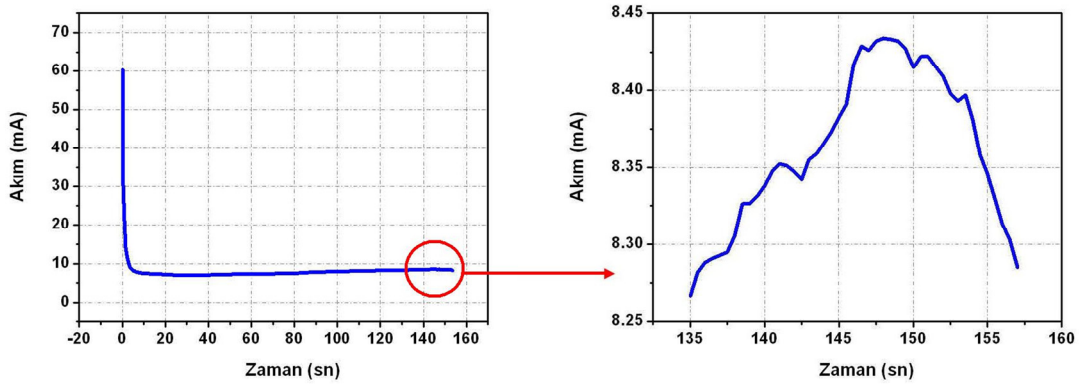
sensör ölçümleri için ince film Ti ile üretilen TiO_2 nanotüpler heteroyapıda kullanıldı. Ti folyo ile TiO_2 nanotüp üretim: %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 20 V sabit gerilim uygulayarak, 20 ºC anodizasyon sıcaklığında, 45 dakikalık anodizasyon süresince ortalama yaklaşık 90 nm çapında, 500 nm uzunluğunda nanotüpler üretildi.

5.1.1.1. İnce Film Ti Kullanılarak TiO_2 nanotüp Üretimi

İki farklı çözelti ile ince film Ti kullanılarak TiO_2 nanotüp üretildi (Kilinc et al. 2011). Birincisi % 0.5'lik sulu HF çözeltisi ve ikincisi % 0.5'lik NH_4F + etilen glikol çözeltileridir. Sulu HF çözeltisinin kullanımı sırasında anodizasyon sıcaklığı 0 ile 20 ºC arasında ve anodizasyon voltajı 5 ile 20 V arasında değiştirildi. Şekil 5.1'de 10 V sabit voltaj uygulanarak 0 C'de sulu HF çözeltisi kullanılarak TiO_2 nanotüp üretimi sırasında çözeltiden geçen akım-zaman grafiği gösterilmiştir. Akım 60 mA değerinden çok hızlı bir şekilde 10 saniyelik bir zamanda minimum 7 mA değerine düşmüş, bu değer civarında 20 saniyelik süresince yaklaşık sabit kalmış, daha sonra çok küçük bir eğimle artmaya başlamıştır. Akımın bu artıştan sonra düşüşe başladığı anda anodizasyon işlemi sona erdirilmiştir. Şekil 5.1'de sağ tarafta anodizasyonun son 10 saniyelik kısmı gösterilerek akımdaki düşüş net görülmektedir. Sulu HF çözeltisi kullanılarak TiO_2 nanotüplerin üretim mekanizması iyi bilinmektedir (Gong et al. 2001; Grimes and Mor 2009; Macak et al. 2007; Mor et al. 2006; Roy et al. 2011). çözeltide bulunan O^{-2} iyonu ile Ti yüzeyindeki Ti^{+4} iyonu etkileşerek anodizasyon işlemi başladığı anda ince bir oksit katmanı oluşur, bu da çözeltinin akımının hızlı bir şekilde düşmesine neden olur. Anodizasyon işleminin başlangıcında oluşan oksit katman için reaksiyonlar şu şekildedir.

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4e + 4H^+ \qquad (5.1)$$

$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2 \qquad (5.2)$$



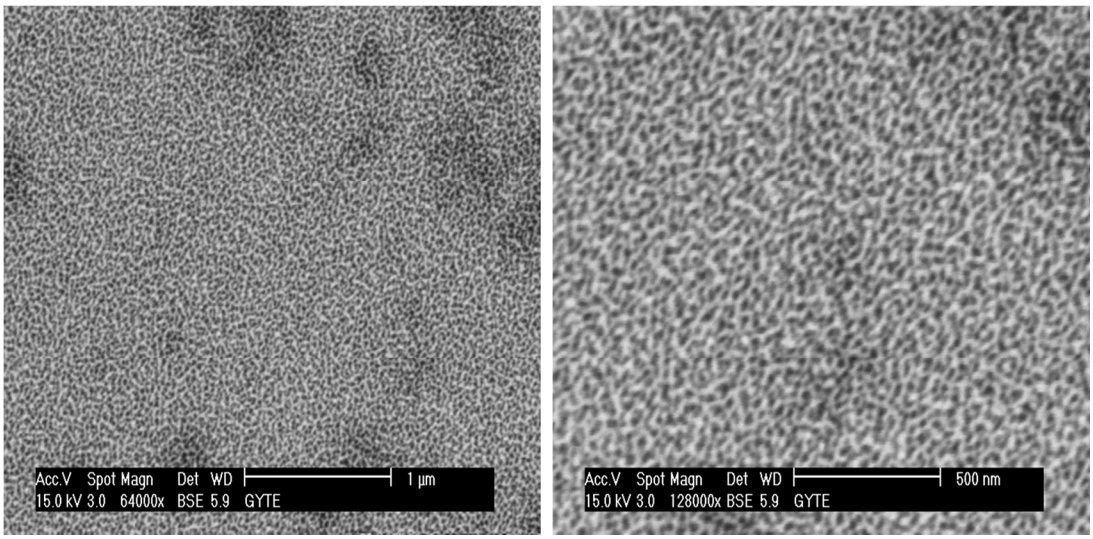
Şekil 5.1. İnce Ti filmin %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 10 V sabit voltaj uygulanarak, 0 ºC sıcaklıkta anodizasyonu sırasındaki akım – zaman grafiği.

Anodizasyonun başlangıcında elektrik alanından kaynaklanan çözünme kimyasal çözünmeye göre daha fazladır. Çünkü oksit katmanı çok ince ve uygulanan bir gerilim vardır. Öncelikle yüzeyde bölgesel olarak oksit katmanının çözünmesinden kaynaklanan küçük çukurlar oluşmaktadır, böylece bu küçük çukurcuklar tüplerin oluşacağı merkezler olur. Çözünme olurken aynı zamanda oksit de oluşmaktadır. Yüzeydeki oksit çözünme hızı ile oksit oluşum hızı birbirine eşit veya yakın olduğu zaman nanotüpler oluşur. Oksit çözünme hızı ile oksit oluşum hızı birbirine eşit olduğu zaman çukurcuklar, büyük çukurların oluşmasını sağlar, bu büyük çukurlar da tüp oluşturur. Yüzeydeki oksitin çözünme reaksiyonu şöyledir;

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow TiF_6^{-2} + 2H_2O \qquad (5.3)$$

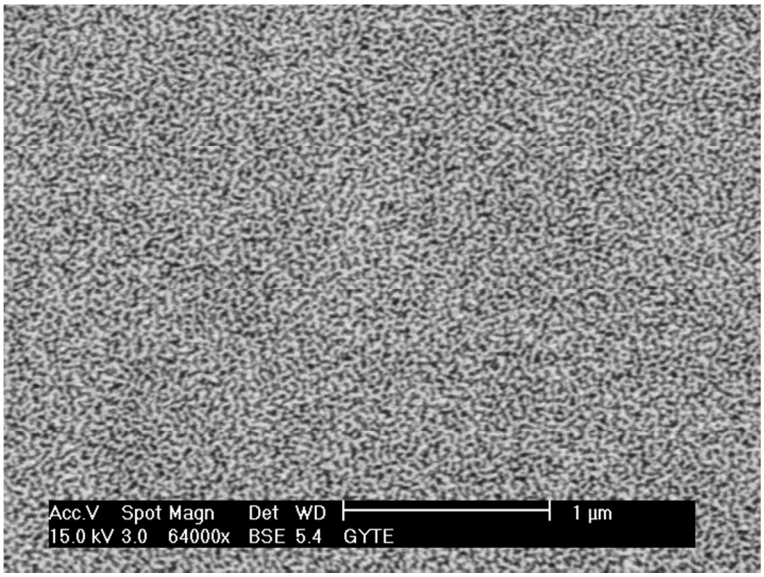
Şekil 5.2' de %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak 0 ºC de 10 V sabit voltaj uygulanarak üretilen TiO_2 nanotüplerin yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri vardır. Şekil 5.2' den de görüleceği üzere nanotüp yapısı elde edildi. TiO_2 nanotüplerin çapları 30 ile 50 nm arasında

değişmektedir ve nanotüpler silindirik yapıda değillerdir. Anodizasyon voltajının TiO_2 nanotüp oluşumuna etkisine bakıldığında, nanotüp oluşumu 10V ile 15 V anodizasyon gerilimlerinde elde edildiği görülmektedir. Anodizasyon voltajı 10 V' den küçük, 20 V ve üzeri olduğu durumlarda yüzeyde nanotüp oluşmamaktadır. Anodizasyon voltajı 10 V' den düşük iken yüzeyde TiO_2 nanoparçacıklar oluşmaktadır. Anodizasyon voltajı 20 V ve üzeri olduğunda tüp duvarları bozunmakta ve yüzey sadece poroz hale gelmektedir. Şekil 5.3' de %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak 0 ºC de 20 V sabit voltaj uygulanarak üretilen TiO_2 nanotüplerin yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi nanotüp duvarları bozunmaya başlamıştır.



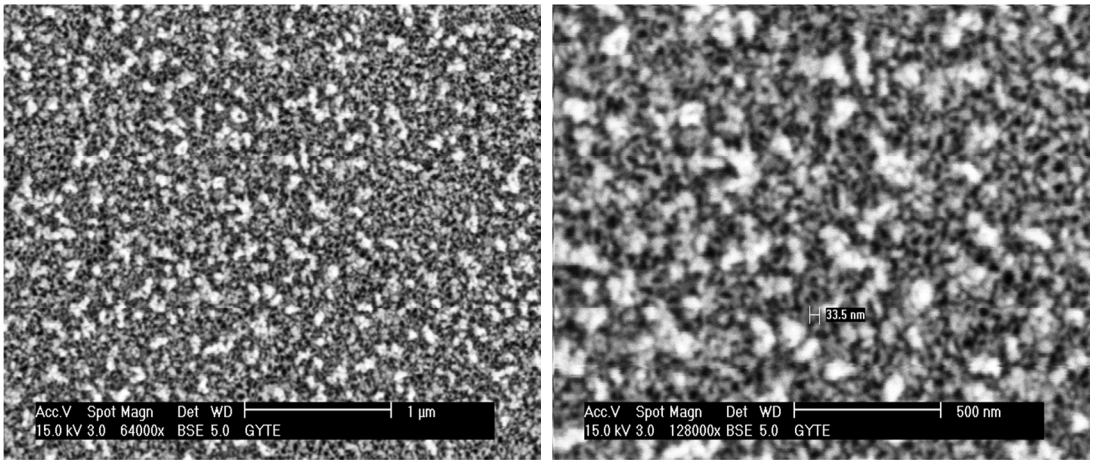
(a) (b)

Şekil 5.2. İnce film Ti' nin %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 10 V sabit voltaj uygulanarak, 0 ºC sıcaklıkta anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: 64000X ve b: 128000X).



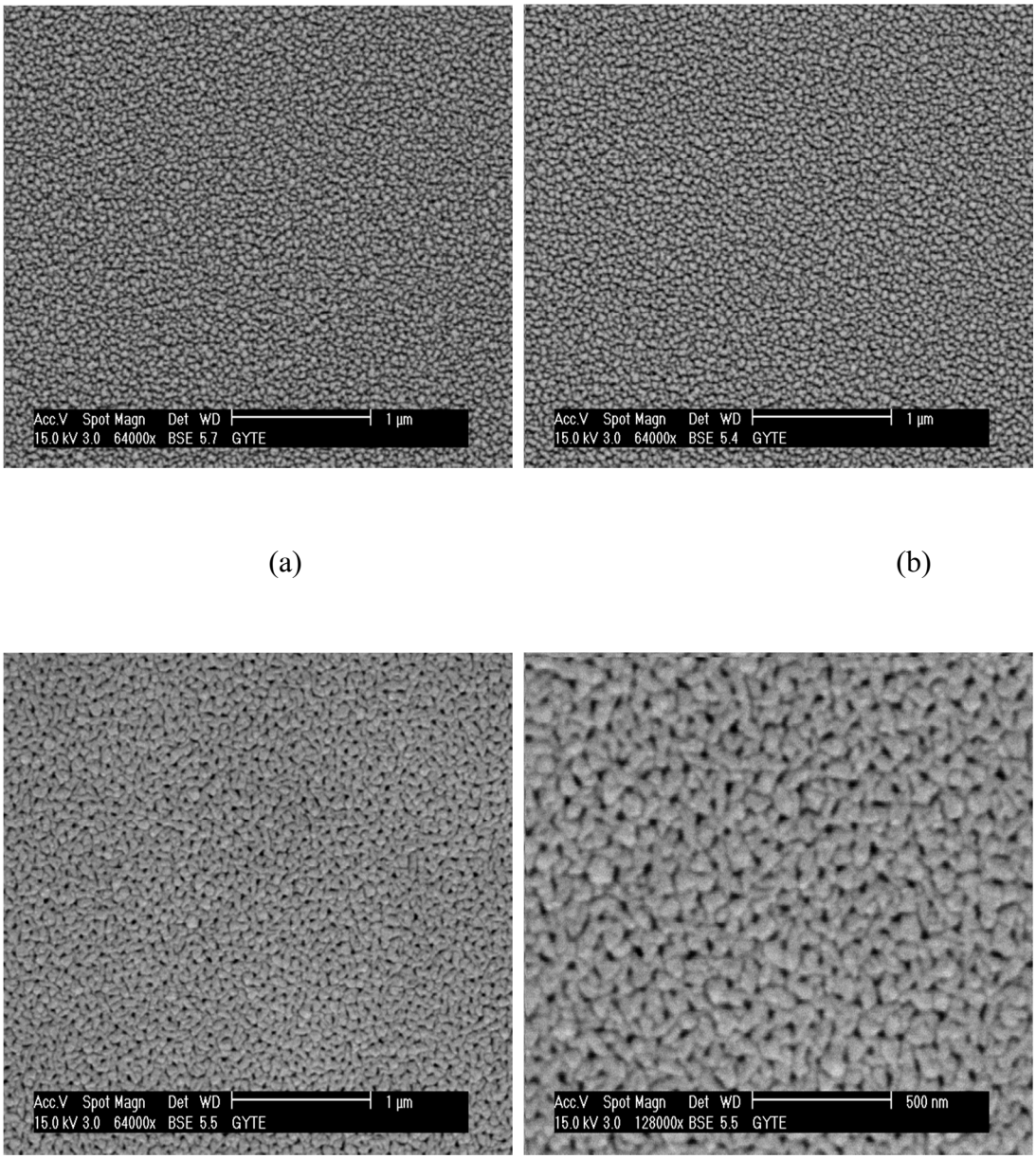
Şekil 5.3. İnce Ti filmin %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 20 V sabit voltaj uygulanarak, 0 ºC sıcaklıkta anodizasyonu ile üretilen TiO_2 yapısnın SEM görüntüsü.

Anodizasyon sıcaklığının nanotüp oluşumuna etkisini görmek için sıcaklığı 15 ºC ye çıkarıldı. Şekil 5.4' de ince Ti filmin anodizasyonu (%0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 10 V sabit voltaj uygulanarak, 15 ºC sıcaklıkta) ile üretilen TiO_2 nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri görülmektedir. Şekilde yüzey aralıklarla beyaz bulutumsu yapılar görülmektedir. Bu bulutumsu yapıların arasından nanotüpler görülmektedir.



Şekil 5.4. İnce Ti filmin %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 10 V sabit voltaj uygulanarak, 15 ºC sıcaklıkta anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: 64000X ve b: 128000X).

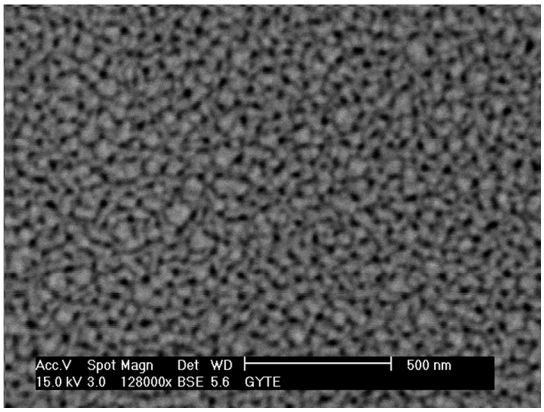
Kullanılan çözeltinin nanotüp oluşumuna etkisine bakmak için NH_4F + etilen glikol çözeltisi kullanıldı. Şekil 5.5' de % 0.5 lik NH_4F + etilen glikol çözeltisi kullanılarak, 20 V (a), 30 V (b), 50 V (c-d) sabit gerilim uygulayarak 20 ºC sıcaklıkta üretilen TiO_2 yapıların SEM görüntüleri verilmiştir. Uygulanan anodizasyon voltajları 20 V ve 30 V olduğunda poroz bir TiO_2 yüzey üretildi (şekil 5.5 a ve b). Şekil 5.5' de görüldüğü gibi TiO_2 nanotüp oluşumu 50 V anodizasyon voltajı uygulandığında elde edildi. TiO_2 nanotüplerin duvar kalınlıkları çok fazla ve nanotüpler küçük delikler şeklindedir (şekil 5.5 c ve d). Uygulanan anodizasyon voltajı 40 V olduğunda da 50 V anodizasyon voltajı uygulanarak üretilen nanotüpler gibi nanotüp üretildi. Böylece % 0.5 lik NH_4F + etilen glikol çözeltisi kullanılarak, 20 ºC sıcaklıkta TiO_2 nanotüp oluşumu için 40 V ve üzeri anodizasyon voltajları gerekmektedir.

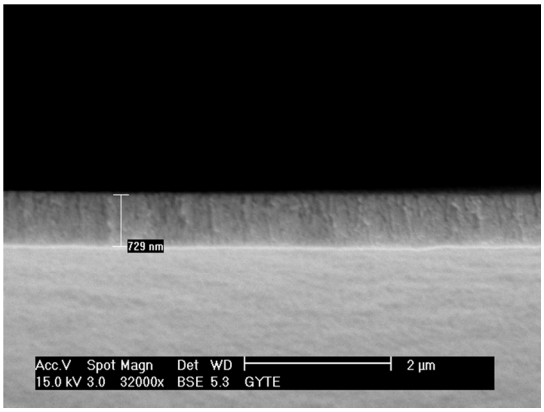


Şekil 5.5. %0.5 lik NH_4F + etilen glikol çözeltisi kullanılarak, farklı anodizasyon voltajları uygulanarak, 20 ºC sıcaklıkta ince Ti filmin anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin SEM görüntüleri (anodizasyon voltajları: 20 V (a), 30 V (b), 50 V (c-d)).

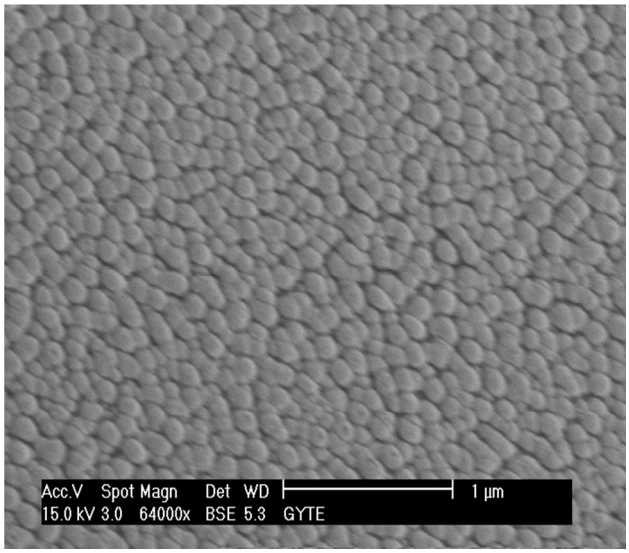
Şekil 5.6’ da %0.5 lik NH_4F + etilen glikol çözeltisi kullanılarak, 60V anodizasyon voltajı uygulanarak, 20 ºC sıcaklıkta ince Ti filmin anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin yüzey (a), kesit (b) ve ters çevrilmiş nanotüplerin (c) SEM görüntüleri verilmiştir. Oluşan nanotüpler 40 V ve 50 V uygulanarak üretilen nanotüplere göre daha geniştir. Şekil 5.6b’ de 60 V ile üretilen TiO_2 nanotüplerin kesit SEM görüntüsünden yaklaşık 700 nm uzunlukta nanotüpler elde edilmiştir. Şekil 5.6c’ de ters çevrilmiş nanotüplerin SEM görüntüsünden nanotüplerin altlarının kapalı oldukları ve düzgün dağıldığı görülmektedir.

Böylece ince film Ti kullanılarak iki farklı çözelti ile TiO_2 nanotüp üretimi için gerekli koşulları özetlersek: %0.5 lik sulu HF çözeltisi için, anodizasyon sıcaklığının düşük olması (0 ºC civarında) gerekmektedir. Anodizasyon voltajı 10 V’den küçük ve 20 V’ den fazla olmamalıdır. Diğer taraftan %0.5 lik NH_4F + etilen glikol çözeltisi için: oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda ve 40 V’den yüksek anodizasyon voltajı uygulanarak TiO_2 nanotüp üretilebilir.





(a) (b)

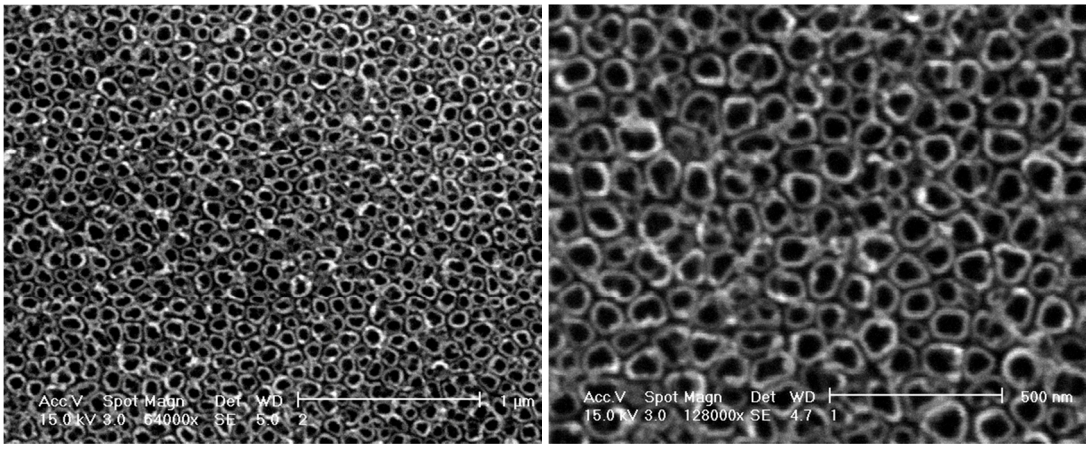


(c)

Şekil 5.6. %0.5 lik NH_4F + etilen glikol çözeltisi kullanılarak, 60V anodizasyon voltajı uygulanarak, 20 ºC sıcaklıkta ince Ti filmin anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin yüzey (a), kesit (b) ve ters çevrilmiş nanotüplerin (c) SEM görüntüleri.

5.1.1.2. Ti Folyo Kullanılarak TiO_2 nanotüp Üretimi

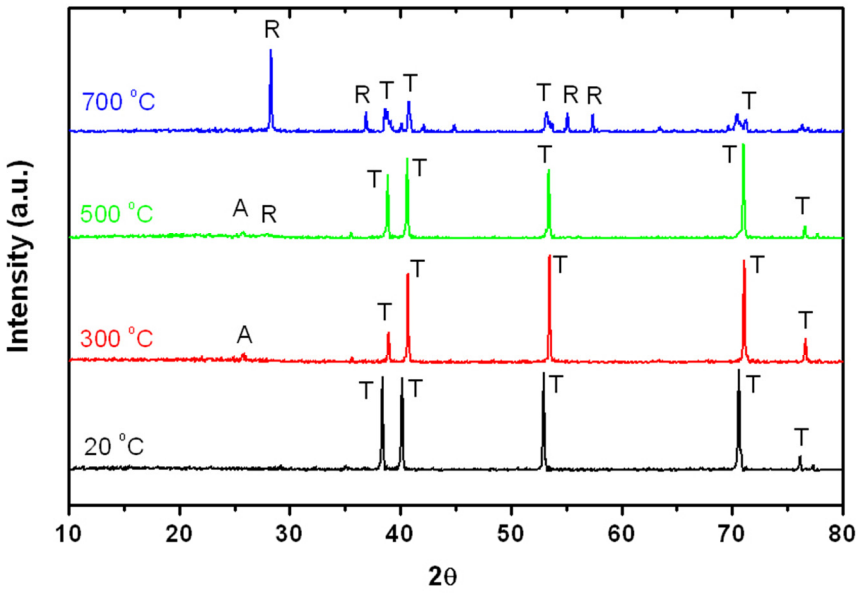
Daha önceki çalışmalarda Ti folyo için standart hale getirilen anodizasyon koşulları kullanıldı (Colak 2008; Gong et al. 2001; Sennik et al. 2010). Ti folyo kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüpler için sadece ağırlıkça %0.5' lik sulu HF çözeltisi kullanıldı. Anodizasyon 20 ºC sıcaklıkta, 45 dakika 20 V anodizasyon voltajı uygulanarak gerçekleştirildi. Şekil 5.7' de Ti folyo kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Nanotüp yapısı tüm yüzey üzerinde bulunmaktadır. Nanotüp çapları 30 ile 110 nm arasında değişmektedir. Nanotüplerin çeper kalınlığı 10 – 20 nm arasında değişmektedir.



Şekil 5.7. %0.5 lik HF + saf su çözeltisi kullanılarak, 20V anodizasyon voltajı uygulanarak, 20 ºC sıcaklıkta Ti folyonun anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri.

Farklı sıcaklıkta kuru hava ortamında tavlanan Ti folyo kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüplerin XRD ile kristal fazları belirlendi. TiO_2 nanotüpler herhangi bir ısıl işlemden geçirilmediğinde amorf bir yapıya sahiptir. Şekil 5.8' de üretildiği gibi, 300

ºC, 500 ºC ve 700 ºC tavlanmış TiO_2 nanotüplerin XRD grafiği verilmiştir. A, R ve T kısaltmaları anataz, rutil ve titanyum kristal fazlarını göstermektedir. Tavlanmamış 20 ºC sıcaklıkta üretildiği gibi bekletilen TiO_2 nanotüplerin XRD pikleri soldan sağa sırasıyla (002), (101), (102), (103) ve (112) yüzeylerinden gelmektedir. 300 ºC' de tavlanan TiO_2 nanotüpler için hem anataz TiO_2 (101) yüzeyinden gelen piki hemde Ti pikleri görülmektedir. Aslında tüm tavlama sıcaklıklarında altlık Ti olduğundan güçlü Ti pikleri XRD grafiğinden görülmektedir. Dolayısıyla 300 ºC' de tavlanan TiO_2 nanotüpler anataz fazında bulunmaktadır. 500 ºC' de tavlanan TiO_2 nanotüpler hem anataz hem de rutil fazda ve 700 ºC' de tavlanan TiO_2 nanotüpler rutil fazda bulunmaktadırlar.



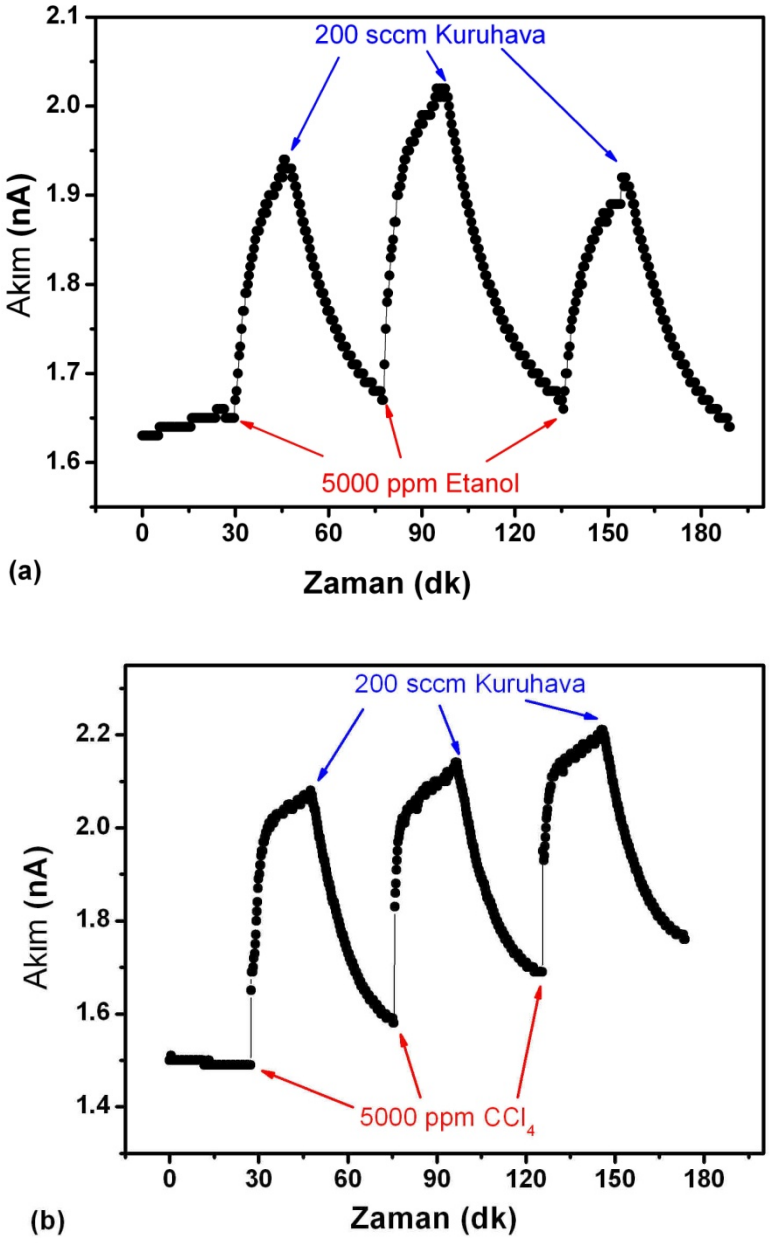
Şekil 5.8. Üretildiği gibi, 300 ºC, 500 ºC ve 700 ºC tavlanan TiO_2 nanotüplerin XRD grafiği.

5.1.1.3. Gaz Sensör Ölçümleri

İnce film Ti kullanılarak farklı çözeltilerle üretilen iki tip TiO_2 nanotüpün UOB sensör ölçümleri yapıldı (Kilinc et al. 2011). N-I; ince Ti filmin %0.5 lik sulu HF çözeltisi kullanılarak, 10 V sabit voltaj uygulanarak, 0 ºC sıcaklıkta anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüptür (şekil 5.2) ve N-II; %0.5 lik NH_4F + etilen glikol çözeltisi kullanılarak, 60V anodizasyon voltajı uygulanarak, 20 ºC sıcaklıkta ince Ti filmin anodizasyonu ile üretilen TiO_2 nanotüplerdir (şekil 5.6). N-I ve N-II nanotüplerinin üzeri altın elektrotlarla kaplanarak sensör haline getirildi (şekil 3.6a). N-I sensörünün 5000 ppm etanol ve karbontetraklorür (CCl_4) gazlarına karşı akım zaman grafiği şekil 5.9' da verilmiştir. Sensör testleri 200 ºC sıcaklıkta gerçekleştirildi. 5000 ppm etanol N-I sensörüne gönderildiğinde akım hızlı bir şekilde artmaya başlamış, daha sonra artış hızı azalmıştır. 200 sccm kuruhava ile sensör temizlendiğinde akım hızlıca azalmış, daha sonra bu düşüş hızı azalmıştır. N-I sensörü, 5000 ppm etanole üç defa ard arda maruz kalmış ve sensörün davranışı üçünde de hemen hemen aynıdır (şekil 5.9a). Benzer şekilde N-I sensörü 5000 ppm CCl_4' e maruz kaldığında etanola benzer bir davranış göstermiştir. 5000 ppm CCl_4 verildiğinde akım çok hızlı armış ve daha sonra bu artış hızı azalmıştır (şekil 5.9b). Burada akım hemen hemen doyuma ulaşmış ve artış hızı oldukça azalmıştır. Kuru hava ile N-I sensörü temizlendiğinde ise akım hızlıca düşmüştür. Üç defa ard arda 5000 ppm CCl_4 sensöre gönderildi ve her üçünde de benzer cevap alındı (şekil 5.9b). Benzer şekilde diğer UOB' ler (diklorometan, kloroform, metanol ve izopropil alkol) için yapılan ölçümlerde de benzer davranış görüldü. Belirlenen tüm UOB gazlar için N-II sensörü ile ölçümler yapıldı ve N-I sensörünün davranışına benzer sonuçlar elde edildi.

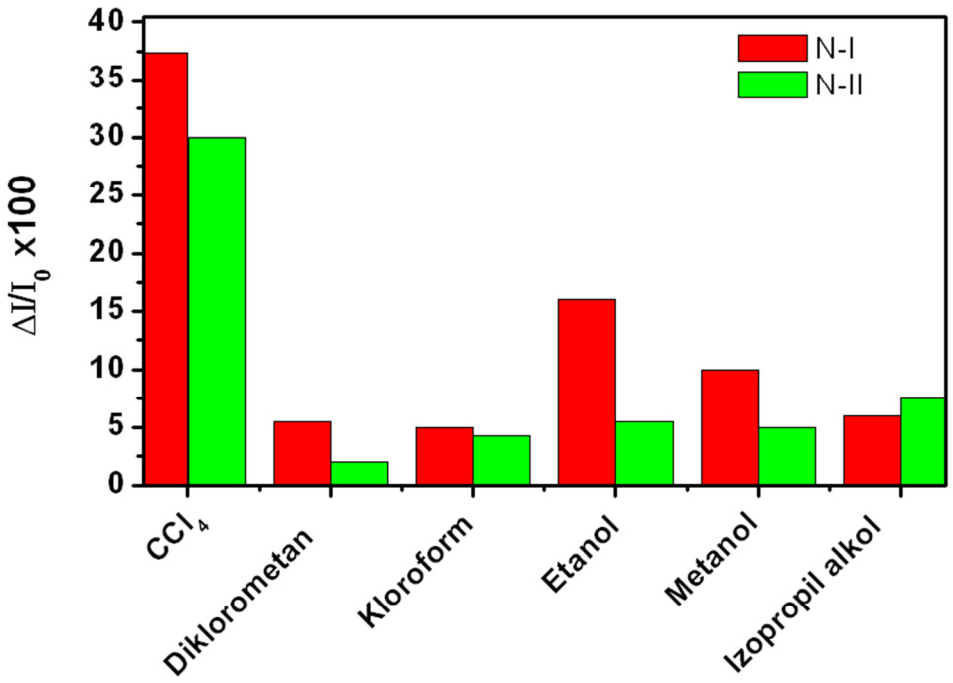
UOB' lerin TiO_2 nanotüp sensörlere gönderildiğinde akımdaki artış şu şekilde açıklanabilir: UOB gazlar, algılayıcı katmandaki nanoporozlardan içeriye difüz olmakta ve TiO_2 üzerine tutunan oksijenlerle etkileşime girmektedirler (Yamazoe et

al. 2003). Bu etkileşim TiO_2 yüzey tükenim (depletion) bölgesinin kalınlığının azalmasına neden olur. Bu da sensör akımının artışını sağlar.



Şekil 5.9. N-I sensörünün 5000 ppm etanol ve CCl_4 gazlarına karşı akım zaman grafiği.

İki tip TiO_2 nanotüp sensörünün sensör cevabını karşılaştırmak için denklem 6.1 den R hesaplandı. Şekil 5.10' da N-I ve N-II sensörlerinin etanol, metanol, izopropil alkol, kloroform, diklorometan ve CCl_4 gazlarına karşı yüzdelik sensör cevapları bar diyagram olarak verilmiştir. En yüksek sensör cevabı her iki sensör de CCl_4 gazı için elde edildi. İzopropil alkol hariç diğer tüm UOB gazları için N-I sensörünün cevabı, N-II sensörünün cevabından daha yüksek olduğu şekil 5.10' dan görülmektedir. N-I sensörü için daha yüksek sensör cevabı elde edilmesi sensörün yüksek poroziteye sahip olması ile açıklanabilir. N-I ve N-II TiO_2 nanotüp sensörlerinin yüzey SEM görüntülerinden (şekil 5.2 ve 8.6a) N-I' in yüzeyinin daha fazla poroz olduğu açıkça görülmektedir.

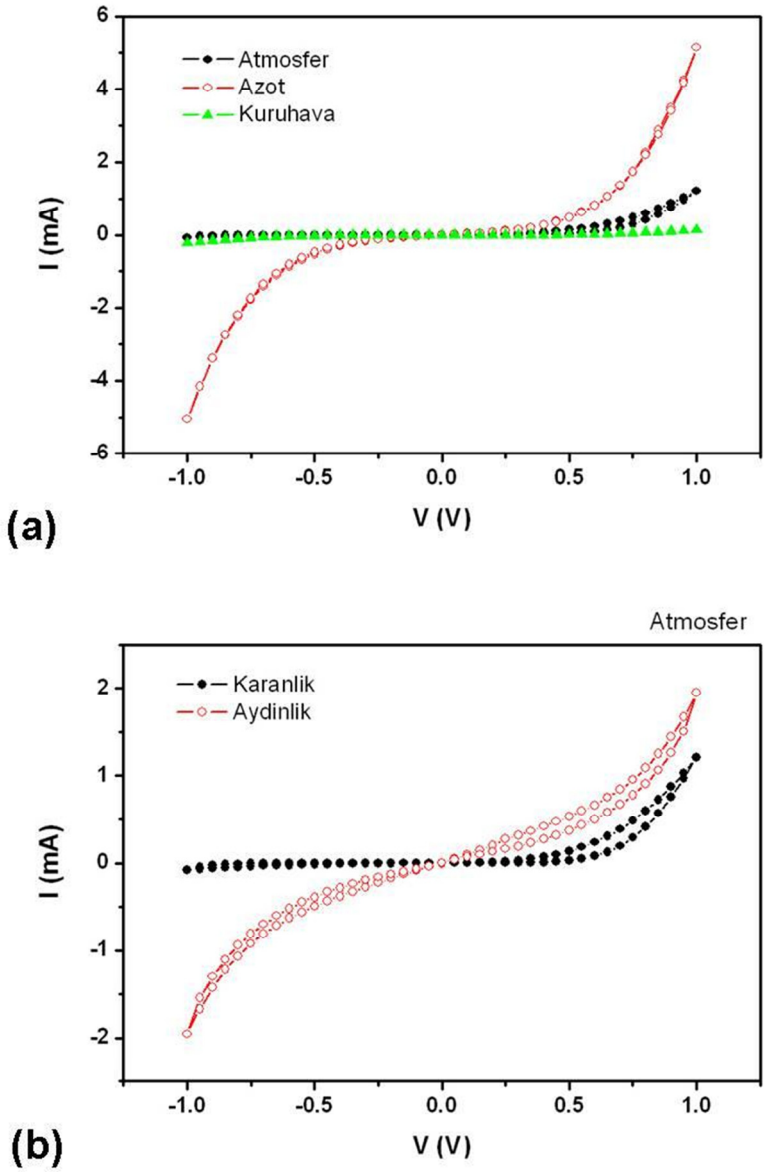


Şekil 5.10. N-I ve N-II TiO_2 nanotüp sensörlerinin ölçülen tüm UOB gazlara karşı sensör cevaplarının bar diyagram grafiği.

5.1.1.4. Fotoiletkenlik Ölçümleri

İnce film kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüplerden N-I numunesinin karanlıkta, farklı atmosfer ortamlarında ve oda sıcaklığındaki I-V grafiği şekil 5.11a' da verilmiştir. Ölçümler şu sırayla alındı; önce normal laboratuar atmosferinde, daha sonra yüksek saflıkta azot gazı akışı altında 150 ºC' ye 1 ºC/dakika ısıtma-soğutma hızıyla ısıtılıp soğutulduktan sonra azot gaz akışı ortamında ölçümler alındı. Son olarak yüksek saflıkta kuruhava akışı altında 150 ºC' ye 1 ºC/dakika ısıtma-soğutma hızıyla ısıtılıp soğutulduktan sonra kuruhava gaz akışı ortamında ölçümler alındı. Uygulanan gerilim ±1 V aralığında idi. Şekil 5.11a' da görüldüğü gibi I-V grafiği tüm atmosfer ortamları için tipik Schottky diyot davranışı göstermektedir. Farklı ortamlardaki akımların büyükten küçüğe sıralanışı şöyledir: $I_{Azot} > I_{Atmosfer} > I_{Kuruhava}$. Azot ortamındaki akımın en yüksek çıkması, TiO_2 nanotüplerin azot ortamında ısıtıp soğutma esnasında oksijen boşluklarının oluşmasından kaynaklanıyor. TiO_2 nanotüp üzerinde oksijen boşluklarının artması serbest elektronların artmasına neden olur, bu da TiO_2 nanotüplerin akımının artmasını sağlar. İyon bombardımanı veya argon-azot-vakum gibi ortamlarda ısıl tavlama işlemleri ile TiO_2 yüzeyi üzerinde oksijen boşluklarını oluşturulur (Göpel et al. 1984; Henrich et al. 1976). Atom ve moleküllerin TiO_2 yüzeyine tutunması hakkında pek çok bilim adamı tarafından araştırmalar yapılmıştır ve TiO_2 yüzey bilimi hakkında Diebold tarafından kapsamlı bir derleme makale yapılmıştır (Diebold 2003). Bu derlemede TiO_2 üzerindeki oksijen boşluklarının önemi, başka atom veya moleküllerin yüzey üzerine tutunmasında oksijen boşluklarının rolü açıklanmıştır. Nanoporoz rutil ve anataz TiO_2' nin elektriksel iletkenliği sıcaklığa ve oksijen kısmı basıncına bağlı olarak daha önce araştırıldı (Dittrich et al. 1999). Bu araştırma sonucunda hem rutil hem de anataz kristal yapılı nanoporoz TiO_2' nin iletkenliğinin oksijen kısmi basıncının azalması ile arttığı bulunmuştur. Nanoporoz TiO_2, yüzey kimyasal reaksiyonlarla oksijen kısmi basıncına bağlı olarak indirgenmiş hale gelmektedir. Yani oksijen

boşlukları oksijen kısmı basıncının düşmesi ile oluşmaktadır. Bu oksijen boşlukları nanoporoz TiO_2 bant yapısında iletim bandının altında yeni durumlar (states) oluşturmaktadır. Bu yeni durumlar iletkenliğin artmasını sağlamaktadır. Şekil 5.11a' da en düşük akım kuru hava ortamında elde edildi. Normal atmosfer ortamında akımın kuru hava ortamındaki akımdan yüksek olması özellikle havadaki nemden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.11. 300 ºC de tavlanmış ince film Ti kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüplerin oda sıcaklığında alınmış akım-gerilim grafikleri: (a) Karanlıkta farklı gaz atmosferlerindeki, (b) karanlık ve aydınlıkta atmosfer ortamındaki I-V grafikleri.

Şekil 5.11b' de TiO_2 nanotüplerin oda sıcaklığında, atmosfer ortamında alınan karanlık ve aydınlık I-V grafiği gösterilmiştir. Aydınlık akım da karanlık akım gibi Schottky davranışı göstermektedir. TiO_2 nanotüpün aydınlık akımı karanlık akımından yüksektir. Aydınlık ortamda akımın yüksek olmasının nedeni şöyle açıklanabilir. Işık TiO_2 nanotüpün değerlik bandından iletim bandına elektronların geçmesini sağlar, bu da akımın artmasına neden olur. Azot ve kuru hava ortamlarında da benzer şekilde karanlıkta ve aydınlıkta I-V ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ortamlarda da aydınlık akımı karanlık akımından yüksek elde edildi. Aydınlık karanlık oranına (I_a/I_k) bakarak her üç ortamdaki fotoiletkenlikleri karşılaştırabiliriz. Tüm voltaj aralığı dikkate alındığında (I_a/I_k) oranının farklı ortamdaki değeri büyükten küçüğe şöyle sıralanabilir: $(I_a/I_k)_{Kuruhava} > (I_a/I_k)_{Azot} > (I_a/I_k)_{Atmosfer}$. Kuru hava ortamında ($I_a/I_k$) oranı 10^3 mertebesindedir.

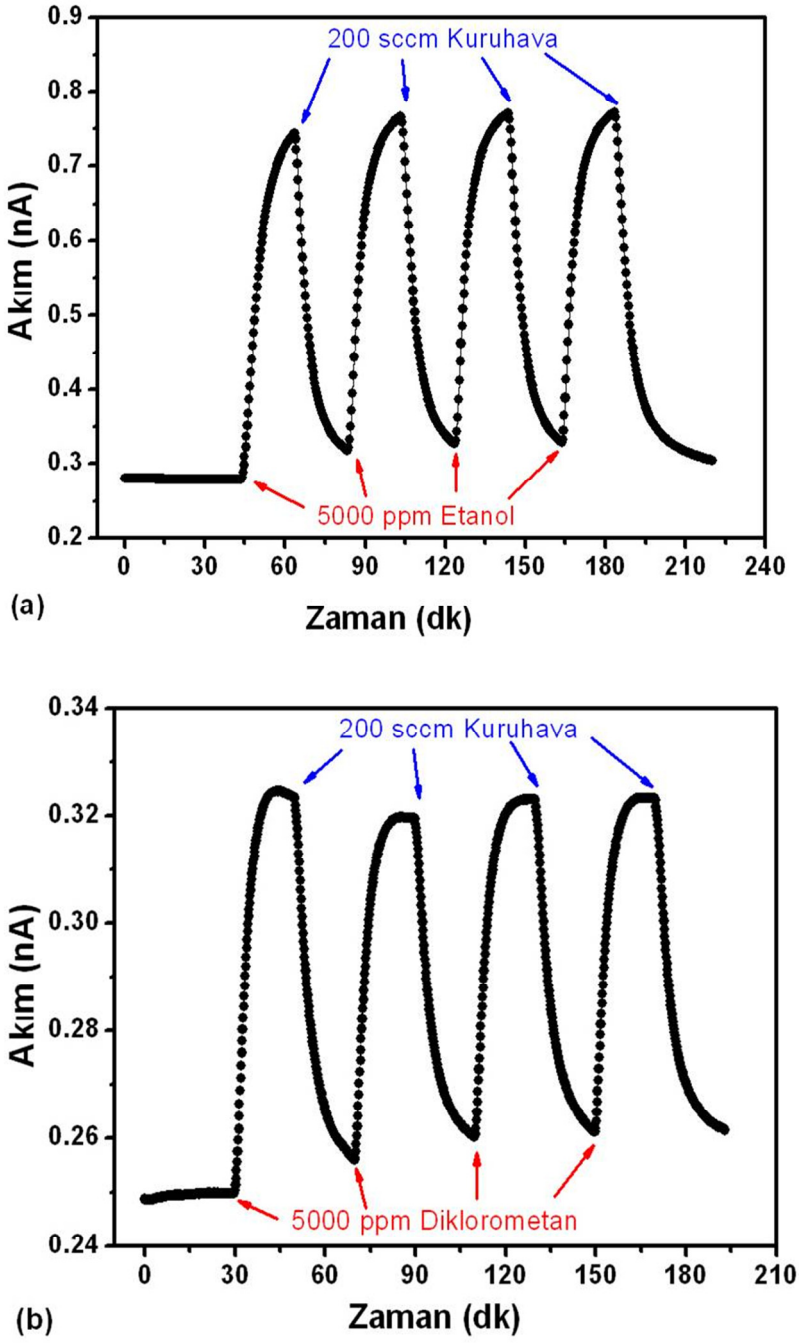
5.1.2. Ftalosiyanin

Dört farklı $(C_6S)_8PcM$ (2H, Ni, Cu, Zn) maddesi yaklaşık 200 nm kalınlık olacak şekilde quartz IDT üzerine kaplandı. Bu ince filmlerin farklı sıcaklıklarda belirlenen UOB gaz sensör ölçümleri gerçekleştirildi ve sonuçlar tartışıldı. Diğer taraftan bu ince filmlerin oda sıcaklığında farklı atmosfer ortamlarında fotoiletkenlik ölçümleri yapıldı ve sonuçları tartışıldı.

5.1.2.1. Gaz Sensör Ölçümleri

$(C_6S)_8PcM$ (2H, Ni, Cu, Zn) maddeleri quartz IDT üzerine kaplanarak sensör haline getirildi (şekil 3.6b). $(C_6S)_8PcZn$ sensörünün oda sıcaklığında 5000 ppm etanol ve diklorometan gazlarına karşı akım zaman grafiği şekil 5.12' de verilmiştir. 5000 ppm etanol $(C_6S)_8PcZn$ sensörüne gönderildiğinde akım hızlı bir şekilde artmaya başlamış, daha sonra artış hızı azalmış ve doyuma ulaşmıştır. 200 sccm kuruhava ile sensör temizlendiğinde akım hızlıca azalmış, daha sonra bu düşüş hızı

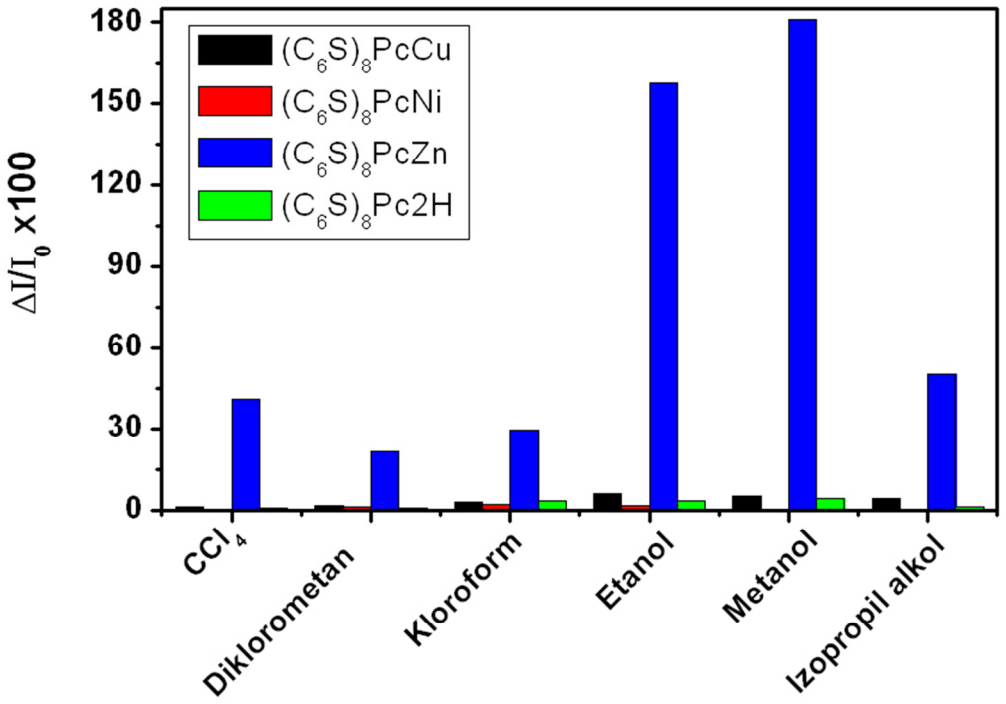
azalmıştır. $(C_6S)_8PcZn$ sensörü, 5000 ppm etanole dört defa ard arda maruz kalmış ve sensörün davranışı dördünde de hemen hemen aynıdır (şekil 5.12a). Benzer şekilde $(C_6S)_8PcZn$ sensörü 5000 ppm diklorometana maruz kaldığında etanola benzer bir davranış göstermiştir. 5000 ppm diklorometan verildiğinde akım çok hızlı armış ve daha sonra bu artış hızı azalmıştır (şekil 5.12b). Burada akım 0.25 nA den 0.32 nA' ya kadar artmıştır ve akım doyuma ulaşmıştır. Kuru hava ile $(C_6S)_8PcZn$ sensörü temizlendiğinde ise akım hızlıca düşmüştür. Dört defa ard arda 5000 ppm diklorometan sensöre gönderildi ve dördünde de benzer cevap alındı (şekil 5.12b). Benzer şekilde diğer UOB' ler (CCl_4, kloroform, metanol ve izopropil alkol) için yapılan ölçümlerde de benzer davranış görüldü. Belirlenen tüm UOB gazlar için diğer $(C_6S)_8PcM$ sensörleri ile ölçümler yapıldı ve $(C_6S)_8PcZn$ sensörünün davranışına benzer sonuçlar elde edildi.



Şekil 5.12. $(C_6S)_8PcZn$ ince film sensörünün 5000 ppm etanol (a) ve diklorometan (b) gazlarına karşı akım zaman grafiği.

Literatürde ftalosiyaninlerin iletkenlikleri UOB gazlarına maruz kaldığında hem artabilir hem de azalabilir (Kilinc et al. 2009b). İletkenliğin artması UOB bileşiklerinin ftalosiyanine elektron vermesi ile açıklanmaktadır. İletkenliğin azalması ise UOB bileşiklerinin ftalosiyanin filminin içine girerek filmin şişmesi ile açıklanmaktadır. Saja ve grubu UOB gazlara karşı Pc2Lu ince filmin rezistif sensör özelliklerini incelemişler. Bu grup, hekzanol, n-bütil asetat, asetik asit (J. A. de Saja and Rodriguez-Mendez 2005; Rodriguez-Mendez et al. 1999), trimetilamin (R. de Saja et al. 1999) ve zeytinyağı aroması (Gutierrez et al. 2001) gibi UOB gazlarına karşı Pc2Lu ince filmin iletkenliğinin azaldığını tespit etmişler. Benzer olarak Miller ve grubu, dimetilmetilfosfanat, metanol, ve tolüen gibi UOB gazlarına karşı Cobalt ftalosiyanin (CoPc) ince filmin iletkenliğinin azaldığını gözlemlemişler (Miller et al. 2005). Fakat diğer taraftan Gorbunova ve grubu, hekzanol, n-bütil asetat, asetik asit gibi UOB gazlara karşı samariyum ftalosiyanin ince filminin iletkenliğinin arttığını bulmuşlar (Gorbunova et al. 2001). Bekaroğlu ve grubu kloroform, aseton, CCl_4, metanol, amonyak ve etanol gibi UOB gazlara karşı ZnPc ve CoPc ince filmlerinin arttığını tespit etmişler (Ceyhan et al. 2006; Özer et al. 2005).

$(C_6S)_8PcM$ ince film sensörlerinin sensör cevabını karşılaştırmak için denklem 6.1 den R hesaplandı. Şekil 5.13' de $(C_6S)_8PcM$ (M=2H, Ni, Cu, Zn) ince film sensörlerinin etanol, metanol, izopropil alkol, kloroform, diklorometan ve CCl_4 gazlarına karşı yüzdelik sensör cevapları bar diyagram olarak verilmiştir. En yüksek sensör cevabları tüm ince film sensörleri dikkate alındığında alkoller için elde edildi. Tüm UOB gazları için $(C_6S)_8PcZn$ sensörünün cevabı, diğer $(C_6S)_8PcM$ sensörlerinin cevablarıından daha yüksek olduğu şekil 5.13' dan görülmektedir. Sensör cevaplarını büyükten küçüğe sıralaması şöyledir: $(C_6S)_8PcZn$ > $(C_6S)_8PcCu$ > $(C_6S)_8Pc2H$ > $(C_6S)_8PcNi$.



Şekil 5.13. $(C_6S)_8PcM$ (M=2H, Ni, Cu, Zn) ince film sensörlerinin ölçülen tüm UOB gazlara karşı sensör cevaplarının bar diyagram grafiği.

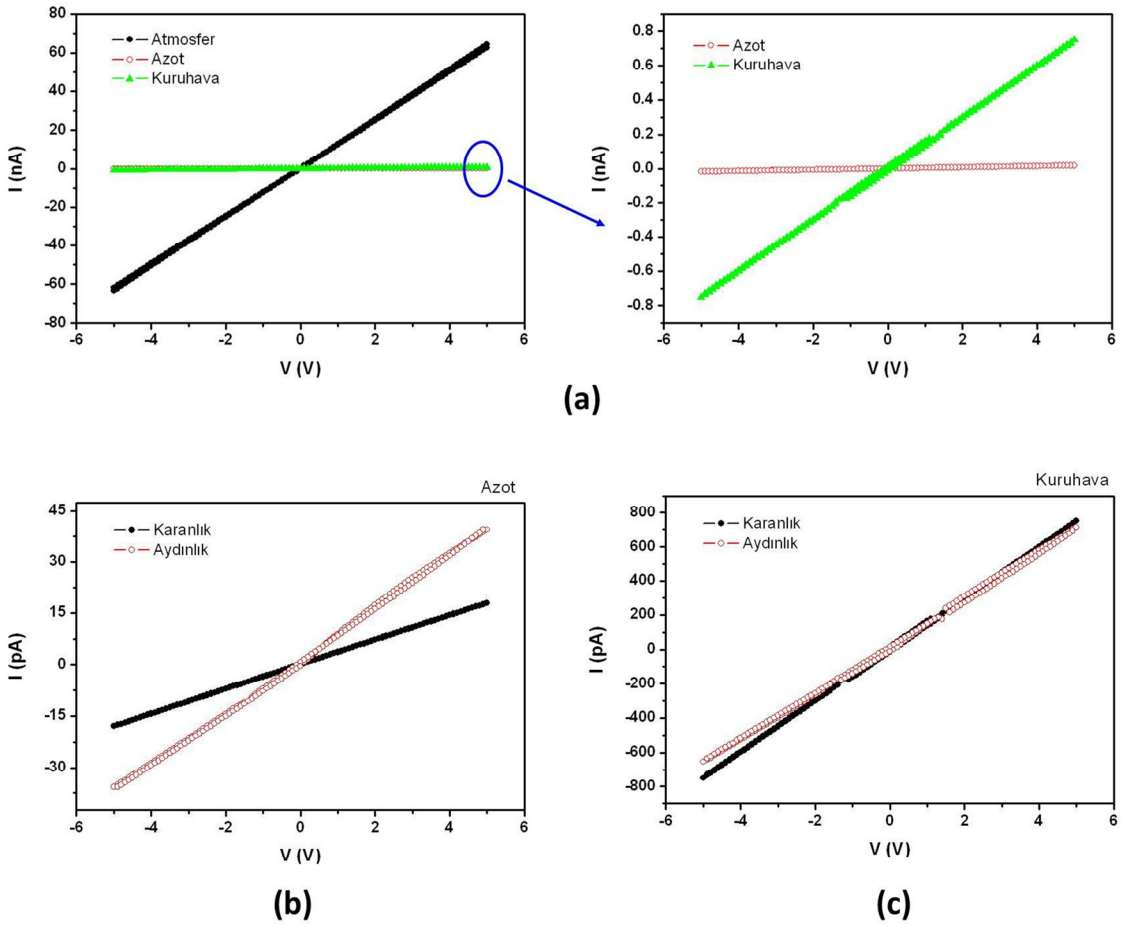
5.1.2.2. Fotoiletkenlik Ölçümleri

IDT üzerine kaplanan $(C_6S)_8PcZn$ ince filmin oda sıcaklığında farklı atmosfer ortamlarında alınan I-V grafiği şekil 5.14a' da verilmiştir. Şekil 5.14a' da görüldüğü gibi I-V grafiği tüm atmosfer ortamları için tipik ohmic kontak davranışı göstermektedir. Ölçümler, TiO_2 nanotüplerin fotoiletkenlik ölçümleri gibi aynı sıra ile alındı. Farklı ortamlardaki akımların büyükten küçüğe sıralanışı şöyledir: $I_{Atmosfer} > I_{Kuruhava} > I_{Azot}$. Atmosfer ortamında akımın yüksek çıkması özellikle ortamdaki nemden kaynaklanmaktadır. Kuruhava ortamındaki akımın azottaki akımdan yüksek çıkması $(C_6S)_8PcZn$ ince filminin ortamdaki oksijen ile etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Genelde metallo ftalosiyaninler p-tip yarıiletken malzemelerdir

(Leznoff and Lever 1989-1996; J. Simon and Bassoul 2000). Ftalosiyaninler oksijen, azot dioksit, ozon gibi oksitleyici gazlar ile etkileştiğinde iletkenliği artmaktadır. Daha önce yapmış olduğumuz çalışmalarda $\{(C_nS)_4Pc\}_2Lu(III)$ ve $(C_6S)_8PcCu$ ince filmlerinin O2, O3 ve NO2 gibi oksitleyici gazlar için sensör özellikleri incelendi ve ince filmlerin akımların oksitleyici gazlar ile benzer şekilde arttığı gözlemlendi (Kilinc et al. 2009c; Kilinc et al. 2009a).

Şekil 5.14b' de $(C_6S)_8PcZn$ ince filminin oda sıcaklığında, azot ortamında alınan karanlık ve aydınlık I-V grafiği gösterilmiştir. $(C_6S)_8PcZn$ ince filminin aydınlık akımı karanlık akımından yüksektir. Aydınlık ortamda akımın yüksek olmasının nedeni şöyle açıklanabilir. Işık $(C_6S)_8PcZn$ ince filminin değerlik bandından iletim bandına elektronların geçmesini sağlar, bu da akımın artmasına neden olur. Kuru hava ortamında da benzer şekilde karanlıkta ve aydınlıkta I-V ölçümleri gerçekleştirildi (şekil 5.14c). Bu ortamda aydınlık akımı ile karanlık akımı birbirine çok yakın elde edildi. Aydınlık karanlık oranına (I_a/I_k) bakarak azot ve kuruhave ortamlarındaki fotoiletkenlikleri karşılaştırabiliriz. Tüm voltaj aralığı dikkate alındığında (I_a/I_k) oranının farklı ortamdaki değeri büyükten küçüğe şöyle sıralanabilir: $(I_a/I_k)_{Azot} > (I_a/I_k)_{Kuruhava}$. Azot ortamındaki (I_a/I_k) oranı 2.4' tür. Kuruhava ortamında ise karanlık ve aydınlık akımı birbirine çok yakın elde edildi ve (I_a/I_k) oranı 1 olarak bulundu.

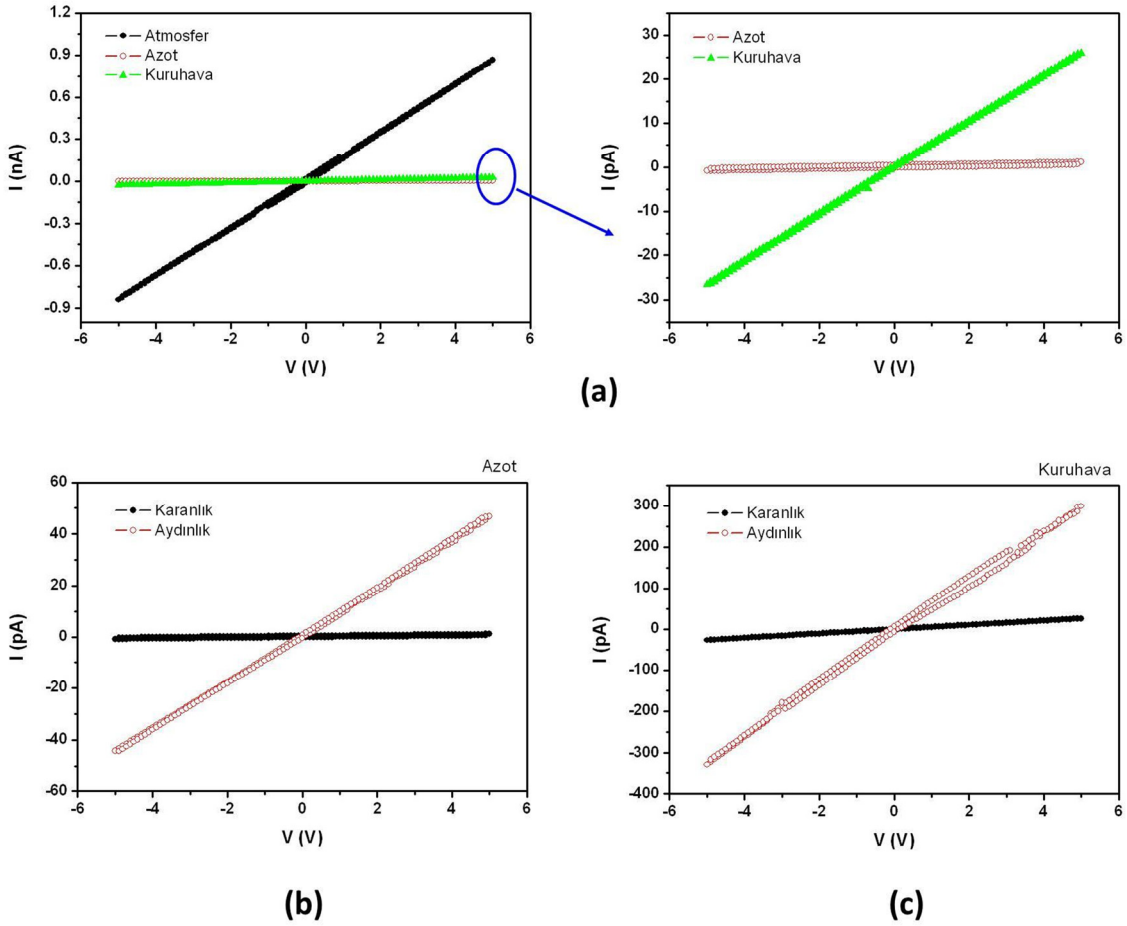
$(C_6S)_8Pc2H$ ince filmin oda sıcaklığında farklı atmosfer ortamlarında alınan I-V grafiği şekil 5.15a' da verilmiştir. Şekil 5.15a' da görüldüğü gibi I-V grafiği tüm atmosfer ortamları için tipik ohmic kontak davranışı göstermektedir. Farklı ortamlardaki akımların büyükten küçüğe sıralanışı şöyledir: $I_{Atmosfer} > I_{Kuruhava} > I_{Azot}$. Atmosfer ortamında akımın yüksek çıkması özellikle ortamdaki nemden kaynaklanmaktadır. Kuruhava ortamındaki akımın azottaki akımdan yüksek çıkması $(C_6S)_8Pc2H$ ince filminin ortamdaki oksijen ile etkileşmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.14. $(C_6S)_8PcZn$ ince filminin oda sıcaklığında alınmış akım-gerilim grafikleri: (a) Karanlıkta farklı gaz atmosferlerindeki, (b) karanlık ve aydınlıkta azot ortamındaki, (c) karanlık ve aydınlıkta kuruhava ortamındaki, I-V grafikleri.

Şekil 5.15b' de $(C_6S)_8Pc2H$ ince filminin oda sıcaklığında, azot ortamında alınan karanlık ve aydınlık I-V grafiği gösterilmiştir. $(C_6S)_8Pc2H$ ince filminin aydınlık akımı karanlık akımından yüksektir. Aydınlık ortamda akımın yüksek olmasının nedeni şöyle açıklanabilir. Işık $(C_6S)_8Pc2H$ ince filminin değerlik bandından iletim bandına elektronların geçmesini sağlar, bu da akımın artmasına neden olur. Kuru hava ortamında da benzer şekilde karanlıkta ve aydınlıkta I-V ölçümleri gerçekleştirildi (şekil 5.15c). Bu ortamda da aydınlık akımı karanlık

akımından yüksek elde edildi. Aydınlık karanlık oranına (I_a/I_k) bakarak azot ve kuruhave ortamlarındaki fotoiletkenlikleri karşılaştırabiliriz. Azot ortamındaki (I_a/I_k) oranı yaklaşık olarak 65 ve Kuruhava ortamında (I_a/I_k) oranı 12 olarak bulundu.



Şekil 5.15. $(C_6S)_8Pc2H$ ince filminin oda sıcaklığında alınmış akım-gerilim grafikleri: (a) Karanlıkta farklı gaz atmosferlerindeki, (b) karanlık ve aydınlıkta azot ortamındaki, (c) karanlık ve aydınlıkta kuruhava ortamındaki, I-V grafikleri.

$(C_6S)_8PcZn$ ve $(C_6S)_8Pc2H$ ince filmleri için yapılan ölçümlerin benzeri $(C_6S)_8PcNi$ ve $(C_6S)_8PcCu$ ince filmleri için de gerçekleştirildi. Benzer şekilde karanlık ortamında farklı atmosfer koşullarındaki akımların büyükten küçüğe

sıralanışı $I_{Atmosfer} > I_{Kuruhava} > I_{Azot}$ şeklinde elde edildi Atmosfer ortamında akımın en yüksek çıkması özellikle ortamdaki nemden kaynaklanmaktadır. Kuruhava ortamındaki akımın azottaki akımdan yüksek çıkması ince filmlerin ortamdaki oksijen ile etkileşmesinden kaynaklanmaktadır.

Tüm $(C_6S)_8PcM$ ince filmlerinin aydınlık karanlık oranına (I_a/I_k) bakarak azot ve kuruhava ortamlarındaki fotoiletkenlikleri ve kendi aralarındaki fotoiletkenlikleri karşılaştırabiliriz. Tablo 5.1' de tüm $(C_6S)_8PcM$ ince filmlerinin azot ve kuruhava ortamlarındaki (I_a/I_k) oranı verilmektedir. Tüm ince filmler için azot ortamındaki (I_a/I_k) oranı kuruhava ortamındaki (I_a/I_k) oranından yüksektir. $(C_6S)_8PcM$ ince filmlerinin (I_a/I_k) oranlarını büyükten küçüğe sıralanışı $(C_6S)_8Pc2H > (C_6S)_8PcCu > (C_6S)_8PcNi > (C_6S)_8PcZn$ şeklindedir.

Tablo 5.1. $(C_6S)_8PcM$ (M=2H, Ni, Cu, Zn) ince filmlerinin azot ve kuruhava ortamlarındaki (I_a/I_k) oranı

Maddeler	**(I_a/I_k) Oranı**	
	Kuru hava	**Azot**
$(C_6S)_8PcZn$	1	2.2
$(C_6S)_8PcCu$	5	27
$(C_6S)_8PcNi$	1.8	5.6
$(C_6S)_8Pc2H$	11.7	65.4

5.1.3. TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapı

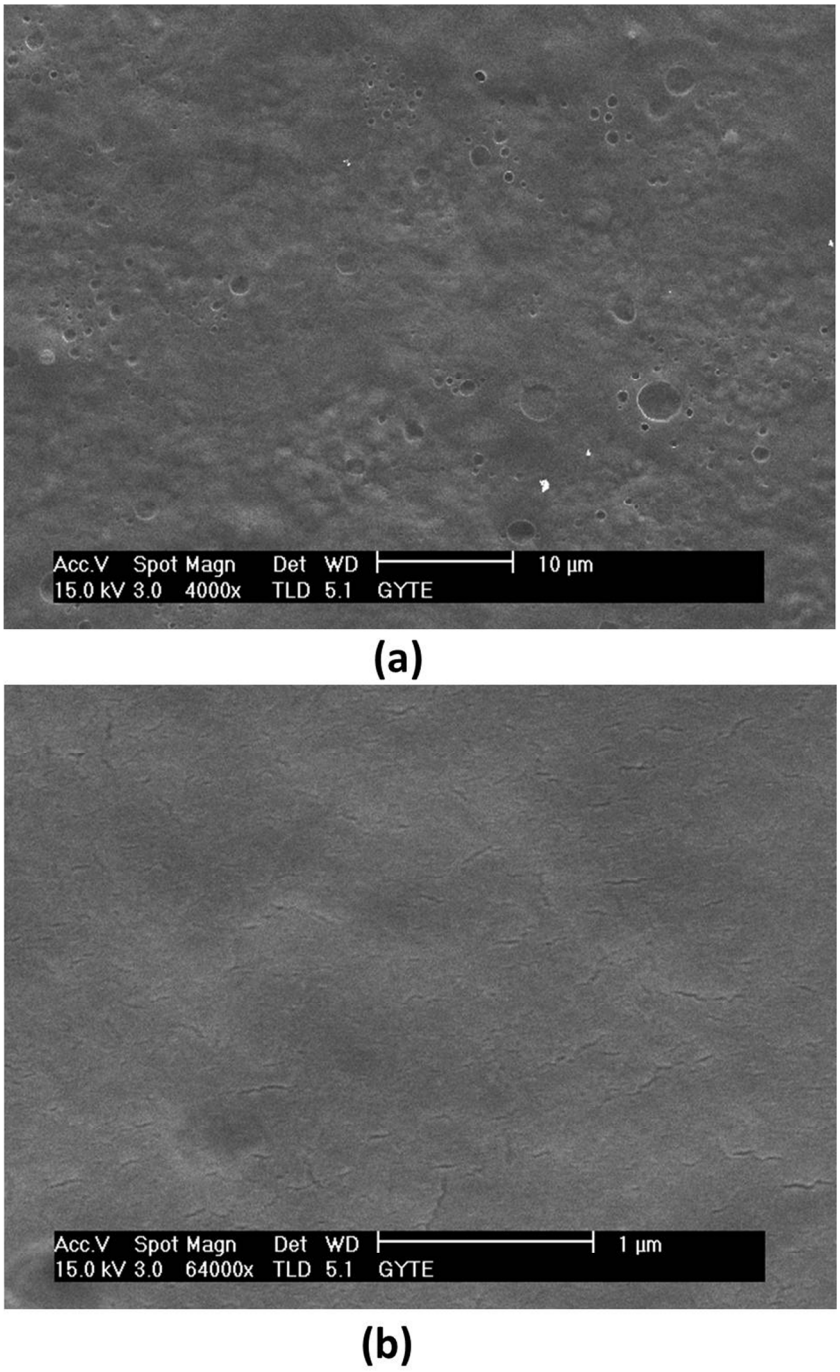
Kloroform içinde çözünmüş $(C_6S)_8PcM$ (M=2H, Ni, Cu, Zn) maddeleri 300 ºC' de 5 saat kuruhavada tavlanmış TiO_2 nanotüpler (Ti folyo kullanılarak üretilen) üzerine püskürtme yöntemiyle yaklaşık 200 nm kalınlıkta olacak şekilde kaplandı. Elde edilen TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısı üzerine ısıl buharlaştırma yöntemiyle 50 nm kalınlığında Au elektrot kaplandı. Bu Ti / TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin / Au hetero eklemi fotoiletkenlik ölçümleri için kullanıldı. Fotoiletkenlik ölçümleri TiO_2 nanotüp ve ftalosiyanin ince filmine benzer farklı atmosfer ortamlarında oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

Gaz sensör ölçümleri için ince film Ti kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüplerin üzerine örnek olması açısından $(C_6S)_8PcCu$ maddesi yaklaşık 25 nm olacak şekilde kaplanması ile elde edilen TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısı kullanıldı. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve taşıyıcı gaz olarak azot kullanıldı. Burada taşıyıcı gaz olarak azotun kullanılması heteroyapının etkisini görmek içindir. Kuruhava ortamında ftalosiyaninler oksijen ile katkılandıklarından iletkenlikleri yükselmektedir, bu da algılamanın nasıl olduğunu açıklamamızı zorlaştıracaktır.

5.1.3.1. Yapısal Karakterizasyon

Şekil 5.16' da TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapısının farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. $(C_6S)_8PcCu$ ince filmi Ti folyo kullanılarak üretilen TiO_2 nanotüplerin (şekil 5.7) üzerine kaplandı. Şekil 5.16' da görüldüğü gibi yüzey tamamen $(C_6S)_8PcCu$ filmi ile kaplanmış ve film homojen olarak tüm yüzeyi kaplamış. TiO_2 nanotüplerin ortalama çapları yaklaşık 90 nm idi, dolayısıyla $(C_6S)_8PcCu$ moleküllerinin nanotüpler içine girmesi daha küçük çaplı

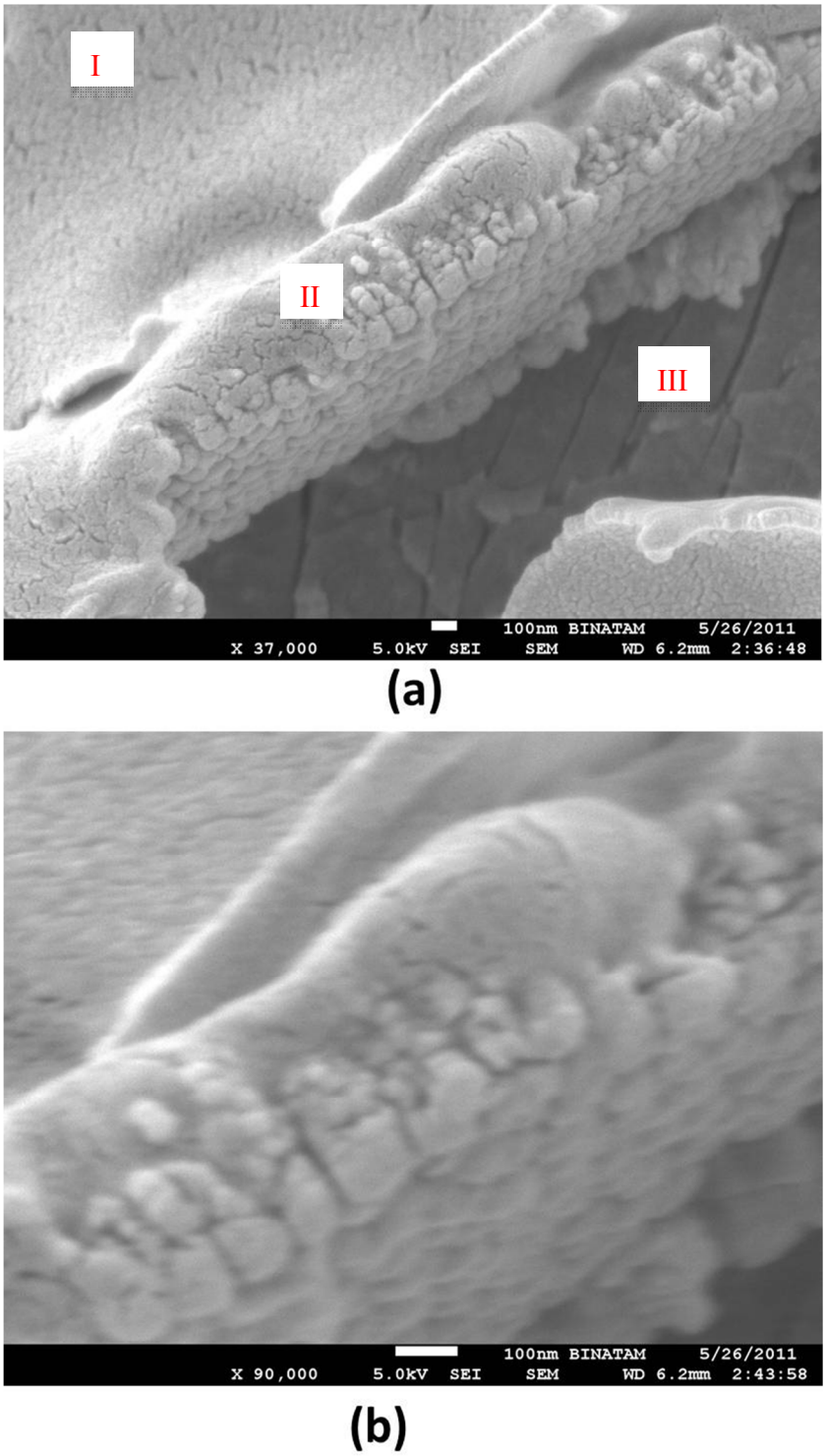
nanotüplere nazaran daha kolaydır. Ouyang ve grubu Au / CuPc / TiO_2 nanotüp / Ti hetero eklem yapısının fotoiletkenlik özelliklerini incelemişler (Ouyang et al. 2008). CuPc malzemesini ısıl buharlaştırma yöntemiyle farklı tüp çapına sahip TiO_2 nanotüpler (45 nm, 70 nm ve 100nm) üzerine kaplamışlar. Bu çalışmalarında 45 nm yarıçaplı TiO_2 nanotüpler üzerine kaplanan CuPc katmanının yüzeyinin çok engebelli (rough) olduğu ve 70 nm ile 100 nm yarıçaplı TiO_2 nanotüpler üzerine kaplanan CuPc katmanının yüzeyinin pürüzsüz veya düzgün (smooth) olduğu bulunmuştur (Ouyang et al. 2008).



Şekil 5.16. TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapısının farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri (a: 40000X ve b: 64000X).

Nanotüplerin içinin dolup dolmadığını net olarak anlamak için kesit SEM görüntüsüne ihtiyaç var. Bunun için TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapı numunesi büküldü, bükülme sonucu oluşan kırık heteroyapıların SEM görüntülerine bakılmaya

çalışıldı. Şekil 5.17' de TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapısının farklı büyütme oranlarındaki kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.17a' da bükülme sırasında ortaya çıkan tabandaki Ti üzerinde kırıkların oluştuğu görülmektedir. Ti yüzeyinde oluşan kırıklar fotoğraf üzerinde kırmızı yazı ile belirtilmiştir. $(C_6S)_8PcCu$ katmanının düzgün olduğu şekil 17a' nın sol üst köşesinden görülmektedir. Heteroyapının kesit görütüsü "Taban Ti" ile "Üst yüzey" arasındaki bölgede bükülmüş bir parçadan bir kısım yorumlar yapılabilir. Bu kesit parçanın daha yüksek büyütme oranındaki SEM görüntüsü şekil 5.17b' de verilmiştir. $(C_6S)_8PcCu$ molekülleri nanotüp içine bir miktar girmiştir, ancak nanotüplerin tamamen dolup dolmadığı hakkında bu görüntülerden yararlanarak kesin bir şey söylemek çok zor.



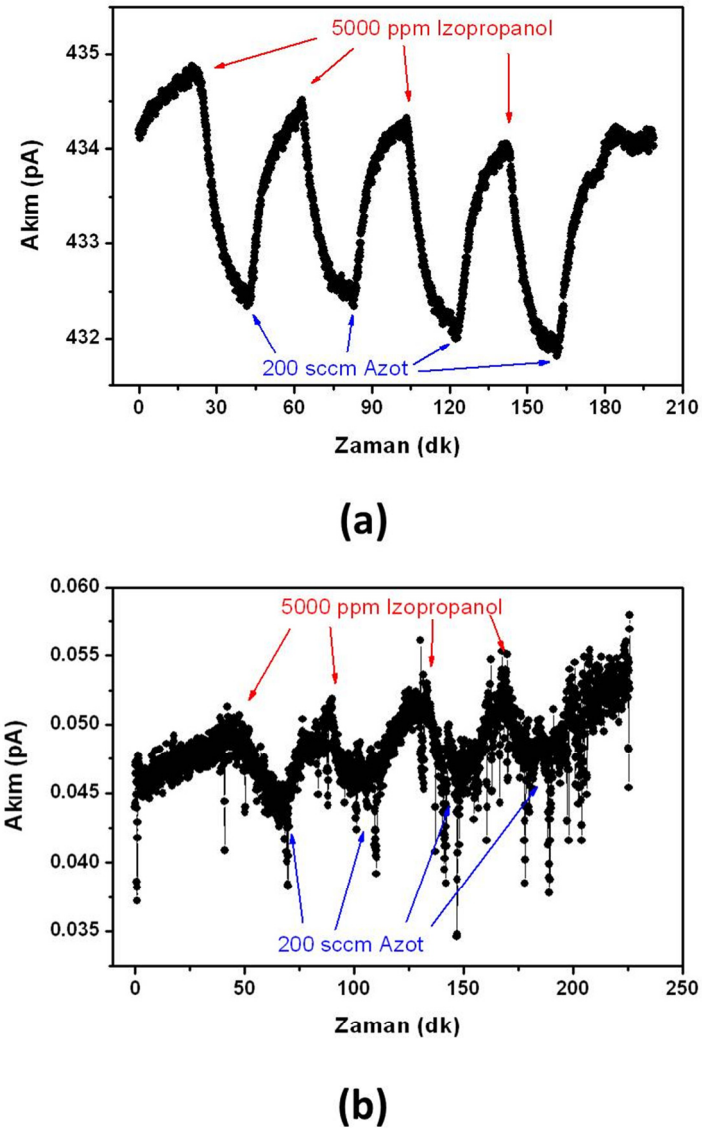
Şekil 5.17. TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapısının farklı büyütme oranlarındaki kesit SEM görüntüleri (a: 37000X ve b: 90000X; ayrıca I: heteroyapının üst yüzeyini, II: kesitini ve III: Ti tabanı göstermektedir).

5.1.3.2. Gaz Sensör Ölçümleri

Şekil 3.6c' deki gibi TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapılı sensörün oda sıcaklığında UOB testleri yapıldı. Karşılaştırma yapabilmek için TiO_2 nanotüpler üzerine kaplanan 25 nm $(C_6S)_8PcCu$ maddesi aynı zamanda quartz IDT üzerine de kaplandı. TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapı ve $(C_6S)_8PcCu$ ince film sensörlerinin 5000 ppm izopropanol gazına karşı akım zaman grafiği şekil 5.18' de verilmiştir. 5000 ppm izopropanol heteroyapı sensörüne gönderildiğinde akım hızlı bir şekilde düşmeye başlamış, daha sonra düşüş hızı azalmıştır (şekil 5.18a). 200 sccm azot ile sensör temizlendiğinde akım hızlıca artmış, daha sonra bu artış hızı azalmıştır. Heteroyapı sensörü, 5000 ppm izopropanol dört defa ard arda maruz kalmış ve sensörün davranışı dördünde de hemen hemen aynıdır (şekil 5.18a). Benzer şekilde $(C_6S)_8PcCu$ ince film sensörü 5000 ppm izopropanole maruz kaldığında akımda düşüş olmuş ve 200 sccm azot ile sensör temizlendiğinde akım artmıştır (şekil 5.18b). Ancak şekil 5.18b' deki akım skalasına bakıldığında $(C_6S)_8PcCu$ ince filminin akımının 0.05 pA mertebesinde olduğu görülmektedir. Ayrıca akımdaki gürültü çok fazla, dolayısıyla hem $(C_6S)_8PcCu$ ince filmin akımını ölçmek hem de sensör cevabı hakkında bir şeyler söylemek çok zor. Böylece heteroyapının sensör cevabının $(C_6S)_8PcCu$ ince filmin sensör cevabından daha iyi olduğunu söyleyebiliriz.

Daha önce Siviero ve grubu süpersonik moleküler demet ile 40 nm TiO_2 ince film ve üzerine yaklaşık 60 nm CuPc kaplayarak TiO_2 / CuPc heteroyapısını üretmişler ve metanol gaz elgılama özelliklerini incelemişler (Siviero et al. 2007). Daha sonra TiO_2 / CuPc / TiO_2 multiheteroyapı üretip metanol gaz algılama özelliklerini incelemişler (Siviero et al. 2008). Bu çalışmalarında heteroyapının sensör cevabı ve stabilite açısından CuPc ince filmine göre daha iyi olduğunu bulmuşlar. Bizim ölçüm sonuçlarımızda da benzer bulgular elde edildi. TiO_2 nanotüp

/ ftalosiyanin heteroyapılı sensörünün etanol, metanol, izopropil alkol, kloroform, diklorometan ve CCl_4 gazlarına karşı yüzdelik sensör cevapları sırasıyla 0.3, 0.4, 0.5, 0.2 ve 0.2 olarak hesaplandı. TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapılı sensörün sensör cevapları düşük olduğu görülmektedir.



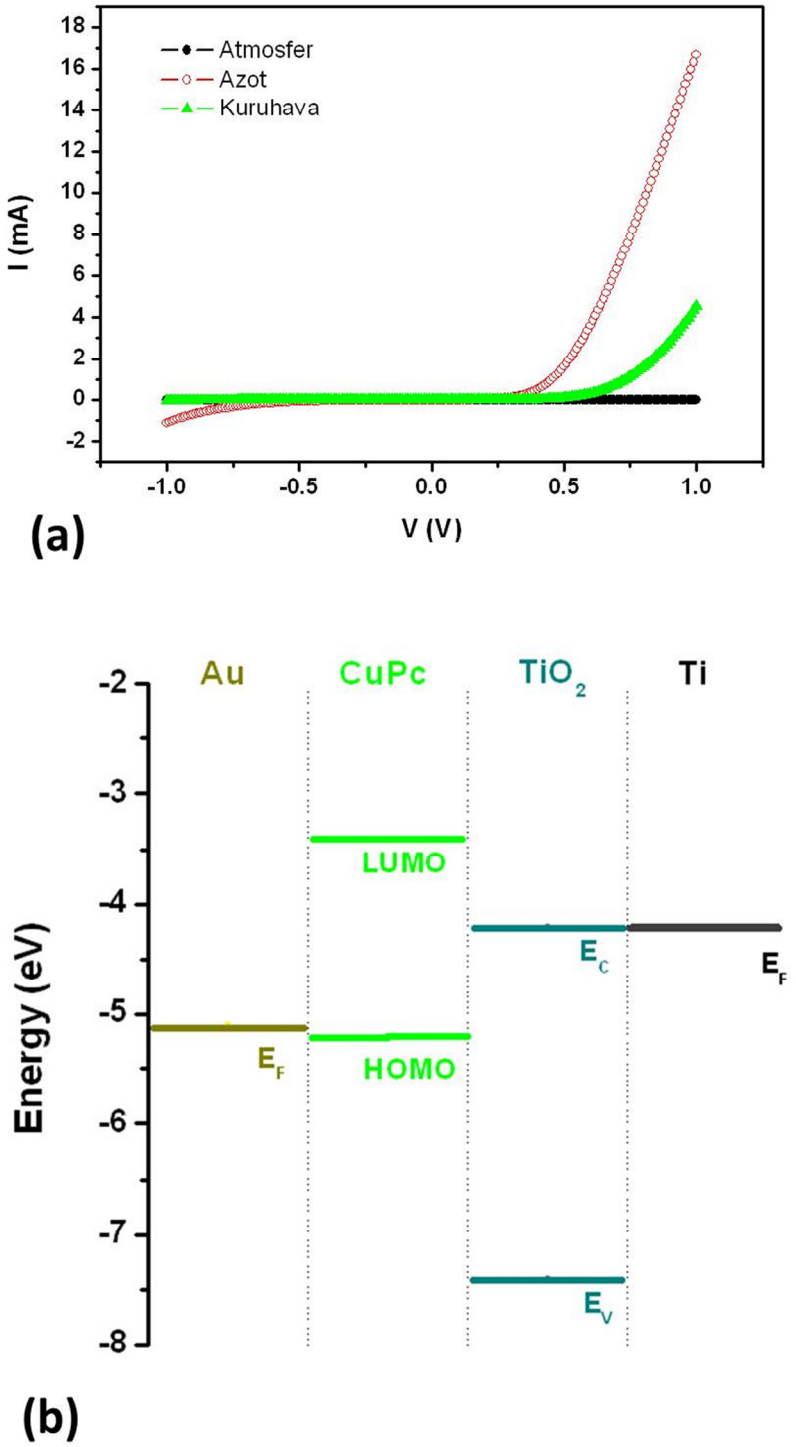
Şekil 5.18. TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapısı (a) ve $(C_6S)_8PcCu$ ince film (b) sensörlerinin 5000 ppm izopropanol gazına karşı akım zaman grafiği.

5.1.3.3. Fotoiletkenlik Ölçümleri

Şekil 5.19a' da Ti / TiO_2 nanotubes / $(C_6S)_8PcCu$ / Au heteroyapısının oda sıcaklığında, karanlıkta, farklı atmosfer ortamlarındaki I-V karakteristiği verilmiştir. Farklı ortamlarda fotoiletkenlik ölçüm sırası daha önce TiO_2 nanotüpün fotoiletkenlik ölçümleri kısmında anlatıldı, benzer sırayla ölçümler alındı. Şekil 5.19b' de ise Ti / TiO_2 nanotubes / $(C_6S)_8PcCu$ / Au heteroyapısının enerji bant diyagramı şematize edilmiştir. Şekil 5.19a' da tüm atmosfer ortamları için tipik diyot davranışı görülmektedir. Farklı atmosfer ortamlarındaki karanlık akımın büyüklüğününün büyükten küçüğe sıralanışı $I_{Azot} > I_{Kuruhava} > I_{Atmosfer}$ şeklindedir. Azot ortamındaki akımın en yüksek çıkması şu şekilde açıklanabilir; heteroyapı TiO_2 nanotüp katmanından, $(C_6S)_8PcCu$ ince filmden ve TiO_2-$(C_6S)_8PcCu$ arayüzeyinden oluşmaktadır. Heteroyapı azot ortamında ısıtıldığından TiO_2 nanotüp üzerinde oksijen boşluklarının artmasına neden olmaktadır. TiO_2 nanotüp üzerinde oksijen boşluklarının artması serbest elektronların artmasına neden olur, bu da TiO_2 nanotüplerin akımının artmasını sağlar. Diğer taraftan en yüksek akımın elde edilmesinde $(C_6S)_8PcCu$ ince filminin bir katkısı yoktur. Çünkü azotun MPc' lerin iletkenliğine bir etkisi yoktur. Daha önceki bir çalışmamızda bir seri LuPc2' nin vakum ve azot akışı altında ölçtüğümüz iletkenlik değerlerinin hemen hemen aynı olduğunu bulmuştuk (Atilla et al. 2009). Böylece azot ortamında akımın en yüksek elde edilmesinde TiO_2 nanotüpler üzerinde O boşluklarının azot ortamında artmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Kuruhava ortamında TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapısında karanlık akımın düşük çıkmasında TiO_2 nanotüpdeki oksijen boşluklarının azalmasının büyük etkisi bulunmaktadır. Kuruhava ortamında MPc' lerin iletkenlikleri artmaktadır. Ancak heteroyapının karanlık akımı ise daha düşük çıkmıştır. Dolayısıyla bu düşük akım TiO_2 nanotüpün oksijen ile etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Son olarak en

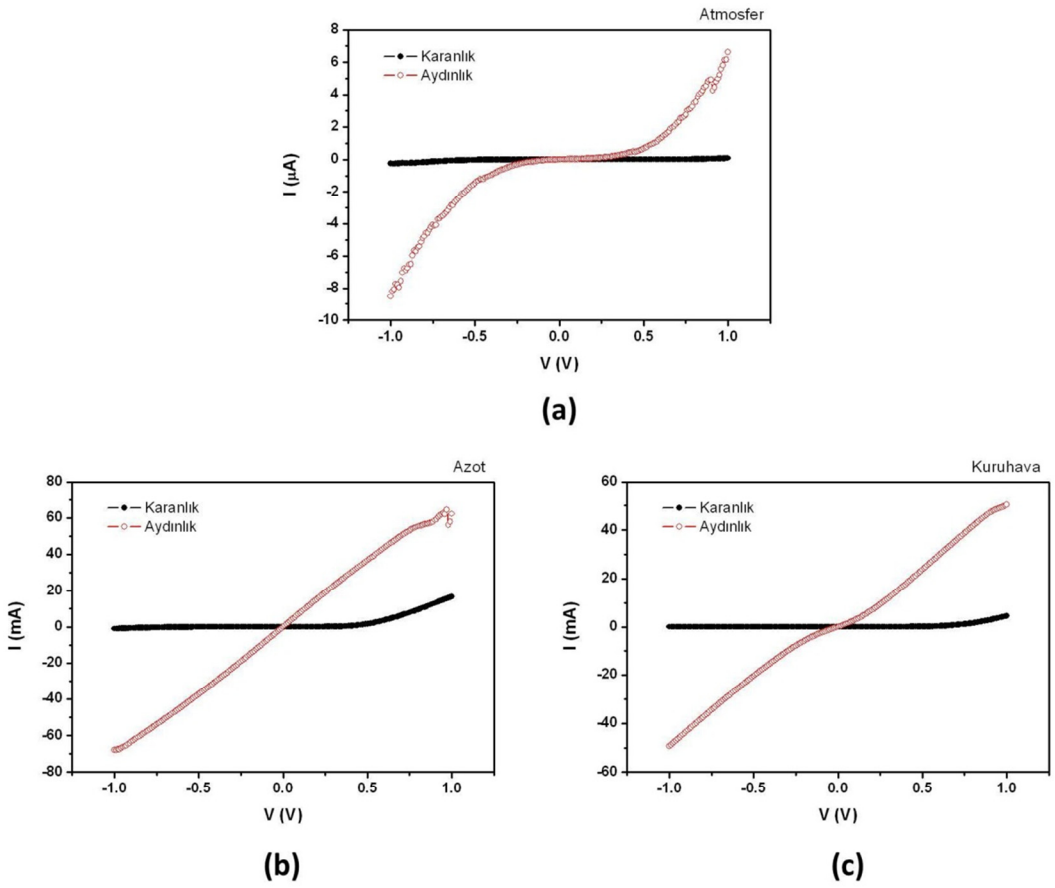
düşük akım normal laboratuar atmosferinde elde edildi. Bunu açıklamak ise oldukça karmaşıktır, çünkü normal laboratuar atmosferinde bulunan nem ve diğer indirgeyici - yükseltgeyici gazların hem TiO_2 nanotüp hem de $(C_6S)_8PcCu$ ile etkileşmesi farklı olduğundan ve ayrıca ortamdaki tüm gazlar için bu katmanların davranışının nasıl olduğunun tartışılması ve bir sonuca varılması çok zor olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.19. Ti / TiO_2 nanotubes / $(C_6S)_8PcCu$ / Au heteroyapısının oda sıcaklığında, karanlıkta, farklı atmosfer ortamlarındaki I-V karakteristiği (a) ve Ti / TiO_2 / $(C_6S)_8PcCu$ / Au heteroyapısının enerji bant diyagramının şematik gösterimi (b).

Şekil 5.20’ de Ti / TiO_2 nanotubes / (C6S)8PcCu / Au heteroyapısının oda sıcaklığında, farklı atmosfer ortamlarında, karanlık ve aydınlıktaki I-V karakteristiği verilmiştir. Tüm atmosfer ortamlarında karanlık akımımnda olduğu gibi heteroyapının fotoakımı tipik diyot karakteristiği göstermektedir. Ayrıca tüm atmosfer ortamlarında heteroyapının fotoakımı karanlık akımından yüksektir. Işık altında, eksitonlar $(C_6S)_8PcCu$ ince filminde oluşur ve heteroyapının arayüzeyinde serbest deşik (hole) ve elektronlara ayrılırlar. Bu serbest yükler yüksek akıma neden olur. Daha önce Ouyang ve grubu Ti-TiO_2 nanotube/CuPc-Au heteroyapısı için detaylı fotoiletkenlik mekanizması açıklanmıştır (Ouyang et al. 2008).

Aydınlık akım karanlık akım oranına (I_a/I_k) bakarak atmosfer, azot ve kuruhava ortamlarındaki fotoiletkenlikleri karşılaştırabiliriz. Atmosfer ortamındaki (I_a/I_k) oranı ölçülen voltaj aralığında 30 ile 400 arasında değişmektedir. Azot ortamında bu oran 40 ila $4x10^3$ arasında ve kuruhava ortamında ise bu oran 20 ila $2x10^4$ arasında değişmektedir. Örneğin uygulanan voltaj 0.2 volt iken (I_a/I_k) oranı atmosfer, azot ve kuruhava ortamları için sırasıyla 96, 835 ve 6450’ dir. Buradan da görüldüğü gibi yüksek fotoiletkenlik elde etmek için oksijen gereklidir. Ortamdaki nem ve diğer indirgeyici – yükseltgeyici gazlar fotoiletkenliği oludukça düşürmektedir.

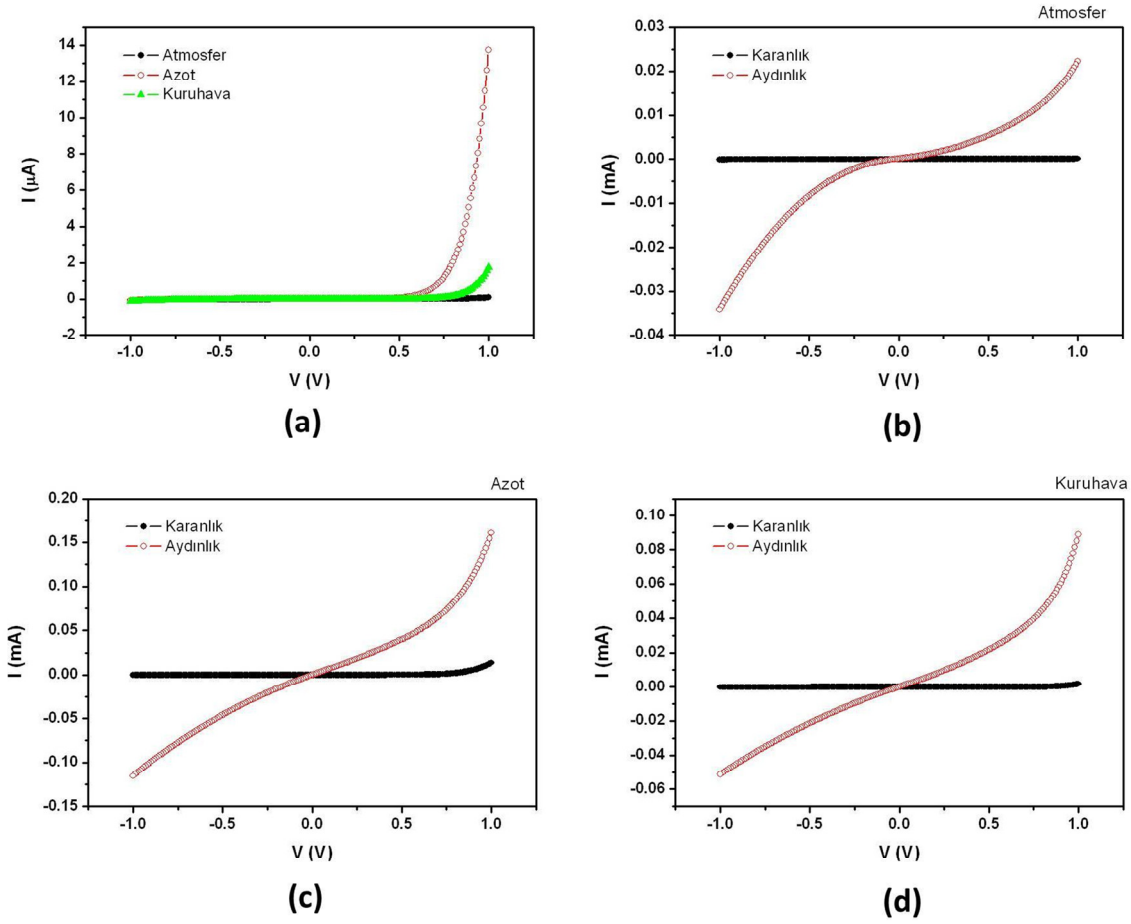


Şekil 5.20. Ti / TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ / Au heteroyapısının oda sıcaklığında alınmış akım-gerilim grafikleri: karanlık ve aydınlıkta atmosfer ortamındaki (a), karanlık ve aydınlıkta azot ortamındaki (b) ve karanlık ve aydınlıkta kuruhava ortamındaki (c) I-V grafikleri.

Şekil 5.21a' da Ti / TiO_2 nanotubes / $(C_6S)_8PcZn$ / Au heteroyapısının oda sıcaklığında, karanlıkta, farklı atmosfer ortamlarındaki I-V karakteristiği verilmiştir. Ti / TiO_2 nanotubes / $(C_6S)_8PcCu$ / Au heteroyapısına benzer tüm atmosfer ortamları için tipik diyot davranışı görülmektedir. Farklı atmosfer ortamlarındaki karanlık akımın büyüklüğününün büyükten küçüğe sıralanışı $I_{Azot} > I_{Kuruhava} > I_{Atmosfer}$ şeklindedir. Benzer durum Ti / TiO_2 nanotubes / $(C_6S)_8PcCu$ / Au heteroyapısı için elde edilmişti ve farklı atmosfer ortamlarındaki davranış ayrıntılı olarak verilmişti.

Diğer TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcNi$ heteroyapısı için de farklı atmosfer ortamlarındaki karanlık akımın büyükten küçüğe sıralanışı da bezer olarak elde edildi.

Şekil 5.21b-d' de Ti / TiO_2 nanotubes / $(C_6S)_8PcZn$ / Au heteroyapısının oda sıcaklığında, farklı atmosfer ortamlarında, karanlık ve aydınlıktaki I-V karakteristiği verilmiştir. Tüm atmosfer ortamlarında karanlık akımda olduğu gibi heteroyapının fotoakımı tipik diyot karakteristiği göstermektedir. Ayrıca tüm atmosfer ortamlarında heteroyapının fotoakımı karanlık akımından yüksektir. Bu davranış diğer TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcNi$ heteroyapısı için de benzer olarak elde edildi. Işık altında, eksitonlar $(C_6S)_8PcM$ ince filminde oluşur ve heteroyapının arayüzeyinde serbest deşik (hole) ve elektronlara ayrılırlar. Bu serbest yükler yüksek akıma neden olur.



Şekil 5.21. Ti / TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcZn$ / Au heteroyapısının oda sıcaklığında alınmış akım-gerilim grafikleri: (a) Karanlıkta farklı gaz atmosferlerindeki, (b) karanlık ve aydınlıkta atmosfer ortamındaki, (c) karanlık ve aydınlıkta azot ortamındaki, (d) karanlık ve aydınlıkta kuruhava ortamındaki, I-V grafikleri.

Tüm Ti / TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcM$ / Au heteroyapılarının aydınlık karanlık oranına (I_a/I_k) bakarak atmosfer, azot ve kuruhava ortamlarındaki fotoiletkenlikleri ve kendi aralarındaki fotoiletkenlikleri karşılaştırabiliriz. Tablo 5.2' de tüm TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcM$ heteroyapıların 0.2 volt gerilim uygulandığında atmosfer, azot ve kuruhava ortamlarındaki (I_a/I_k) oranı verilmektedir. Tüm heteroyapılar için

atmosfer ortamındaki (I_a/I_k) oranı en düşük elde edildi. Bu da atmosfer ortamındaki nem ve diğer indirgeyici – yükseltgeyici gazların heteroyapıların fotoiletkenliklerini olumsuz etkilediğini göstermektedir. TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcZn$ heteroyapısı hariç diğer iki heteroyapı için kuruhava ortamındaki (I_a/I_k) oranı en yüksek elde edildi. Bu da oksijenin TiO_2 / ftalosiyanin heteroyapısı için gerekliliğini göstermektedir. Daha önce Lira-Cantu ve grubu Nb– TiO_2 / polimer ve metal oksit / polimer heteroyapı güneş pilleri için oksijenin gerekliliği ayrıntılı olarak incelemiştir (Lira-Cantu et al. 2007; Lira-Cantu et al. 2008; Lira-Cantu et al. 2010). Kuruhava ortamında en yüksek (I_a/I_k) oranı TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapısı için elde edildi.

Tablo 5.2. TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcM$ (M=2H, Ni, Cu, Zn) heteroyapılarının atmosfer, azot ve kuruhava ortamlarındaki (I_a/I_k) oranı

Heteroyapılar	**(I_a/I_k) Oranı**		
	Kuru hava	**Azot**	**Atmosfer**
TiO_2 nanotüp/$(C_6S)_8PcZn$	2000	7300	220
TiO_2 nanotüp/$(C_6S)_8PcCu$	6450	835	96
TiO_2 nanotüp/$(C_6S)_8PcNi$	20280	2100	42

5.2. DFT Sonuçlar

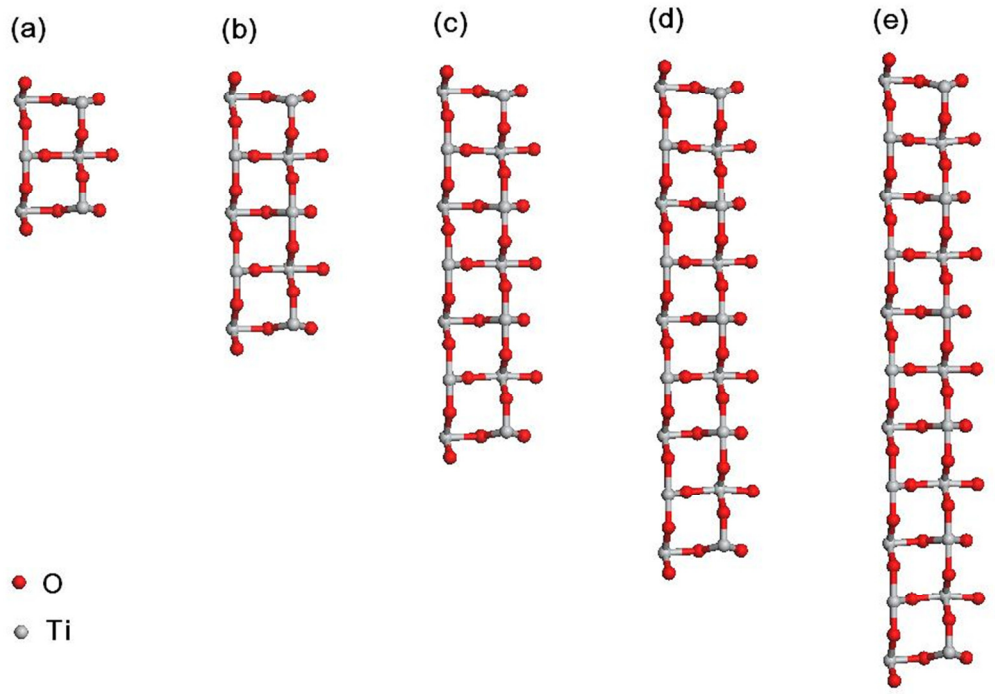
Bu kısımda rutil TiO_2 (110) yüzeyi, ftalosiyanin ve rutil TiO_2 (110) / ftalosiyanin heteroyapısı yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile yapısal optimizasyon, toplam enerji ve elektronik yapı hesaplamaları aracılığıyla incelendi. Bu bilgisayar

simülasyonları ile yüzeyde ftalosyanin moleküllerinin tutunma geometrileri, soğrulma enerjileri ve heteroyapı oluşması nedeni ile oluşan yeni elektron durumları elde edildi. Her üç yapı için elde edilen sonuçlar ayrı başlıklar altında ayrıntılı olarak anlatıldı.

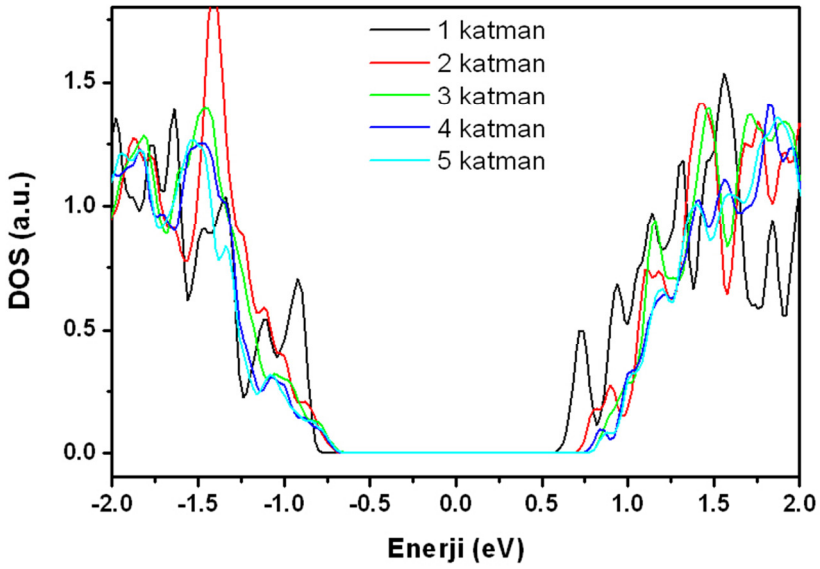
5.2.1. Rutil TiO_2 Yüzeyi

Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyi için öncelikle yarı-sonsuz yüzeyi en iyi şekilde simüle etmek için kulanılması gereken katman kalınlığı belirlendi. Periyodik sınır koşulları nedeni ile bilgisayar simülasyonlarında yarı-sonsuz bir yüzey periyoduk tabakalar şeklinde simüle edilebilir. İlk hesaplamarımızdan bu tabakanın simetrik olması, yani alt ve üstünün benzer şekilde sonlandırıldığı durumda daha iyi sonuçlar alındığını gördük. Bu nedenle hesaplamalarımızda simetrik tabaka kullanıldı. Kullanılması gereken tabaka kalınlığını belirlemek için, stokiyometrik TiO_2 (110) yüzeyinin simetrik birim hücresinin katman sayısı arttırılarak hem yapıdaki hem de toplam enerjideki değişim gözlendi. Katman sayısı birden beşe kadar değiştirilerek her birim hücre için yapısal optimizasyon, toplam enerji ve elektronik yapı hesaplandı. Şekil 5.22 de katman sayısı 1' den 5' e kadar değiştirildiğinde yapı optimizasyonu sonucu elde edilen atomik yapılar verilmiştir. Hesaplamalar, tek zeta fonksiyonu diye adlandırılan minimal baz fonksiyonu seti (SZ) ile yapıldığı için toplam enerjinin sayısal değerinden çok yapısal parametreler ve toplam enerjinin artan kalınlık ile bir değere nasıl yakınsadığı üzerinde durulmuştur. Birim Ti-2O başına düşen toplam enerji 1 katman için en yüksek değerde elde edildi. Örneğin, 1 katmanlı rutil TiO_2 (110) yüzeyinde 6 adet Ti-2O bulunmaktadır. Birim Ti-2O başına düşen toplam enerjinin katman sayısına bağlı büyükten küçüğe sıralanışı şöyledir: $E_{1katman} > E_{5katman} > E_{4katman} > E_{3katman} > E_{2katman}$.

Katman sayısının artışının elektronik durum yoğunluğuna (DOS) etkisine bakıldığında bant aralığı tüm katman sayıları için yaklaşık aynı ve değeri 1.3 eV olarak bulundu. Birim Ti-2O başına düşen enerji – DOS grafiği tüm katmanlar için şekil 5.23' de verilmiştir. Stokiyometrik 4 ve 5 katmanlı rutil TiO_2 (110) yüzeylerinin DOS' larının birbirine yakın olduğu Şekil 5.23'de görülmektedir.



Şekil 5.22. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 ve (e) 5 katmanlı birim hücrelerinin optimizasyon sonucu elde edilen atomik yapıları.



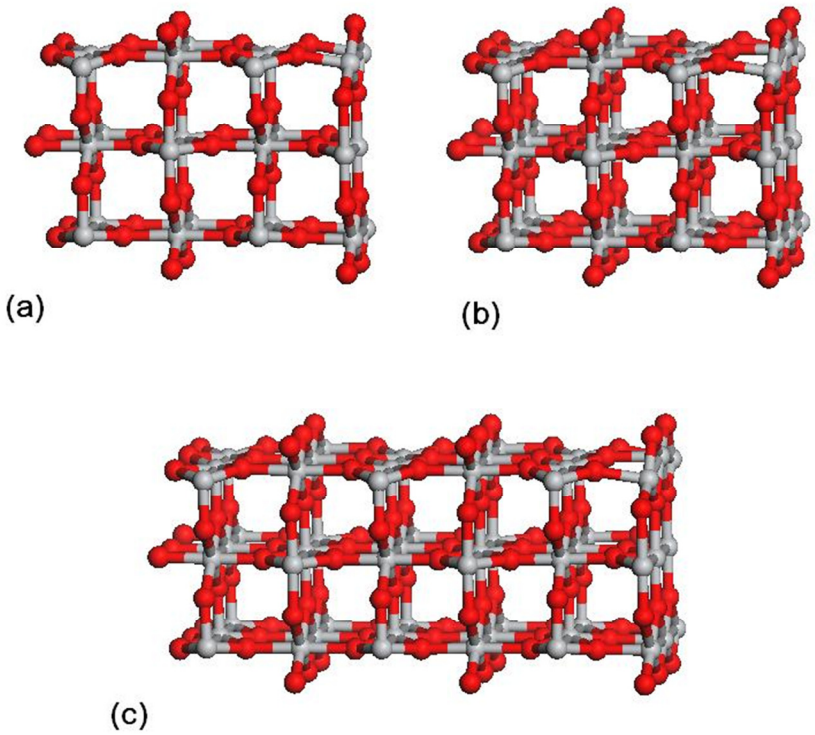
Şekil 5.23. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyinin 1-5 katmanlı birim hücrelerinin elektronik durum yoğunluğu (DOS).

Atom sayıları, DOS'da kayda değer değişiklik olmaması ve yapı optimizasyonunda atomların yerdeğiştirmesinin sadece en yüzeydeki atomlar için önemli değerler alması dikkate alınarak tek katmanlı stokiyometrik TiO_2 (110) yüzeyi ile heteroyapı hesaplamalarının yapılmasına karar verildi. Ftalosiyanin molekülü büyük olduğundan heteroyapıların hesaplanmasında Şekil 5.22'de gösterilenden daha geniş yüzeylere ihtiyaç vardır. Ayrıca, indirgenmiş TiO_2 (110) yüzeyini simüle etmek için stokiyometrik yüzey üzerinde farklı oranlarda O boşlukları oluşturuldu. Oksijen boşluk oranının yapısal optimizasyon, toplam enerji ve bant aralığı gibi parametreleri nasıl etkilediği incelendi. Şekil 5.24' te indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 2x2, 2x3 ve 3x3 yüzeylerinin optimizasyonu sonucu elde edilen atomik yapılar verilmiştir. Burada gösterilen her bir yapıüzerinde bir tane oksijen boşluğu bulunmaktadır. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyinde oksijen boşluğu oluşum enerjisi (E_O) şu formül ile hesaplandı,

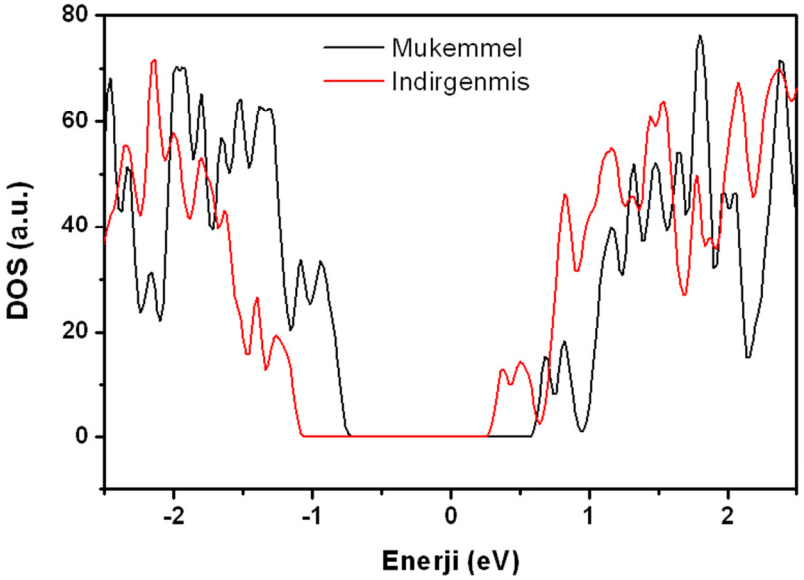
$$E_O = E_{Stokiyometrik\,TiO2} - \frac{1}{2}E_{O2} - E_{İndirgenmiş\,TiO2} \quad (5.4)$$

Burada $E_{Stokiyometrik\,TiO2}$, E_{O2} ve $E_{İndirgenmiş\,TiO2}$ sırasıyla stokiyometrik TiO_2 yüzeyinin, oksijen molekülünün ve indirgenmiş TiO_2 yüzeyinin toplam enerjileridir. Oksijen boşluğu oranı % 5 den % 25 e kadar değiştirildi, oksijen boşluğu oranı arttıkça E_O enerjisi arttı. E_O enerjisi %5 lik O boşluğu durumunda 1.82 eV ve %25 lik O boşluğu durumunda 4.39 eV olarak hesaplandı.

Oksijen boşluğu oluşumunun DOS' a etkisine bakmak için stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) yüzeyinin enerjiye bağlı DOS grafiği şekil 5.25' de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bant aralığında bir değişim yoktur. Ancak DOS yaklaşık 0.3 eV kadar kaymıştır.



Şekil 5.24. İndirgenmiş rutil TiO_2 (110) 2x2 (a), 3x2 (b) ve 3x3 (c) yüzeylerinin optimizasyon sonucu elde edilen yapıları.



Şekil 5.25. Stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 3x3 yüzeylerinin Enerji – DOS grafiği.

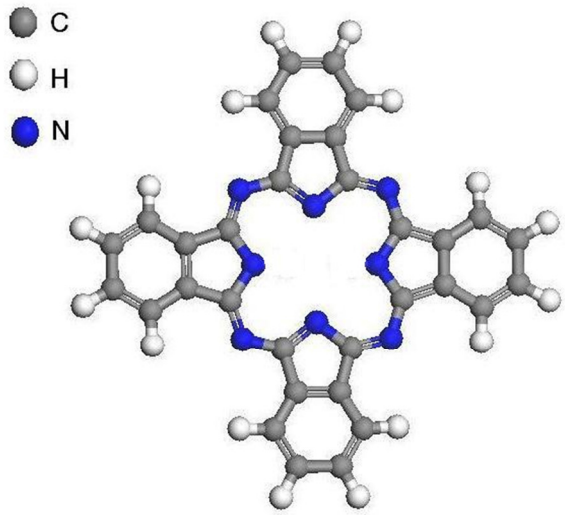
5.2.2. Ftalosiyanin

GGA yaklaşımı kullanılarak H_2Pc, CuPc, ZnPc ve NiPc' nin yapısal optimizasyon, toplam enerji, bant aralığı, merkezdeki hidrojen veya metallerin tutunma enerjileri hesaplandı. Merkezdeki hidrojen veya metallerin tutunma enerjjileri aşağıdaki ifade ile hesaplandı.

$$E_{Tutunma} = E_{MPc} - E_{Pc} - E_M \qquad (5.5)$$

Burada E_{MPc}; metalli (şekil 4.3b) veya metalsiz (şekil 4.3a) ftalosiyanininin toplam enerjisi, E_{Pc}; merkezde hidrojen veya metal bulunmadığı durumdaki ftalosiyaninin (şekil 5.26) toplam enerjisi ve E_M; iki hidrojen veya metalin toplam enerjisi şeklindedir. Tutunma enerjisi ve bant aralığı en yüksek NiPc için elde edildi. Tablo 5.3' de H_2Pc, CuPc, ZnPc ve NiPc' nin hesaplama sonucu elde edilen HOMO,

LUMO, fermi enerjisi (E_f), bant aralığı (E_g), merkez atomun tutunma enerjisi (E_M) ve spin değeri verilmiştir.



Şekil 5.26. Merkezde 2H veya metal olmadığı durumda ftalosiyanin atomik yapısı.

Tablo 5.3. H_2Pc, CuPc, ZnPc ve NiPc' nin hesaplama sonucu elde edilen HOMO, LUMO, fermi enerjisi (E_f), bant aralığı (E_g), merkez atomun tutunma enerjisi (E_M) ve spini

Malzeme	LUMO	HOMO	E_f (eV)	E_g (eV)	E_M (eV)	Spin
H_2Pc	-3.66	-5.05	-4.35	1.39	-4.23	0
CuPc	-3.60	-5.02	-4.59	1.42	-6.91	1
ZnPc	-3.61	-5.03	-4.39	1.43	-5.07	0
NiPc	-3.56	-5.03	-4.34	1.47	-10.45	0

5.2.3. Rutil TiO_2 / Ftalosiyanin Heteroyapı

Bu kısımda stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin farklı konumları üzerine H_2Pc ve ZnPc yatay – düşey olarak, yüzeyden farklı uzaklıklara konularak toplam enerji, bant aralığı, H_2Pc ve ZnPc moleküllerinin tutunma enerjileri ve elektronik yapıları hesaplandı.

5.2.3.1. Stokiyometrik Rutil TiO_2 / H_2Pc Heteroyapı

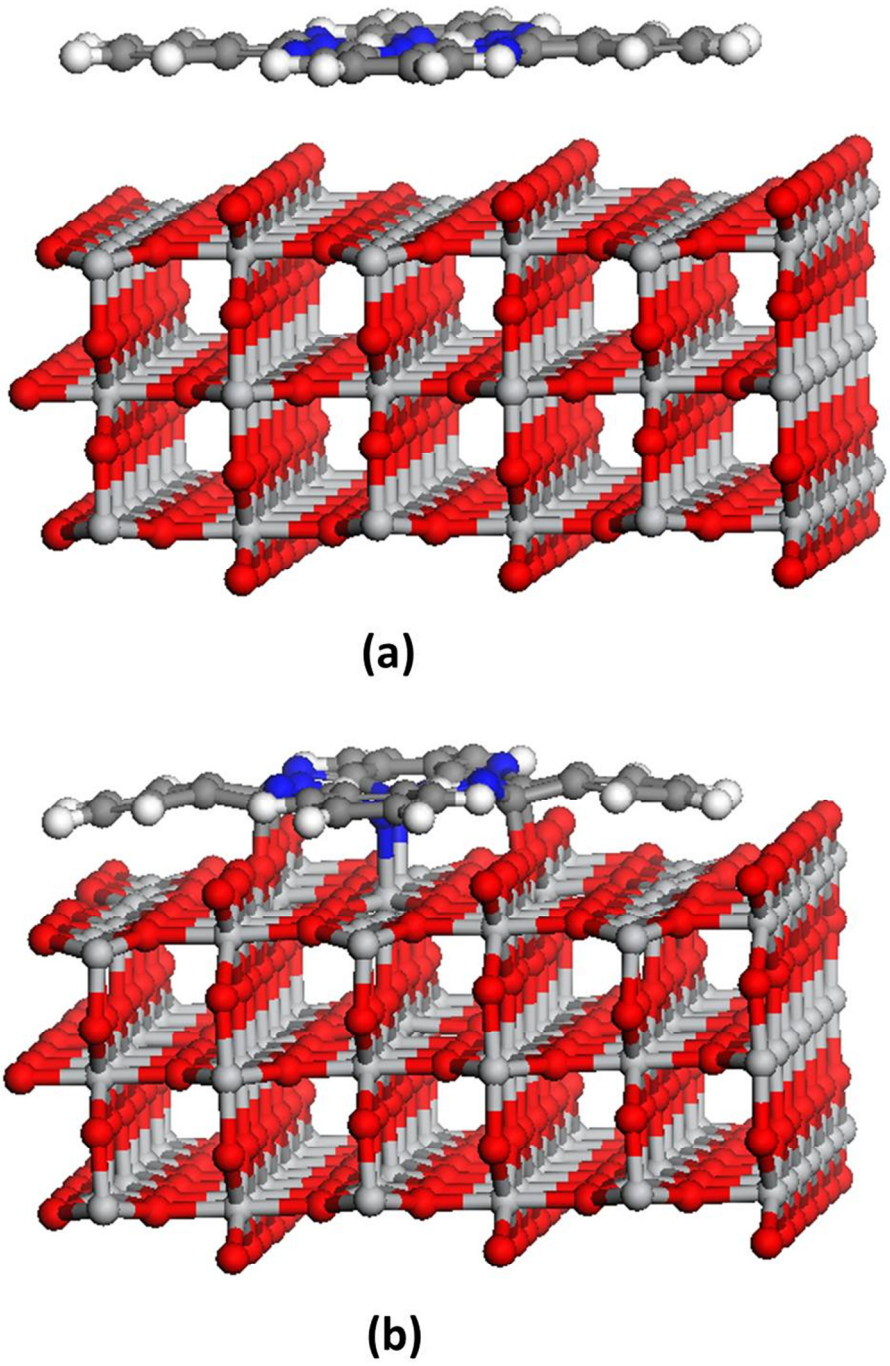
Şekil 5.27a' da hesap başlangıcında H_2Pc molekülünün stokiyometrik rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyi üzerine S5 pozisyonuna yatay olarak konulduğundaki atomik yapı verilmiştir. Hesap sonunda stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının tamamen optimize olduktan sonra elde edilen yapı şekil 5.27b' de gösterilmiştir. Ftalosiyanin ile rutil TiO_2 (110) yüzeyi arasındaki başlangıç mesafesi 2 Å' dan 4 Å' ya kadar değiştirildi, ancak optimizasyon sonucu oluşan atomik yapı ve toplam enerjide bir değişiklik olmadı. Optimize olan heteroyapıda C ile O_{2f} arasında dört bağ ve N ile Ti_{5f} arasında iki bağ görülmektedir (şekil 5.27b). S5 pozisyonu için H_2Pc molekülünün stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyine tutunma enerjisi yaklaşık -15.8 eV olarak hesaplandı. Tutunma enerjisi ($E_{Tutunma}$) aşağıdaki ifade ile hesaplandı.

$$E_{Tutunma} = E_{Heteroyapı} - E_{MPc} - E_{TiO_2\ yüzeyi} \qquad (5.6)$$

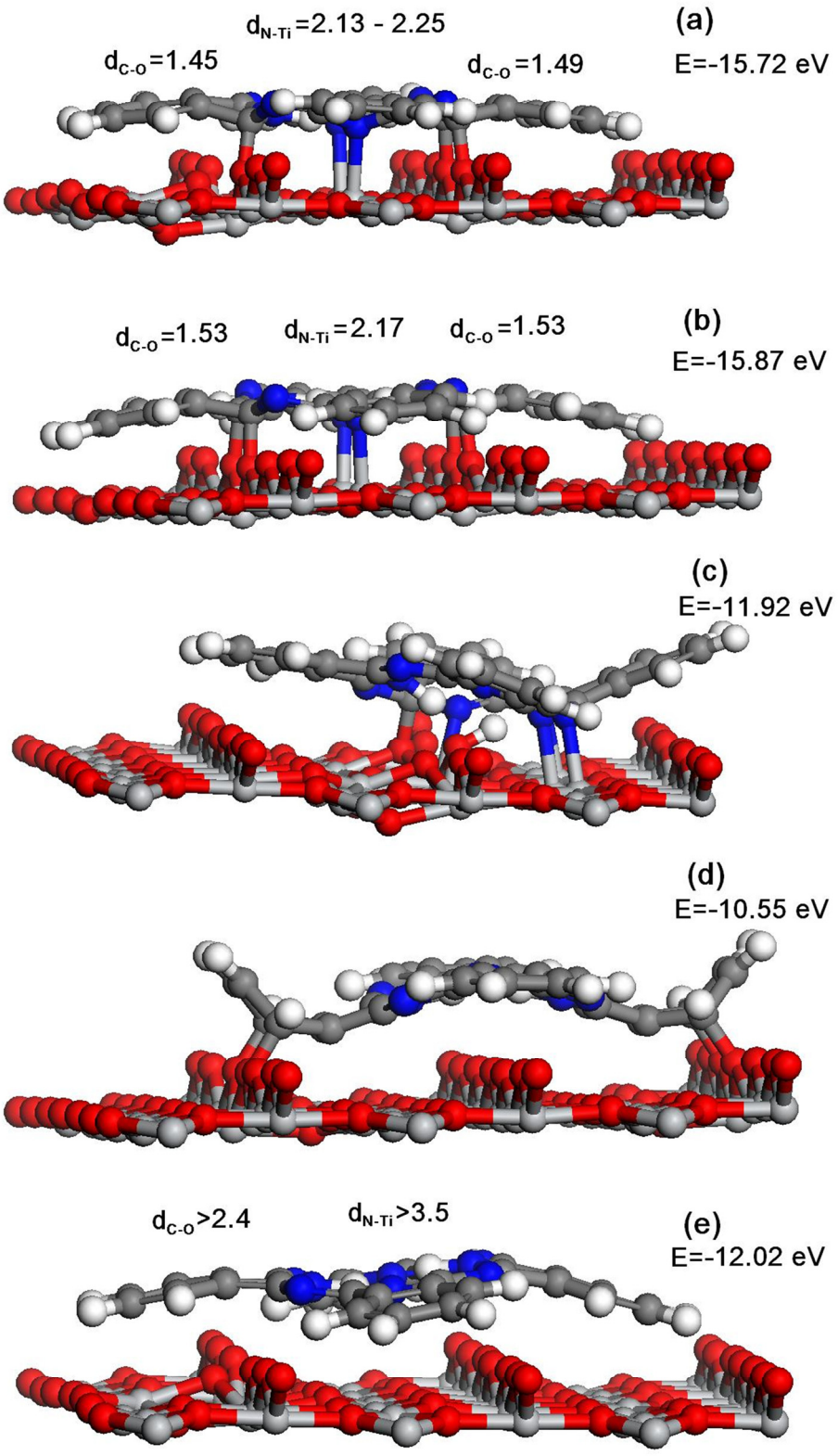
Burada $E_{Heteroyapı}$; rutil TiO_2 (110) / ftalosiyanin heteroyapısının toplam enerjisi, E_{MPc}; H_2Pc veya ZnPc' nin toplam enerjisi ve $E_{TiO_2\ yüzeyi}$; rutil TiO_2 (110) yüzeyinin toplam enerjisidir. Dikkat edilecek olursa H_2Pc molekülü stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyi üzerine bir uçağın konması gibi durmaktadır (şekil 5.27b).

H_2Pc molekülünün merkesindeki H ile bağ yapmayan N atomları Ti_{5f} ile etkileşmişler. Ayrıca O_{2f} üzerindeki C atomları ile etkileşimleri vardır.

Şekil 5.28' de S1 (a), S2-S5 (b), S3 (c), S4 (d) ve S6 (e) pozisyonları için stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının optimizasyon sonucu elde edilen yapılar (daha net görünüm için rutil TiO_2 (110) yüzeyinin sadece üst katmanı gösterilmiştir) verilmiştir. Ayrıca şekilde rutil TiO_2 (110) yüzeyi ile H_2Pc molekülünün en yakın atomları arasındaki mesafeler ve tutunma enerji değerleri gösterilmiştir. Şekil 5.28a ve 8.28b' de H_2Pc molekülünün atomik yapısında çok az değişiklik olmuştur. Ancak şekil 5.28c ve 8.28d' de H_2Pc molekülünün atomik yapısı bozunmaya uğramış ve şekil 5.28e' de ise H_2Pc molekülünün atomik yapısı kısmen bozunmuş. H_2Pc molekülünün atomik yapısının bozunmaya uğradığı durumlar için tutunma enerjisi düşük ve molekülün atomik yapısının bozunmadığı durumlarda tutunma enerjisi yüksek çıkmıştır. Farklı pozisyonlar için tutunma enerjisinin büyükten küçüğe sıralanışı S2 = S5 > S1 > S6 > S3 > S4 şekilindedir. En yüksek tutunma enerjili durum için C ile O arasındaki bağ uzunluğu 1.53 Å ve N ile Ti arasındaki bağ uzunluğu 2.17 Å' dır.

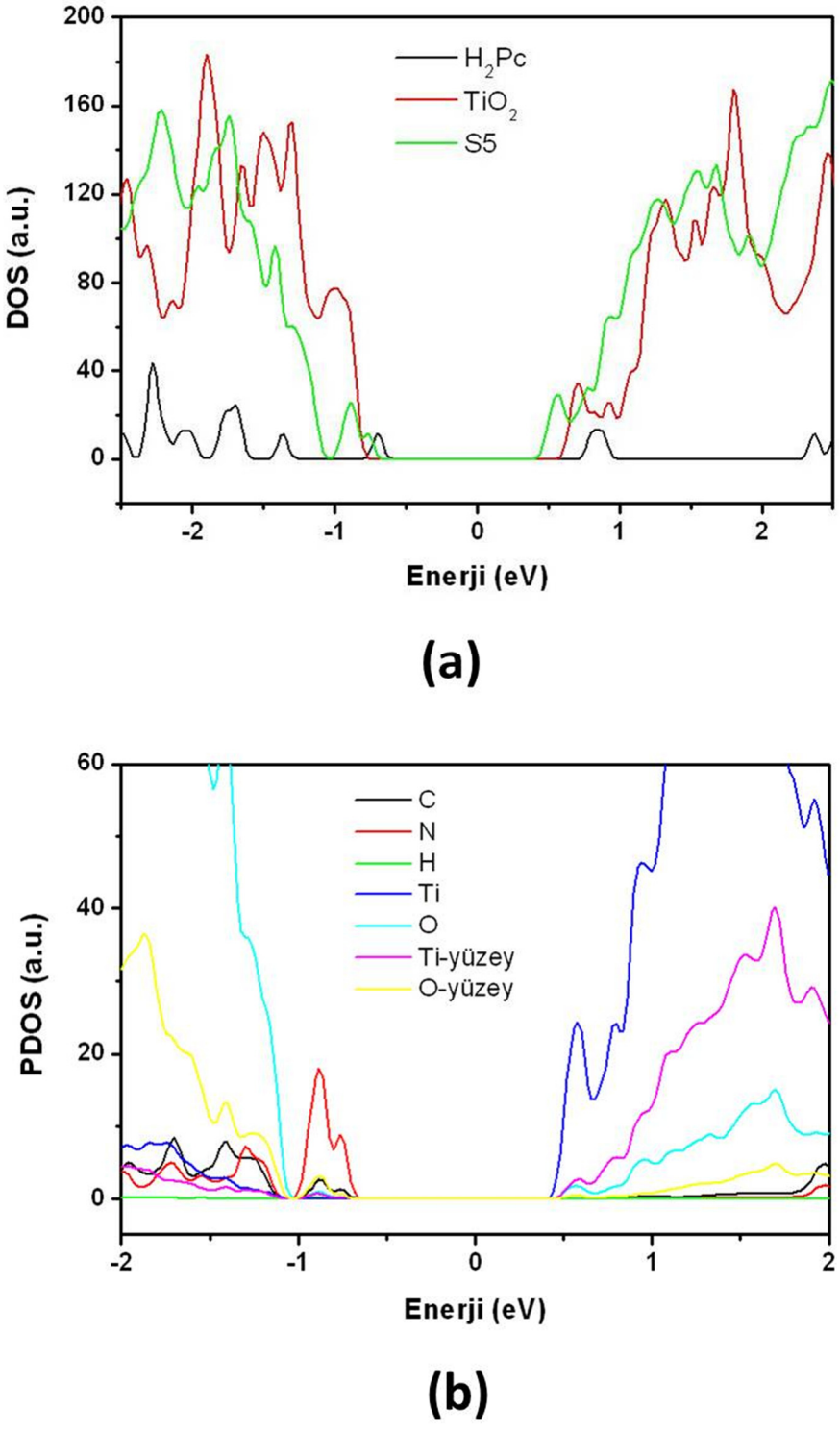


Şekil 5.27. S5 pozisyonu için stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının hesap başlangıcında (a) ve optimizasyon sonucu (b) elde edilen atomik yapıları.



Şekil 5.28. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının optimizasyon sonucu elde edilen yapılar (başlangıç pozisyonları a: S1, b: S2-S5, c: S3, d:S4 ve e:S6 şekilindedir).

Örnek olması açısından en yüksek tutunma enerjili pozisyon için (S2 veya S5) stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının enerji – DOS (a) ve enerji-PDOS (b) grafiği şekil 5.29' da verilmiştir. Tüm hesaplama koşulları aynı olmak üzere stokiyometrik rutil TiO_2 (110) 7x3 yüzeyinin, H_2Pc molekülünün ve stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının S5 pozisyonu için durum yoğunluğu hesaplandı ve şekil 5.29a' da verilmiştir. TiO_2 yüzeyi ve heteroyapının durum yoğunluğuna bakıldığında DOS' da bir kayma olduğu ve fermi seviyesine yakın bölgede (-0.8 eV) yeni bir durum (state) oluştuğu görülmektedir. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısında oluşan bu yeni durumun hangi atom çeşidinden kaynaklandığını bulmak için kısmi durum yoğunluğu (partial density of states – PDOS) hesaplandı. TiO_2 yüzeyindeki atomlar en üst yüzeydeki Ti ve O atomları ve diğerlerini ayrı ayrı ele aldık. Şekil 5.29b' de her atom türü için için TiO_2 / H_2Pc heteroyapının enerji – PDOS grafiği verilmiştir. C, N, O_yüzey ve Ti_yüzey atonlarının, heteroyapının -0.8 eV' deki yeni durumuna katkısı olduğu görülmektedir. TiO_2 yüzeyinin en üst yüzey atomları H_2Pc molekülünün tutunması için aktif rol almaktadırlar.

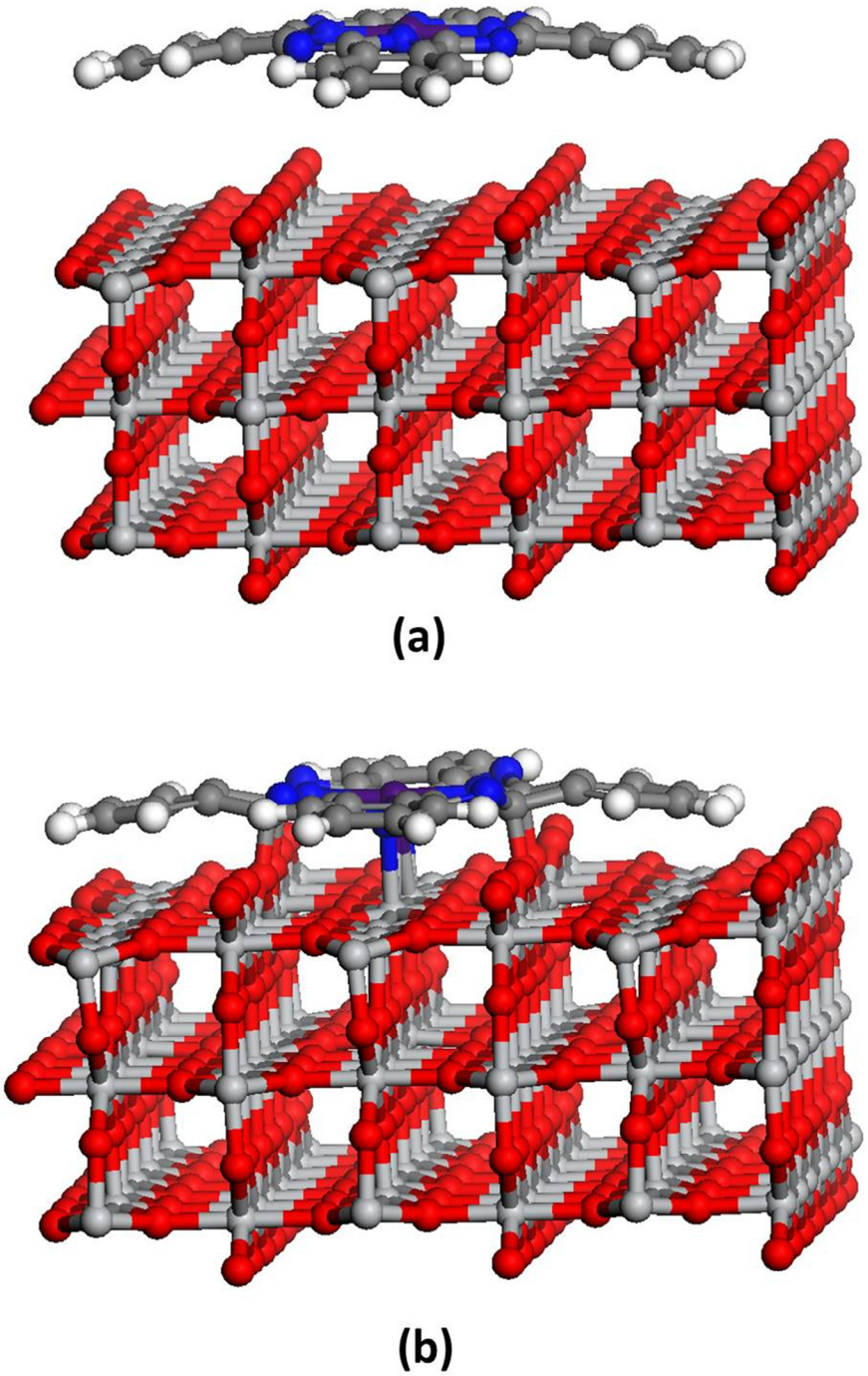


Şekil 5.29. H_2Pc, stokiyometrik rutil TiO_2 (110) ve S5 pozisyonu için TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının enerji – DOS grafiği (a) ve S5 pozisyonu için TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının enerji – PDOS grafiği.

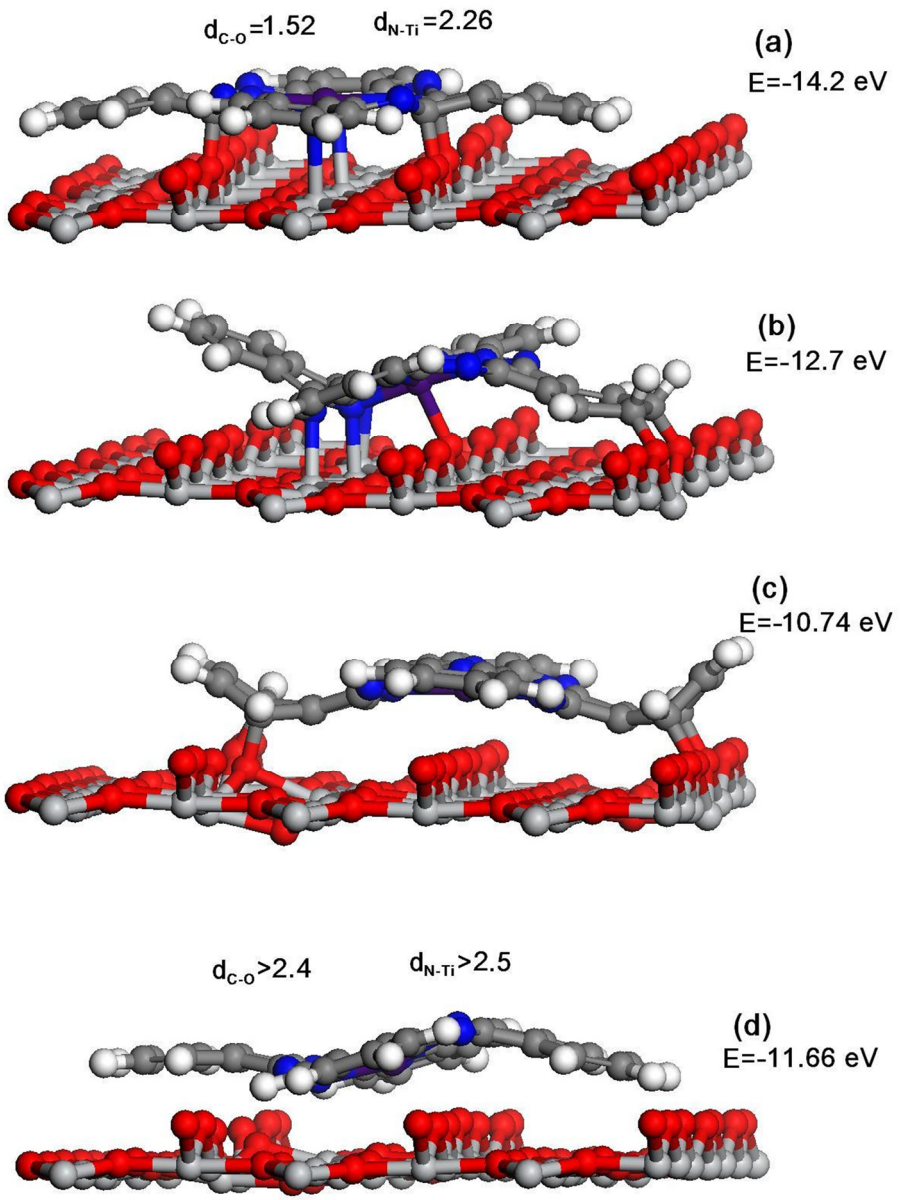
5.2.3.2. Stokiyometrik Rutil TiO_2 / ZnPc Heteroyapı

Şekil 5.30a' da hesap başlangıcında ZnPc molekülünün stokiyometrik rutil TiO_2 (110) 7x3 "supercell" yüzeyi üzerine S5 pozisyonuna yatay olarak konulduğundaki atomik yapı verilmiştir. Hesap sonunda TiO_2 / ZnPc heteroyapısının tamamen optimize olduktan sonra elde edilen yapı şekil 5.30b' de gösterilmiştir. Ftalosiyanin ile rutil TiO_2 (110) yüzeyi arasındaki başlangıç mesafesi 2 Å' dan 4 Å' ya kadar değiştirildi, ancak optimizasyon sonucu oluşan atomik yapı ve toplam enerjide bir değişiklik olmadı. Optimize olan heteroyapıda C ile O_{2f} arasında dört bağ ve N ile Ti_{5f} arasında iki bağ görülmektedir (şekil 5.30b). S5 pozisyonu için H_2Pc molekülünün stokiyometrik rutil TiO_2 (110) yüzeyine tutunma enerjisi yaklaşık -14.2 eV olarak hesaplandı. Bu tutunma enerjisi H_2Pc' nin aynı pozisyonu için elde edilen tutunma enerjisinden küçüktür.

Şekil 5.31' de S1-S2-S5 (a), S3 (b), S4 (c) ve S6 (d) pozisyonları için stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / ZnPc heteroyapısının optimizasyon sonucu elde edilen yapılar (daha net görünüm için rutil TiO_2 (110) yüzeyinin sadece üst katmanı gösterilmiştir) verilmiştir. Ayrıca şekilde rutil TiO_2 (110) yüzeyi ile ZnPc molekülünün en yakın atomları arasındaki mesafeler ve tutunma enerji değerleri gösterilmiştir. Şekil 5.31a' da ZnPc molekülünün atomik yapısında çok az değişiklik olmuştur. Ancak şekil 5.31b ve 8.31c' de ZnPc molekülünün atomik yapısı bozunmaya uğramış ve şekil 5.31d' de ise ZnPc molekülünün atomik yapısı kısmen bozunmuş. ZnPc molekülünün atomik yapısının bozunmaya uğradığı durumlar için tutunma enerjisi düşük ve molekülün atomik yapısının bozunmadığı durumlarda tutunma enerjisi yüksek çıkmıştır. Farklı pozisyonlar için tutunma enerjisinin büyükten küçüğe sıralanışı S1=S2 = S5 > S3 > S6 > S4 şekilindedir. En yüksek tutunma enerjili durum için C ile O arasındaki bağ uzunluğu 1.52 Å ve N ile Ti arasındaki bağ uzunluğu 2.26 Å' dır.



Şekil 5.30. S5 pozisyonu için stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / ZnPc heteroyapısının hesap başlangıcında (a) ve optimizasyon sonucu (b) elde edilen atomik yapıları.

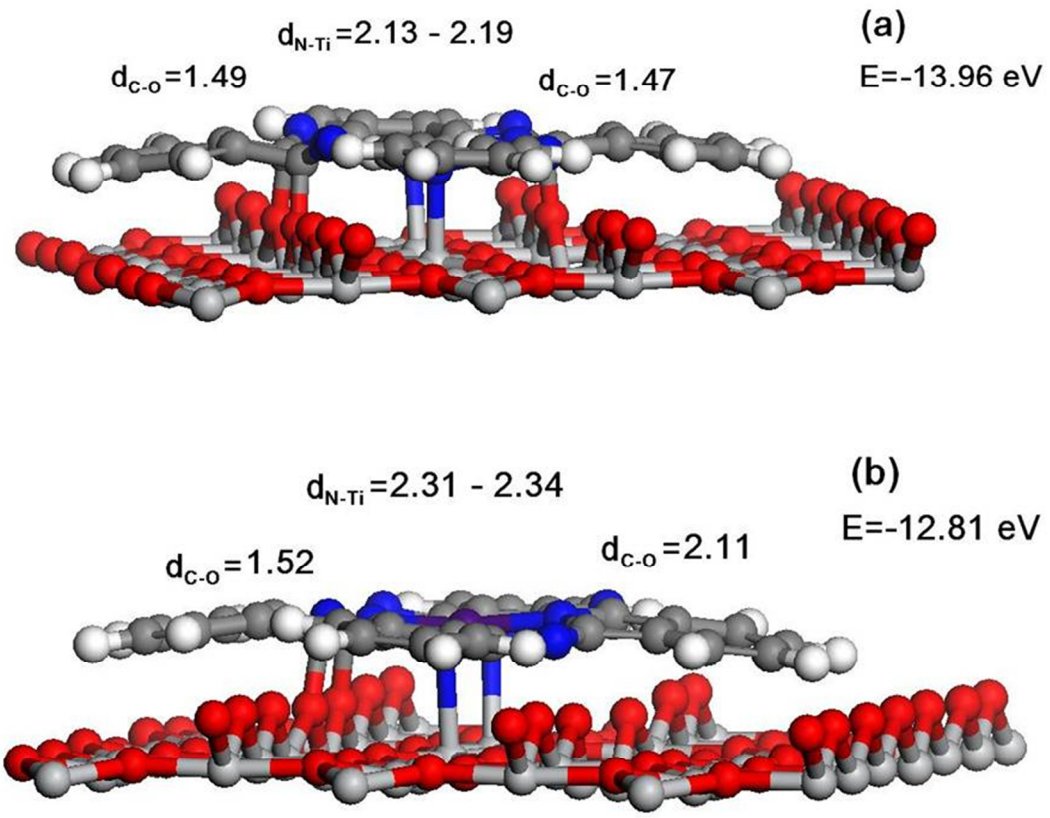


Şekil 5.31. Stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / ZnPc heteroyapısının optimizasyon sonucu elde edilen yapılar (başlangıç pozisyonları a: S1-S2-S5, b: S3, c: S4 ve d: S6 şekilindedir).

5.2.3.3. İndirgenmiş Rutil TiO_2 / MPc Heteroyapısı

Şekil 5.32' de R5 pozisyonu için indirgenmiş rutil TiO_2 (110) / H_2Pc ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) / ZnPc heteroyapılarının optimizasyon sonucu elde edilen yapıları (daha net görünüm için rutil TiO_2 (110) yüzeyinin sadece üst katmanı gösterilmiştir) verilmiştir. Ayrıca şekilde rutil TiO_2 (110) yüzeyi ile H_2Pc veya ZnPc molekülünün en yakın atomları arasındaki mesafeler ve tutunma enerji değerleri gösterilmiştir. Şekil 5.32a' da H_2Pc molekülü ile indirgenmiş rutil TiO_2 (110) yüzeyi arasında beş bağ oluşmuş. C ile O_{2f} arasında üç bağ ve N ile Ti_{5f} arasında iki bağ görülmektedir. Daha önceki bölümlerde verilen stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısında C ile O_{2f} arasında dört bağ bulunmaktaydı. Bir tane O_{2f} boşluğu C ile O_{2f} arasındaki bağlardan birinin azalmasına neden oldu, böylece tutunma enerjisi de düşerek -13.98 eV oldu. İndirgenmiş rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısı için C ile O arasındaki bağ uzunluğu O_{2f} boşluğunun olduğu tarafta 1.47 Å, olmadığı tarafta 1.49 Å ve N ile Ti arasındaki bağ uzunluğu yaklaşık 2.2 Å' dır (şekil 32a).

Şekil 5.32b' de ZnPc molekülü ile indirgenmiş rutil TiO_2 (110) yüzeyi arasında dört bağ oluşmuş. C ile O_{2f} arasında iki bağ ve N ile Ti_{5f} arasında iki bağ görülmektedir. Daha önceki bölümde verilen stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / ZnPc heteroyapısında C ile O_{2f} arasında dört bağ bulunmaktaydı. Bir tane O_{2f} boşluğu C ile O_{2f} arasındaki bağlardan ikisinin azalmasına neden oldu, böylece tutunma enerjisi de düşerek -12.81 eV oldu. O_{2f} boşluğunun olduğu tarafta C ile O_{2f} arasında bağ yok ve en yakın C ile O_{2f} arasındaki mesafe 2.11 Å bulundu. İndirgenmiş rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısı için C ile O arasındaki bağ uzunluğu O_{2f} boşluğunun olmadığı tarafta 1.52 Å ve N ile Ti arasındaki bağ uzunluğu yaklaşık 2.3 Å' dır (şekil 32b).



Şekil 5.32. R5 pozisyonu için indirgenmiş rutil TiO_2 (110) / H_2Pc (a) ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) / ZnPc (b) heteroyapısının optimizasyon sonucu elde edilen atomik yapıları.

Tablo 5.4' de hem stokiyometrik rutil TiO_2 (110) / MPc hem de indirgenmiş rutil TiO_2 (110) / MPc heteroyapılarının hesaplama sonucu elde edilen tutunma enerjileri verilmiştir. En büyük tutunma enerjisi hem stokiyometrik hem de indirgenmiş rutil TiO_2 (110) / MPc heteroyapılarında S2-S5 ve R2-R5 pozisyonları için elde edildi. TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının tutunma enerjisi, TiO_2 (110) / ZnPc heteroyapısının tutunma enerjisinden yüksektir.

Tablo 5.4. Stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) / MPc heteroyapılarının hesaplama sonucu elde edilen tutunma enerjileri (eV)

Pozisyon	Stokiyometrik TiO_2/MPc		Pozisyon	İndirgenmiş TiO_2/MPc	
	H_2Pc	ZnPc		H_2Pc	ZnPc
S1	-15.73	-14.21	**R1**	-11.21	-12.59
S2	-15.87	-14.21	**R2**	-13.98	-12.81
S3	-11.92	-12.68	**R3**	-10.22	-9.53
S4	-10.55	-10.74	**R4**	-9.89	-8.23
S5	-15.87	-14.20	**R5**	-13.96	-12.79
S6	-12.03	-11.66	**R6**	-11.70	-12.77

Stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) yüzeyleri kullanılarak yapılan hesaplamaların tamamında ftalosiyanin ile yüzey arasındaki etkileşmde yüzey oksijenlerinin oldukça önemli rol oynadığı gözlenmiştir. İndirgenmiş yüzey ile ftalosiyanin arasındaki etkileşmeler, her ne kadar soğrulma enerjileri birbirine yakın olsa da, stokiyometrik yüzeyden farklılıklar göstermektedir. Yüksek soğrulma enerjilerinden yola çıkarak ftalosiyaninlerinde yüzeye yatay olarak tutunacağı anlaşılmaktadır ve elde edilen sensörlerin mekanik kararlılığının yüksek olması beklenir. Heteroyapı oluşumu ile rutil TiO_2 (110) yüzeyinin yasak enerji aralığında yüzey oksijenlerinin de fazlaca katkıkda bulunduğı yeni elektronik durumlar oluşur. Bu yeni elektronik durumlar heteroyapının sensör uygulamasında daha avntajlı olmasına neden olabilir. Tam olarak kaplanmış rutil TiO_2 (110) yüzeyinde oksijen boşlukları civarındaki doymamış bağların ftalosiyanin tarafından doyurulduğu, yada sterik olarak korunduğu görülmektedir. Bu nendenle heteroyapının daha uzun ömürlü ve tutarlı bir sensör oluşturacağı görülmektedir. Ftalosiyanin ile rutil TiO_2 (110)

yüzeyinin etkileşmesinde daha çok metal merkesin dışındaki ilk sıra elementleri etkili olmakta ve bunlar yeni elektronik durumlara katkıda bulunmaktadır. Metaloftalosiyaninlerin merkezinde yer alan metal atomlar yüzey ile gevşek bağlanma yaptığından dolayı bu merkez metal atomlarının sensör aktiviteleri soğrulma sonucunda devam edebilir. Fatalosiyaninin soğrulması durumunda konformasyoneş değişiklikler de gözlenmiştir. Bu değişiklikler sensör aktivitesi gösteren yeni bölgelerin oluşmasına katkıda bulunur ve heteroyapının hem sadce eftalosyaninden, hem de sadece TiO_2 yüzeyinden daha iyi sensör karakteristiği göstermesine neden olur. Deneysel sonuçlar oksijen boşluklarının sensör cevabında önemini göstermiştir. Hesaplamalar da ftalosiyanin ile yüzey etkileşmesinde yüzey oksijenlerinin çok büyük rol oynadığını gösterdiğinden sensör uygulamalarında yüzeyin oksijen yapısını değiştirecek her türlü etken önemlidir. Bu etkenler yüzeyin indirgenmesi gibi yapısal olabileceği gibi yüzeydeki oksijenlerin aktivitesini etkileyen nem gibi çevresel faktörler de olabilir. Heteroyapıda yeni elektron durumlarının oluşması, bu durumların yasak enerji aralığı içinde yer alması nedeni ile foto-iletkenlik özelliklerinin değişmesine neden olur. Bu yeni elektron durumları, yüzey ile ftalosiyanın ara bölgesinde olduğundan gaz algılaması sırasında kolaylıkla etkilenebilecek bir bölgede olup yasak enerji aralığı içinde yer almasından dolayı iletkenlik ölçümleri ile erişilebilecek durumlardır ve heteroyapının gelişmiş sensör karakteristiklerinden sorumlu olduğu düşünülür.

6. SONUÇ VE YORUM

TiO_2 nanotüp üretimi:

- İnce film kullanılarak anodizasyon yöntemiyle TiO_2 nanotüpler iki farklı çözeltiyle üretildiler. İlk olarak %0.5 sulu HF çözeltisi ile 0 °C anodizasyon sıcaklığında 10 Volt gerilim uygulanarak nanotüp üretildi. İnce film kullanarak TiO_2 nanotüp üretimi için şu koşullar gerekli olduğu tespit edildi. Anodizasyon sıcaklığı 0 ile 10 °C arasında olmalı ve anodizasyon voltajı 10 ile 20 volt aralığında olmalıdır.
- İkincisi çözelti ise % 0.5'lik NH_4F + etilen glikol çözeltisidir. İnce film Ti ile bu çözelti kullanılarak TiO_2 nanotüp üretimi için anodizasyon sıcaklığı oda sıcaklığı civarında olmalı ve anodizasyon voltajı ise 40 volttan büyük bir gerilim olmalıdır. Anodizasyon voltajı 60 V ile üretilen nanotüpler 700 nm uzunluğunda idi.
- Ti folyo kullanılarak daha önce standart koşullarını belirlediğimiz oda sıcaklığında, % 0.5 lik sulu HF çözeltisi ile 20 volt sabit gerilim uygulanarak 45 dk lık anodizasyon süresinde TiO_2 nanotüp üretildi. Yaklaşık 500 nm uzunluğunda ve 40 – 120 nm arasında değişen çaplara nanotüpler elde edildiler.

Gaz Sensör:

- Farklı poroziteye sahip TiO_2 nanotüp sensörlerinin UOB gaz algılama ölçümleri 200 °C' de alındı. Porozitesi yüksek olan TiO_2 nanotüp sensörü için daha iyi sensör cevabı elde edildi. Sensör cevabını yüzeyin porozitesi önemli

ölçüde etkilemektedir. Ayrıca TiO_2 nanotüp sensörlerinin en yüksek sensör cevabı CCl_4 gazı için bulundu.

- Quartz IDT üzerine kaplanarak üretilen $(C_6S)_8PcM$ (2H, Ni, Cu, Zn) ince film sensörleri CCl_4, diklorometan, kloroform, etanol, metanol ve izopropil alkol UOB gazlarına karşı oda sıcaklığında test edildiler. En iyi sensör cevabı $(C_6S)_8PcZn$ ince film sensörü için elde edildi. Tüm $(C_6S)_8PcM$ ince film sensörlerin alkol algılaması klorlu bileşik içeren UOB lerden daha iyi olduğu bulundu.
- TiO_2 nanotüp / $(C_6S)_8PcCu$ heteroyapı ve $(C_6S)_8PcCu$ ince film sensörleri oda sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak azot kullanılarak UOB gaz algılama ölçümleri gerçekleştirildi Heteroyapı sensörünün UOB algılaması $(C_6S)_8PcCu$ ince film sensörünün UOB algılamasından daha iyidir. Bu heteroyapı sensör konusu ilerisi için umut vermektedir.
- Genel olarak bakıldığında TiO_2 nanotüp sensörler yüksek sıcaklıkta çalışmaktadırlar. Ftalosiyanin ince film sensörleri ise oda sıcaklığında kullanılabilmelerine rağmen kararlılık ve ölçme problemleri mevcuttur.

Fotoiletkenlik:

- İnce film Ti kullanılarak HF çözeltisi ile üretilen TiO_2 nanotüplerin farklı atmosfer ortamındaki fotoiletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Aydınlık karanlık akım (I_a/I_k) oranının farklı ortamdaki değeri büyükten küçüğe sıralanışı $(I_a/I_k)_{Kuruhava} > (I_a/I_k)_{Azot} > (I_a/I_k)_{Atmosfer}$ olarak bulundu. Özellikle TiO_2 yüzeyindeki oksijen boşluk yoğunluğu TiO_2 nanotüpün fotoiletkenliğinde çok önemli rol oynamaktadır.

- $(C_6S)_8PcM$ (M=2H, Ni, Cu, Zn) ince filmlerinin fotoiletkenlik ölçümleri azot ve kuruhava ortamlarında, oda sıcaklığında yapıldı. Bütün $(C_6S)_8PcM$ ince filmlerin azot ortamındaki (I_a/I_k) oranı kuruhava ortamındakinden daha yüksek elde edildi. Ortamdaki oksijen $(C_6S)_8PcM$ malzemelerinin katkıladığından fotoiletkenlik ortamdki oksijenden çok fazla etkilenmektedir. $(C_6S)_8PcM$ ince filmlerinin (I_a/I_k) oranlarını büyükten küçüğe sıralanışı $(C_6S)_8Pc2H > (C_6S)_8PcCu > (C_6S)_8PcNi > (C_6S)_8PcZn$ şeklinde bulundu.
- Benzer şekilde Ti / TiO_2 nanotubes / $(C_6S)_8PcM$ / Au heteroyapısının fotoiletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında farklı atmosfer ortamlarında yapıldı. Aydınlık karanlık akım (I_a/I_k) oranının farklı ortamdaki değeri büyükten küçüğe sıralanışı $(I_a/I_k)_{Kuruhava} > (I_a/I_k)_{Azot} > (I_a/I_k)_{Atmosfer}$ olarak bulundu. Ortamdaki nem ve oksijen heteroyapının fotoiletkenliğine etkisi büyüktür. (I_a/I_k) oranı en iyi TiO_2 nanotubes / $(C_6S)_8PcNi$ hetaroyapısı için bulundu.
- Üç tip yapı olan TiO_2 nanotüp, ftalosiyanin ince film ve TiO_2 nanotüp / ftalosiyanin heteroyapısının fotoiletkenliklerini karşılaştığımızda heteroyapının fotoiletkenliği en iyi olduğu bulundu.

Hesaplama:

- Stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) 7x3 "*supercell*" yüzeyinin farklı konumları üzerine H_2Pc ve ZnPc yatay – düşey olarak, yüzeyden farklı uzaklıklara konularak toplam enerji, bant aralığı, H_2Pc ve ZnPc moleküllerinin tutunma enerjileri ve elektronik yapıları hesaplandı. Rutil TiO_2 (110) / H_2Pc heteroyapısının tutunma enerjisi TiO_2 / ZnPc heteroyapısının tutunma enerjisinden daha yüksektir. Rutil TiO_2 (110) yüzeyi

üzerindeki Ti_{5f} ve O_{2f} atomları MPc moleküllerinin tutunmasında önemli rol oynamaktadır.

- Stokiyometrik ve indirgenmiş rutil TiO_2 (110) yüzeyleri kullanılarak yapılan hesaplamaların tamamında ftalosiyanin ile yüzey arasındaki etkileşmde yüzey oksijenlerinin oldukça önemli rol oynadığı gözlenmiştir. İndirgenmiş yüzey ile ftalosiyanin arasındaki etkileşmeler, her ne kadar soğrulma enerjileri birbirine yakın olsa da, stokiyometrik yüzeyden farklılıklar göstermektedir. Yüksek soğrulma enerjilerinden yola çıkarak ftalosiyaninlerinde yüzeye yatay olarak tutunacağı anlaşılmaktadır ve elde edilen sensörlerin mekanik kararlılığının yüksek olması beklenir. Heteroyapı oluşumu ile rutil TiO_2 (110) yüzeyinin yasak enerji aralığında yüzey oksijenlerinin de fazlaca katkıkda bulunduğı yeni elektronik durumlar oluşur. Bu yeni elektronik durumlar heteroyapının sensör uygulamasında daha avntajlı olmasına neden olabilir. Tam olarak kaplanmış rutil TiO_2 (110) yüzeyinde oksijen boşlukları civarındaki doymamış bağların ftalosiyanin tarafından doyurulduğu, yada sterik olarak korunduğu görülmektedir. Bu nendenle heteroyapının daha uzun ömürlü ve tutarlı bir sensör oluşturacağı görülmektedir. Ftalosiyanin ile rutil TiO_2 (110) yüzeyinin etkileşmesinde daha çok metal merkesin dışındaki ilk sıra elementleri etkili olmakta ve bunlar yeni elektronik durumlara katkıda bulunmaktadır. Metaloftalosiyaninlerin merkezinde yer alan metal atomlar yüzey ile gevşek bağlanma yaptığından dolayı bu merkez metal atomlarının sensör aktiviteleri soğrulma sonucunda devam edebilir. Fatalosiyaninin soğrulması durumunda konformasyoneş değişiklikler de gözlenmiştir. Bu değişiklikler sensör aktivitesi gösteren yeni bölgelerin oluşmasına katkıda bulunur ve heteroyapının hem sadce eftalosyaninden, hem de sadece TiO_2 yüzeyinden daha iyi sensör karakteristiği göstermesine neden olur. Deneysel sonuçlar oksijen boşluklarının sensör cevabında önemini göstermiştir. Hesaplamalar da ftalosiyanin ile yüzey etkileşmesinde yüzey oksijenlerinin

çok büyük rol oynadığını gösterdiğinden sensör uygulamalarında yüzeyin oksijen yapısını değiştirecek her türlü etken önemlidir. Bu etkenler yüzeyin indirgenmesi gibi yapısal olabileceği gibi yüzeydeki oksijenlerin aktivitesini etkileyen nem gibi çevresel faktörler de olabilir. Heteroyapıda yeni elektron durumlarının oluşması, bu durumların yasak enerji aralığı içinde yer alması nedeni ile foto-iletkenlik özelliklerinin değişmesine neden olur. Bu yeni elektron durumları, yüzey ile ftalosiyanın ara bölgesinde olduğundan gaz algılaması sırasında kolaylıkla etkilenebilecek bir bölgede olup yasak enerji aralığı içinde yer almasından dolayı iletkenlik ölçümleri ile erişilebilecek durumlardır ve heteroyapının gelişmiş sensör karakteristiklerinden sorumlu olduğu düşünülür.

KAYNAKLAR

1. Altindal, A., et al. (2001), 'Halogen sensing using thin films of crosswise-substituted phthalocyanines', *Sensors and Actuators B-Chemical,* 77 (1-2), 389-94.
2. Altindal, A., et al. (1998), 'Soluble dodecylsulfanylphthalocyanines as sensitive coatings for chemical sensors in gas phase', *Proceedings of the 1998 Ieee International Frequency Control Symposium*, 676-84.
3. Atilla, D., et al. (2009), 'Synthesis, characterization, mesomorphic and electrical properties of tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium(III) bisphthalocyanines', *Synthetic Metals,* 159 (1-2), 13-21.
4. Basova, T., et al. (2008), 'Investigation of liquid-crystalline behaviour of copper octakisalkylthiophthalocyanine and its film properties', *Materials Science and Engineering: C,* 28 (2), 303-08.
5. Basova, T. V., Gurek, A. G., and Ahsen, V. (2002), 'Investigation of liquid-crystalline behavior of nickel octakisalkylthiophthalocyanines and orientation of their films', *Materials Science and Engineering: C,* 22 (1), 99-104.
6. Basova, T. V., et al. (2003), 'Mesomorphic phthalocyanine as chemically sensitive coatings for chemical sensors', *Sensors and Actuators B-Chemical,* 96 (1-2), 70-75.
7. Bognitzki, M., et al. (2000), 'Polymer, Metal, and Hybrid Nano- and Mesotubes by Coating Degradable Polymer Template Fibers (TUFT Process)', *Advanced Materials,* 12 (9), 637-40.
8. Casstevens, M. K., et al. (1990), 'Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir--Blodgett and evaporated films of phthalocyanines', *The Journal of Chemical Physics,* 92 (3), 2019-24.

9. Ceyhan, T., et al. (2006), 'Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents', *Polyhedron,* 25 (3), 737-46.

10. Chen, X. and Mao, S. S. (2007), 'Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications', *Chemical Reviews,* 107 (7), 2891-959.

11. Colak, Z. (2008), 'Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi', (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü).

12. Comini, E., Faglia, G., and Sberveglieri, G. (2009), *Solid State Gas Sensing* (New York: Springer).

13. de Saja, J. A. and Rodriguez-Mendez, M. L. (2005), 'Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines', *Advances in Colloid and Interface Science,* 116 (1-3), 1-11.

14. de Saja, R., et al. (1999), 'Array of lutetium bisphthalocyanine sensors for the detection of trimethylamine', *Materials Science and Engineering: C,* 8-9 (0), 565-68.

15. Diebold, U. (2003), 'The surface science of titanium dioxide', *Surface Science Reports,* 48 (5-8), 53-229.

16. Dittrich, Th, et al. (1999), 'Temperature- and oxygen partial pressure-dependent electrical conductivity in nanoporous rutile and anatase', *Applied Physics Letters,* 75 (25), 3980-82.

17. Dundar, D., et al. (2008), 'Photoconductive novel mesomorphic oxotitanium phthalocyanines', *Polyhedron,* 27 (16), 3383-90.

18. Erbahar, D. D. (2006), 'Ftalosyaninlerin Fotoiletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi ve Güneş Pili Olarak Uygulanabilirliğinin Araştırılması', (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü).

19. Erbahar, D. D., et al. (2011), 'Explosives Detection in Sea Water with Phthalocyanine Quartz Crystal Microbalance Sensors', *Sensor Letters*, 9 (2), 745-48.

20. Gomez-Romero, P. and Sanchez, C. (2004), *Functional Hybrid Materials* (Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).

21. Gong, D., et al. (2001), 'Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation', *Journal of Materials Research,* 16 (12), 3331-34.

22. Gopel, W., et al. (1992), *Sensors:A Comprehensive Survey (volume 2-3)*

23. *Chemical and Biochemical Sensors* (New York: WCH).

24. Gorbunova, Y., et al. (2001), 'Langmuir−Blodgett Films of Bis(octakispropyloxy) Samarium Bisphthalocyanine. Spectroscopic and Gas-Sensing Properties', *Langmuir,* 17 (16), 5004-10.

25. Göpel, W., et al. (1984), 'Surface defects of TiO2(110): A combined XPS, XAES AND ELS study', *Surface Science,* 139 (2-3), 333-46.

26. Green, M. A., et al. (2011), 'Solar cell efficiency tables (version 37)', *Progress in Photovoltaics: Research and Applications,* 19 (1), 84-92.

27. Gregory, P. (1991), *High-Technology Applications of Organic Colorants* (New York: Plenum press).

28. Grimes, C. A. and Mor, G. K. (2009), *TiO2 Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications* (New York: Springer).

29. Guillaud, G., Simon, J., and Germain, J. P. (1998), 'Metallophthalocyanines - Gas sensors, resistors and field effect transistors', *Coordination Chemistry Reviews,* 178, 1433-84.

30. Gulbag, A., et al. (2009), 'A neural network implemented microcontroller system for quantitative classification of hazardous organic gases in the ambient air', *International Journal of Environment and Pollution,* 36 (1-3), 151-65.

31. Guo, Y. B., et al. (2008a), 'Light-Controlled Organic/Inorganic P−N Junction Nanowires', *Journal of the American Chemical Society,* 130 (29), 9198-99.

32. Guo, Y. B., et al. (2008b), 'Fabrication of Homogeneous Hybrid Nanorod of Organic/Inorganic Semiconductor Materials', *The Journal of Physical Chemistry C,* 112 (22), 8223-28.

33. Gurek, A. G. and Bekaroglu, O. (1994), 'Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver(I) and palladium(II) ions', *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,* (9), 1419-23.

34. Gutierrez, N., Rodriguez-Mendez, M. L., and de Saja, J. A. (2001), 'Array of sensors based on lanthanide bisphtahlocyanine Langmuir–Blodgett films for the detection of olive oil aroma', *Sensors and Actuators B: Chemical,* 77 (1-2), 437-42.

35. Günes, S. and Sariciftci, N. S. (2008), 'Hybrid solar cells', *Inorganica Chimica Acta,* 361 (3), 581-88.

36. Hanaor, D. A. H. and Sorrell, C. C. (2011), 'Review of the anatase to rutile phase transformation', *Journal of Materials Science,* 46 (4), 855-74.

37. Harbeck, M., et al. (2010a), 'Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors operating in liquids for the detection of organic compounds', *Sensors and Actuators B-Chemical,* 150 (1), 346-54.

38. Harbeck, M., et al. (2010b), 'Preferential sorption of polar compounds by fluoroalkyloxy substituted phthalocyanines for the use in sorption based gas sensors', *Sensors and Actuators B-Chemical,* 150 (2), 616-24.

39. Harbeck, M., et al. (2011a), 'Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors: Comparison of gas and liquid sensing properties', *Sensors and Actuators B-Chemical,* 155 (1), 298-303.

40. Harbeck, M., et al. (2011b), 'Vic-dioximes: A new class of sensitive materials for chemical gas sensing', *Sensors and Actuators B-Chemical,* 156 (2), 673-79.

41. Henrich, V. E., Dresselhaus, G., and Zeiger, H. J. (1976), 'Observation of Two-Dimensional Phases Associated with Defect States on the Surface of TiO2', *Physical Review Letters,* 36 (22), 1335-39.

42. Hoyer, P. (1996), 'Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array', *Langmuir,* 12 (6), 1411-13.

43. Huiling, T., et al. (2010), 'Preparation, Characterization and Comparative NH3-sensing Characteristic Studies of PANI/inorganic Oxides Nanocomposite Thin Films', *Journal of Materials Sciences and Technology,* 26 (7), 605-13.

44. Iijima, S. (1991), 'Helical microtubules of graphitic carbon', *Nature,* 354 (6348), 56-58.

45. Keller, F., Hunter, M. S., and Robinson, D. L. (1953), 'Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum', *Journal of the Electrochemical Society,* 100 (9), 411-19.

46. Khataee, A. and Mansoori, G. A. (2011), *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications* (World Scientific Publishing).

47. Kilinc, N. (2006), 'Ftalosiyaninlerin Empedans Spektroskopi Yöntemiyle Karakterize Edilmesi', (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü).

48. Kilinc, N., Sennik, E., and Ozturk, Z. Z. (2011), 'Fabrication of TiO2 nanotubes by anodization of Ti thin films for VOC sensing', *Thin Solid Films,* 520 (3), 953-58.

49. Kilinc, N., et al. (2009a), 'Tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium bisphthalocyanines for sensing NO(2) and O(3)', *Sensors and Actuators B-Chemical,* 142 (1), 73-81.

50. Kilinc, N., et al. (2009b), 'Volatile organic compounds sensing properties of tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium(III) bisphthalocyanines thin films', *Talanta,* 80 (1), 263-68.

51. Kilinc, N., et al. (2009c), 'Oxidizing gas sensing properties of mesogenic copper octakisalkylthiophthalocyanine chemoresistive sensors', *Thin Solid Films,* 517 (22), 6206-10.

52. King, R. R., et al. (2009), 'Band-gap-engineered architectures for high-efficiency multijunction concentrator solar cells', *In Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 55-61.

53. Kuder, J. E. (1988), 'Organic active layer materials for optical-recordig', *Journal of Imaging Science,* 32 (2), 51-56.

54. Kurtz, S. and Geisz, J. (2010), 'Multijunction solar cells for conversion of concentrated sunlight to electricity', *Opt. Express,* 18 (S1), A73-A78.

55. Lever, A. B. P. (1965), 'The Phthalocyanines', in H. J. Emeléus and A. G. Sharpe (eds.), *Advances in Inorganic Chemistry* (Volume 7: Academic Press), 27-114.

56. Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. (1989-1996), *Phthalocyanines. Properties and Applications vols 1-4* (New York: Wiley - VCH).

57. Lide, D. R. (2009-2010), *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition* (Florida: CRC Press).

58. Lira-Cantu, M., et al. (2008), 'Conjugated polymers as part of multifunctional organic/inorganic hybrid materials for photovoltaic applications', in C. Barbe, et al. (eds.), *Organic/Inorganic Hybrid Materials - 2007* (Materials Research Society Symposium Proceedings, 1007; Warrendale: Materials Research Society), 249-57.

59. Lira-Cantu, M., et al. (2007), 'Detrimental Effect of Inert Atmospheres on Hybrid Solar Cells Based on Semiconductor Oxides', *Journal of the Electrochemical Society,* 154 (6), B508-B13.

60. Lira-Cantu, M., et al. (2010), 'Nb-TiO2/polymer hybrid solar cells with photovoltaic response under inert atmosphere conditions', *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 94 (7), 1227-34.

61. Liu, K., et al. (1995), 'Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires', *Physical Review B,* 51 (11), 7381-84.

62. Macak, J. M., et al. (2007), 'TiO2 nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications', *Current Opinion in Solid State and Materials Science,* 11 (1-2), 3-18.

63. Masurel, D., Sirlin, C., and Simon, J. (1987), 'Annelides 21. Highly ordered columnar liquid-crystal obtained from a new octasubstituted phthalocyanine mesogen', *New Journal of Chemistry,* 11 (6), 455-56.

64. McKeown, N. B. (1998), *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function* (Cambridge: Cambridge Univ. Press).

65. Mieszawska, A. J., et al. (2005), 'Synthesis of Gold Nanorod/Single-Wall Carbon Nanotube Heterojunctions Directly on Surfaces', *Journal of the American Chemical Society,* 127 (31), 10822-23.

66. Miller, K. A., et al. (2005), 'Electrode Independent Chemoresistive Response for Cobalt Phthalocyanine in the Space Charge Limited Conductivity Regime', *The Journal of Physical Chemistry B,* 110 (1), 361-66.

67. Milliron, D. J., et al. (2004), 'Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology', *Nature,* 430 (6996), 190-95.

68. Mor, G. K., et al. (2006), 'A review on highly ordered, vertically oriented TiO2 nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications', *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 90 (14), 2011-75.

69. Moreira, L. M., et al. (2008), 'Photodynamic therapy: Porphyrins and phthalocyanines as Photosensitizers', *Australian Journal of Chemistry,* 61 (10), 741-54.

70. Moser, F. H. and Thomas, A. L. (1983), *The Phthalocyanines Vol II: Manufacture and Applications* (Florida: CRC press).

71. Nalwa, H. S. (2004), *Handbook of Organic– Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites Vol. 1 - 2* (California: American Scientific Publishers).

72. Ouyang, M., et al. (2008), 'High Photoconductive Vertically Oriented TiO2 Nanotube Arrays and Their Composites with Copper Phthalocyanine', *The Journal of Physical Chemistry C,* 112 (7), 2343-48.

73. Ozturk, Z. Z., et al. (1996), 'Molecular recognition with metal containing supramolecular compounds: Soluble tetradentate dithioglyoximes for the detection of organic solvents in the gas phase', *Sensors and Actuators B-Chemical,* 36 (1-3), 404-08.

74. Ozturk, Z. Z., et al. (2009), 'Recent studies chemical sensors based on phthalocyanines', *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines,* 13 (11), 1179-87.

75. Ozturk, Z. Z., et al. (1995), 'Soluble Phthalocyanines for the Detection of Organic-Solvents - Thin-Film Structures with Quartz Microbalance and Capacitance Transducers', *Sensors and Actuators B-Chemical,* 26 (1-3), 208-12.

76. Özer, M., et al. (2005), 'Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato zinc(II) macrocycles', *Synthetic Metals,* 155 (1), 222-31.

77. Pascual, J., Camassel, J., and Mathieu, H. (1978), 'Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO2', *Physical Review B,* 18 (10), 5606-14.

78. Peet, J., et al. (2007), 'Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols', *Nat Mater,* 6 (7), 497-500.

79. Rodriguez-Mendez, M. L. and de Saja, J. A. (2009), 'Nanostructured thin films based on phthalocyanines: electrochromic displays and sensors', *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines,* 13 (4-5), 606-15.

80. Rodriguez-Mendez, M. L., et al. (1999), 'Lutetium bisphthalocyanine thin films as sensors for volatile organic components (VOCs) of aromas', *Sensors and Actuators B: Chemical,* 58 (1-3), 544-51.

81. Roy, P., Berger, S., and Schmuki, P. (2011), 'TiO2 Nanotubes: Synthesis and Applications', *Angewandte Chemie International Edition,* 50 (13), 2904-39.

82. Sennik, E., et al. (2010), 'Synthesis of highly-ordered TiO(2) nanotubes for a hydrogen sensor', *International Journal of Hydrogen Energy,* 35 (9), 4420-27.

83. Simon, J. and Bassoul, P. (2000), *Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering* (New York: John Wiley & Sons).

84. Simon, J., Bassoul, P., and Norvez, S. (1989), 'Molecular materials 3. Towards optoelectronics finalities', *New Journal of Chemistry,* 13 (1), 13-31.

85. Simon, J. and Andre, J. J. (1985), *Molecular Semiconductors Photoelectrical Properties and Solar Cells* (Berlin: Springer-Verlag).

86. Siviero, F., et al. (2008), 'Hybrid titania–zincphthalocyanine nanostructured multilayers with novel gas sensing properties', *Sensors and Actuators B: Chemical,* 130 (1), 405-10.

87. Siviero, F., et al. (2007), 'Hybrid n-TiO2-CuPc gas sensors sensitive to reducing species, synthesized by cluster and supersonic beam deposition', *Sensors and Actuators B: Chemical,* 126 (1), 214-20.

88. Snow, A. W. and Barger, W. R. (1989), 'Phthalocyanine Films and Chemical Sensors', in C. C. Leznoff and A. B. P. Lever (eds.), *Phthalocyanines: properties and applications* (4; New York: VCH), 341-91.

89. Sze, S. M. and NG, K. K. (2007), *Physics of Semiconductor Devices* (Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons).

90. Tasaltin, C., et al. (2010), 'Synthesis and DMMP sensing properties of fluoroalkyloxy and fluoroaryloxy substituted phthalocyanines in acoustic sensors', *Sensors and Actuators B-Chemical,* 150 (2), 781-87.

91. Tian, Z. R., et al. (2003), 'Large Oriented Arrays and Continuous Films of TiO2-Based Nanotubes', *Journal of the American Chemical Society,* 125 (41), 12384-85.

92. Valli, L. (2005), 'Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett films as chemical sensors', *Advances in Colloid and Interface Science,* 116 (1-3), 13-44.

93. Winkler, J. (2003), *Titanium Dioxide* (Hannover, Germany: Vincentz Verlag).

94. Wojtczuk, S., et al. (2010), 'InGaP/GaAs/InGaAs 41% concentrator cells using bi-facial epigrowt', *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 1259 -64.

95. Wöhrle, D. and Meissner, D. (1991), 'Organic Solar Cells', *Advanced Materials,* 3 (3), 129-38.

96. Yamazoe, N., Sakai, G., and Shimanoe, K. (2003), 'Oxide Semiconductor Gas Sensors', *Catalysis Surveys from Asia,* 7 (1), 63-75.

97. Yao, B. D., et al. (2003), 'Formation mechanism of TiO2 nanotubes', *Applied Physics Letters,* 82 (2), 281-83.

98. Zallen, R. and Moret, M. P. (2006), 'The optical absorption edge of brookite TiO2', *Solid State Communications,* 137 (3), 154-57.

99. Zhou, R., et al. (1996), 'Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors', *Applied Organometallic Chemistry,* 10 (8), 557-77.

100. Zwilling, V., Aucouturier, M., and Darque-Ceretti, E. (1999a), 'Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach', *Electrochimica Acta,* 45 (6), 921-29.

101. Zwilling, V., et al. (1999b), 'Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy', *Surface and Interface Analysis,* 27 (7), 629-37.

ÖZGEÇMİŞ

Necmettin Kılınç 15.11.1982 tarihinde Adıyaman'ın Kahta ilçesinde dünyaya geldi. İlköğretimi Kahta'da Kenan Evren İlköğretim Okulu'nda okudu. Orta okul ve liseyi aynı okul bünyesinde Kahta'da okudu. 1998–1999 eğitim öğretim yılında liseden mezun olduktan sonra aynı yıl Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne kaydoldu. Bir sene bu okulda okuduktan sonra yatay geçişle Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne geldi. 2002–2003 eğitim öğretim yılında mezun oldu. Mezun olduktan sonra 2003–2004 eğitim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başlayıp 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde doktora programına kayıt oldu. Aralık 2004'de bu kurumda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen devam etmektedir. Bilimsel faaliyetleri ve yayınları aşağıda verilmiştir.

Proje Deneyimi:

- Nanoteknolojik Hidrojen Sensörlerinin Araştırılmasi ve Geliştirilmesi, TÜBİTAK- TBAG-106T546 nolu proje (Araştırmacı)
- Kapalı/açık Ortam Hava Kalitesinin Denetlenmesi için Yarıiletken Metal-Oksit İnce Film Sensörlerinin ve Sensör Dizisinin Geliştirilmesi, TÜBİTAK- TBAG-105T491 nolu proje (Araştırmacı)
- Yeni Tip Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi TÜBİTAK-TBAG-2375 (103T119) nolu proje (Araştırmacı)

- Ftalosiyanin ve Porfirinlerin Karbon Nano Tüplü Kompozitlerinin Hazırlanması, Elektriksel ve Gaz Algılama Özelliklerinin Araştırılması, GYTE-BAP Projesi, Proje No: 2007-A-13. (Araştırmacı)
- Ftalosiyanin ve Porfirin İnce Filmlerin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi ve Gaz Algılama Özelliklerinin Belirlenmesi, GYTE-BAP Projesi, Proje No: 2005-A-02. (Araştırmacı)

Uluslararası hakemli dergilerdeki yayınlar:

- N. Kılınç, E. Şennik, Z. Z. Öztürk, Fabrication of TiO2 nanotubes by anodization of Ti thin films for VOC sensing, Thin Solid Films 520 (2011) 953–958 ***(Tez kapsamında yapılmış yayın)***
- S. Öztürk, N. Kılınç, N. Taşaltın, Z. Z. Öztürk, A comparative study on the NO2 gas sensing properties of ZnO thin films, nanowires and nanorods, Thin Solid Films 520 (2011) 932–938
- N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç, Z. Z. Öztürk, Investigation of the hydrogen gas sensing properties of nanoporous Pd alloy films based on AAO templates, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 4701-4706
- N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç, H. Yüzer, Z. Z. Öztürk, Fabrication of Pd-Fe nanowires with a high aspect ratio by AAO template-assisted electrodeposition, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 3894-3898
- E. Şennik, N. Kılınç, Z. Z. Öztürk, Temperature-dependent H2 gas-sensing properties of fabricated Pd nanowires using highly oriented pyrolytic graphite, Journal of Applied Physics108 (2010) 054317 – 7 pages
- N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç, H. Yüzer, Z. Z. Öztürk, Fabrication of vertically aligned Pd nanowire array in AAO template by electrodeposition using neutral electrolyte, Nanoscale Research Letter 5 (2010) 1137-1143

- E. Şennik, Z. Çolak, N. Kılınç, Z. Z. Öztürk, Synthesis of highly-ordered TiO2 nanotubes for a hydrogen sensor, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 4420-4427 ***(Tez kapsamında yapılmış yayın)***
- N. Kılınç, L. Arda, S. Öztürk, Z. Z. Öztürk, Structure and electrical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles, Crystal research and Technology 45 (2010) 529-538
- S. Öztürk, N. Taşaltın, N. Kılınç, H. Yüzer, Z. Z. Öztürk, Fabrication of ZnO nanowires at room temperature by cathodically induced sol–gel method, Applied Physics A Materials Science & Processing, 99 (2010) 73-78
- Z. Z. Öztürk, N. Kılınç, D. Atilla, A.G. Gürek, Vefa Ahsen, Recent studies chemical sensors based on phthalocyanines, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 13 (2009) 1179–1187
- N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç, Z. Z. Öztürk, Temperature dependence of a nanoporous Pd film hydrogen sensor based on an AAO template on Si, Applied Physics A Materials Science & Processing, 97 (2009) 745–750
- N. Kılınç, D. Atilla, A.G. Gürek, Z.Z. Öztürk, V. Ahsen, Volatile Organic Compounds Sensing Properties of Tetrakis(alkylthio)- Substituted Lutetium(III) Bisphthalocyanines Thin Films, Talanta 80 (2009) 263-268
- N. Kılınç, D. Atilla, A.G. Gürek, Z.Z. Öztürk, V. Ahsen, Tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium bisphthalocyanines for sensing NO2 and O3, Sensors & Actuators: B. Chemical 142 (2009) 73-81
- N. Kılınç, D. Atilla, S. Öztürk, A.G. Gürek, Z.Z. Öztürk, V. Ahsen, Oxidizing gas sensing properties of mesogenic copper octakisalkylthiophthalocyanine chemoresistive sensors, Thin Solid Films 517 (2009) 6206–6210 ***(Tez kapsamında yapılmış yayın)***
- D. Atilla, N. Kılınç, F. Yüksel, A. G. Gürek, Z. Z. Öztürk, V. Ahsen, Synthesis, characterization, mesomorphic and electrical properties of tetrakis

(alkylthio) - substituted lutetium(III) bisphthalocyanines, Synthetic Metals, 159 (2009) 13-21

- N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç, H. Yüzer, Z. Z. Öztürk, Simple fabrication of hexagonally well-ordered AAO template on silicon substrate in two dimensions, Applied Physics A Materials Science & Processing, 95 (2009) 781-787
- N. Kılınç, A. Ş. Ahsen, D. Atilla, A. G. Gürek, S. E. San, Z. Z. Öztürk, V. Ahsen, Electrical Properties of Mesomorphic Phthalocyanine-Carbon Nanotube Composites, Sensor Letters, 6 (2008) 607–612

Katıldığı konferans ve kurslar:

2011	Nano-TR VII, 7th National Nanoscience ve Nanotechnology Conference, 27 June - 1 July 2011 Istanbul, Turkey
2010	SGS 2010, VII International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, 12-16 September 2010, Krakow, Poland
2009	Nano-TR V, 5th National Nanoscience ve Nanotechnology Conference, 8-12 June 2009 Eskisehir, Turkey
2008	SGS 2008, VI International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, 14-19 September 2008, Zakopane, Poland
2007	Nano-TR III, 3th National Nanoscience ve Nanotechnology Conference, 11-14 June 2007 Ankara, Turkey
2006	Nano-TR II, 2th National Nanoscience ve Nanotechnology Conference, 3-5 May 2006 Ankara, Turkey
2005	4th NOSE II Workshop of the NOSE II Network, 7-8 November 2005 İstanbul, Turkey
2005	4th NOSE II Shot Course 9-14 October 2005 Crete, Greece