



**T.C.**  
**HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN METAL FTALOSİYANİN  
KATKILI TiO<sub>2</sub> FİLMLEİN OPTİK ve YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Hasan SARIGÜL**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**HATAY**  
**EYLÜL - 2021**



T.C.  
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN METAL FTALOSİYANİN  
KATKILI TiO<sub>2</sub> FİMLERİN OPTİK ve YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Hasan SARIGÜL**  
**ORCID:0000-0002-0200-3657**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**Danışman**  
**Prof. Dr. İdris SORAR**  
**ORCID: 0000-0002-1082-7576**

**HATAY**  
**EYLÜL - 2021**

08/09/2021

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmzası

**Hasan SARIGÜL**

## ÖZET

### SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN METAL FTALOSİYANİN KATKILI TiO<sub>2</sub> FİLMLEİN OPTİK ve YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Günümüzde, Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), parlaklık, toksik olmaması, saf beyazlığa sahip olması, fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olması gibi üstün özelliklerinden dolayı yaygın şekilde kullanılan ve üzerinde araştırmalar yapılan bir malzemedir. Aynı zamanda düşük maliyetli olması nedeniyle de çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Günümüzde yaygın şekilde araştırılan bir diğer malzeme ise makro molekül olan ftalosiyaninlerdir. Ftalosiyaninlerin ana iskeletine aynı anda birkaç farklı molekül bağlanabildiğinden çeşitli reaksiyonlarda kullanılabilmelerini sağladığı gibi ftalosiyanin bileşiklerinin uygulama alanlarını çoğaltan önemli bir faktördür. Yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları sayesinde sensör ve güneş pili gibi ileri araştırma konuların da ilgi odağıdır.

Bu tez çalışmasında katkısız ve farklı konsantrasyonlarda çeşitli metal ftalosiyanin katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmleri sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak cam taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Kaplama işlemi için hazırlanan çözeltide başlangıç malzemesi olarak titanyum (IV) n-bütoksit, asetik asit ve etanol kullanılmıştır. Kaplamada kullanılan ftalosiyaninler önce N,N Dimethylformamide (DMF) içerisinde çözdürülüp, daha sonra katkılama işleminde kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda metal ftalosiyanin içeren ve saf TiO<sub>2</sub> filmler 5 kat olacak şekilde cam taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Kaplanan filmlerin yüzey ve optik özellikleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Yapısal özellikleri incelemek için filmler XRD analizinden önce kristal yapının oluşabilmesi için 550 °C'de 90 dk boyunca tavlansmıştır.

Hazırlanan filmlerin optik özellikleri incelendiğinde saf TiO<sub>2</sub> filmlerin yasak enerji aralığının 4.04 eV olduğu, yüksek geçirgenlik ve düşük soğurma yaptığı gözlenmiştir. Diğer taraftan ftalosiyanin katkılı filmlerin optik özelliklerinin konsantrasyon oranına, kullanılan ftalosiyanin yan grubuna ve merkezinde yer alan metalin cinsine göre değiştiği belirlenmiştir.

Tavlanan saf TiO<sub>2</sub> filmlerin anataz (101)-brokit (121) karışık faz içerdiği görülmüştür. Bütün MPc katkılı filmlerde ise düşük oranda yapılan ilk katkılamayla beraber brokit yapının kaybolduğu oluşan kristal yapının anataz yapıda olduğu belirlenmiştir. Kristal boyutu, gerilme, dislokasyon yoğunluğu ve pikin oluştuğu açı gibi parametrelerin katkılı filmleri oluşturan ftalosiyaninlerin konsantrasyon oranına, kullanılan ftalosiyanin yan grubuna ve merkezinde yer alan metalin cinsine göre değiştiği belirlenmiştir.

Dolayısıyla, bu tez çalışmasında hazırlanan filmlerin optik filtrelerde, elektrokromik cihazlarda, led ve güneş pili gibi organik-inorganik yarıiletken içeren uygulamalarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

2021, 103 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** TiO<sub>2</sub>, ftalosiyanin, sol-jel, yapısal özellikler, optik özellikler, ince filmler

## ABSTRACT

### INVESTIGATION of OPTICAL and STRUCTURAL PROPERTIES of METAL PHTHALOCYANINE DOPED TiO<sub>2</sub> FILMS PREPARED by SOL-GEL METHOD

Today, Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is a material that is widely used and researched due to its superior properties such as brightness, non-toxicity, pure whiteness, physical and chemical stability. It is also used in various areas due to its low cost.

Another material that is widely researched today is phthalocyanines, which are macromolecules. Since several different molecules can be attached to the main structure of phthalocyanines at the same time, it enables them to be used in various reactions and is an important factor that increases the application areas of phthalocyanine compounds. Thanks to their high physical and chemical stability, they are the center of attention in advanced research topics such as sensors and solar cells.

In this thesis, undoped and different concentrations of various metal phthalocyanine doped TiO<sub>2</sub> thin films were coated on glass substrates using the sol-gel spin coating method. The solution prepared for the coating process contains titanium (IV) n-butoxide, acetic acid and ethanol. Phthalocyanines used in the coating were used after being dissolved in N, N Dimethylformamide (DMF). Pure TiO<sub>2</sub> films containing different concentrations of metal phthalocyanine were coated on glass substrate in 5 layers. The surface and optical properties of the coated films were examined using scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis spectrophotometry, respectively. The film was annealed at 550° C for 90 minutes before the XRD analysis to form a crystalline structure.

When the optical properties of the prepared films were examined, it was observed that the forbidden energy gap of pure TiO<sub>2</sub> films was 4.04 eV, high transmittance and low absorption. On the other hand, it was determined that the optical properties of the phthalocyanine-added films vary according to the concentration ratio, the phthalocyanine substituent group used and the type of metal in the center.

The annealed pure TiO<sub>2</sub> films were found to contain anatase (101) -brookite (121) mixed phase. In all MPC-doped films, it was determined that brookite structure disappeared with the first doping (TiO<sub>2</sub>/Pc(I-V)) and the crystal structure formed was anatase. It was determined that parameters such as crystal size, stress, dislocation density and the angle at which the peak was formed vary according to the concentration ratio of phthalocyanines forming the doped films, the phthalocyanine substituent group used and the type of metal in the center.

Therefore, it is thought that the films prepared in this thesis can be used in applications involving organic-inorganic semiconductors such as optical filters, electrochromic devices, LEDs and solar cells.

2021, 103 pages

**Key Words:** TiO<sub>2</sub>, phthalocyanine, sol-gel, structural properties, optical properties, thin films

## TEŞEKKÜR

Benden bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, her türlü ihtiyacımda sabırla yol gösteren; doktora tez çalışmam boyunca yaptığı maddi ve manevi katkılardan dolayı çok kıymetli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İdris SORAR' a,

Çalışmalarımnda önemli bir yer tutan ftalosiyanınların sentezlenmesini sağlayan, görüş ve tecrübelerini aktaran Sayın Doç. Dr. İbrahim Özçeşmeci ve Sayın Doç. Dr. Mukaddes Özçeşmeci' ye,

Gerek doktora çalışmalarımnda gerek eğitim hayatımnda değerli tecrübelerini, engin bilgilerini benimle paylaşan hocalarım Sayın Prof. Dr. İsmail H. KARAHAN, Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ ve Sayın Doç. Dr. Ersin YÜCEL' e

Eğitim hayatım boyunca benim maddi, manevi destekçim olan annem ve babama,

Gerek laboratuvar ortamında gerek ders ortamında bana bilgi ve tecrübelerini aktaran Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fizik Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine,

BAP 16780 numaralı proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Kurum Koordinatörlüğü'ne,

En içten dileklerle sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İnce Film Kaplama Teknikleri.....	3
1.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	4
1.3. Sol-Jel Yöntemi.....	5
1.3.1. Sol-jel Yönteminde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri.....	8
1.3.1.1 Metal alkoksitler.....	8
1.3.1.2 Alkoller.....	9
1.3.1.3 Katalizörler.....	9
1.3.2. Sol-jel Film Kaplama Yöntemleri.....	9
1.3.3. Daldırarak Kaplama Yöntemi.....	9
1.3.4. Döndürerek Kaplama Yöntemi.....	11
1.4. Ftalosiyanimler.....	13
1.4.1. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	16
1.4.2. Ftalosiyanimlerin Genel Özellikleri.....	18
1.4.3. Ftalosiyanimlerin Karakterizasyonu.....	20
1.4.4. Ftalosiyanimlerin UV-Vis Spektrumları.....	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal.....	26
3.1.1. Titanyum Dioksit.....	26
3.1.1.1 Anataz TiO <sub>2</sub> ' in Özellikleri.....	27
3.1.1.2 Rutil TiO <sub>2</sub> ' in Özellikleri.....	27
3.1.1.3 Brokit TiO <sub>2</sub> ' in Özellikleri.....	28
3.1.2. Ftalosiyanim Türevlerinin Hazırlanması.....	28
3.1.2.1 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia) Çinko (II) Ftalosiyanim.....	28
3.1.2.2 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) çinko(II) ftalosiyanim.....	30
3.1.2.3 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)]çinko(II) Ftalosiyanim.....	30
3.1.2.4 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] Kobalt(II) Ftalosiyanim.....	31
3.1.2.5 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] Çinko(II) Ftalosiyanim.....	32
3.1.2.6 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] Ftalosiyanim.....	33
3.1.2.7 Tetrakis({ 1-[(Z/E)-fenilazo]-2-naftil}oksi) Kobalt (II) Ftalosiyanim ...	33
3.2. Yöntem.....	34
3.2.1. Kullanılan Cihazlar.....	34
3.2.2. Yapısal Karakterizasyon.....	35

3.2.2.1 XRD Spektrometresi .....	35
3.2.3. Morfolojik Analiz .....	38
3.2.4. Optik Analiz .....	39
3.2.5. Filmlerin Büyütülmesi .....	40
3.2.5.1 Taşıyıcıların Seçimi .....	40
3.2.5.2 Taşıyıcıların Temizlenmesi .....	41
3.2.5.3 TiO <sub>2</sub> Çözeltisinin Hazırlanması .....	42
3.2.5.4 Ftalosiyanın Çözeltilerinin Hazırlanması ve Çözücü Parametrelerinin Belirlenmesi .....	43
3.2.5.5 İnce Filmlerin Kaplanması .....	43
3.2.5.6 Isıl İşlem .....	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....	45
4.1. 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia) Ftalosiyanınato Çinko İçeren Filmlerin Hazırlanması .....	45
4.1.1. Filmlerin Yapısal Analizleri .....	45
4.1.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri .....	48
4.1.3. Filmlerin Optik Özellikleri .....	49
4.2. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) Çinko(II) Ftalosiyanın İçeren Filmlerin Hazırlanması .....	53
4.2.1. Filmlerin Yapısal Analizleri .....	54
4.2.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri .....	55
4.2.3. Filmlerin Optik Özellikleri .....	56
4.3. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] Çinko Ftalosiyanın İçeren Filmlerin Hazırlanması .....	58
4.3.1. Filmlerin Yapısal Analizleri .....	59
4.3.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri .....	60
4.3.3. Filmlerin Optik Özellikleri .....	61
4.4. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] Kobalt Ftalosiyanın İçeren Filmlerin Hazırlanması .....	63
4.4.1. Filmlerin Yapısal Analizleri .....	64
4.4.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri .....	65
4.4.3. Filmlerin Optik Özellikleri .....	66
4.5. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] Ftalosiyanın İçeren Filmlerin Hazırlanması .....	68
4.5.1. Filmlerin Yapısal Analizleri .....	69
4.5.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri .....	70
4.5.3. Filmlerin Optik Özellikleri .....	71
4.6. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] Çinko(II) Ftalosiyanın İçeren Filmlerin Hazırlanması .....	73
4.6.1. Filmlerin Yapısal Özellikleri .....	74
4.6.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri .....	75
4.6.3. Filmlerin Optik Özellikleri .....	75
4.7. Tetrakis ({1-[(Z/E)-fenilazo]-2-naftil}oksi) Kobalt(II) Ftalosiyanın İçeren Filmlerin Hazırlanması .....	78
4.7.1. Filmlerin Yapısal Analizi .....	78
4.7.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri .....	79
4.7.3. Filmlerin Optik Özellikleri .....	80
4.8. Katkılı Filmlerin Karşılaştırılması .....	82

4.8.1. Aynı Sübstitüe Grup İçeren Farklı MPc Katkılı TiO <sub>2</sub> Filmler .....	82
4.8.1.1 2,9/10,16/17,23/24 – Tetrakis [(2', 3', 5', 6' – tetraflor o- 4'- heksiltiyo - benziloksi)] Metalli Ftalosiyanınların Karşılaştırılması .....	82
4.8.1.2 (2',3',5',6'-Tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi) Grupları Taşıyan Tetra Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Karşılaştırılması .....	84
4.8.2. Farklı Sübstitüe Grup İçeren Ftalosiyanın Katkılı TiO <sub>2</sub> Filmler .....	86
4.8.2.1 Farklı Sübstitüe Grup İçeren Çinko Ftalosiyanınlar .....	86
5. SONUÇ ve ÖNERİLER .....	89
KAYNAKLAR .....	96
ÖZGEÇMİŞ .....	103



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. TiO <sub>2</sub> anataz ve rutil kristal yapılarının genel fiziksel özellikleri .....	28
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar ve kullanım alanları .....	34
Çizelge 4.1. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(x) (x=0.5-4.0) ve ZnPc(I) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları.....	45
Çizelge 4.2. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(x) (x= 0.5-3.0) filmlerinin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemeler arası mesafe verileri .....	47
Çizelge 4.3. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(x) (x=0.5-4.0) ve ZnPc(I) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri .....	51
Çizelge 4.4. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II) ve ZnPc(II) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları .....	54
Çizelge 4.5. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(x) (x=1.0-8.0) filmlerinin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemeler arası mesafe verileri .....	55
Çizelge 4.6. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(x) (x=0.5-8.0) ve ZnPc(II) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri .....	58
Çizelge 4.7. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III) ve ZnPc(III) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları .....	59
Çizelge 4.8. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III) (x=0.5-6.0) filmlerinin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemeler arası mesafe verileri .....	60
Çizelge 4.9. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(x) (x=0.5-6.0) ve ZnPc(III) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri .....	63
Çizelge 4.10. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(x) ve CoPc(III) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları .....	64
Çizelge 4.11. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(x) (x=0.5-10.0) filmlerinin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemeler arası mesafe verileri .....	65
Çizelge 4.12. TiO <sub>2</sub> , CoPc(III) ve TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(x) (x=0.5-10.0) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri .....	68
Çizelge 4.13. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV) ve H <sub>2</sub> Pc(IV) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları .....	68
Çizelge 4.14. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV) x) (x=0.5-8.0) filmlerin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe verileri .....	70
Çizelge 4.15. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV) (x) (x=0.5-8.0) ve H <sub>2</sub> Pc(IV) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri .....	73
Çizelge 4.16. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV) ve ZnPc(IV) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları .....	73
Çizelge 4.17. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(x) (x=0.5-8.0) filmlerinin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe verileri .....	75
Çizelge 4.18. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(x) (x=0.5-6.0) ve ZnPc(IV) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri .....	76
Çizelge 4.19. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /CoPc(V) ve CoPc(V) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları .....	78
Çizelge 4.20. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(x) (x=0.5-8.0) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri.....	82
Çizelge 4.21. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /MPc(III)(4.0) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri.....	84
Çizelge 4.22. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /Pc(IV)(4.0) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri.....	86
Çizelge 4.23. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I-IV)(4.0) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri..	88

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sol-jel üretim şeması.....	6
Şekil 1.2. Sol-jel daldırarak kaplama yöntemi işlem basamakları.....	11
Şekil 1.3. Döndürerek kaplama yöntemi işlem basamakları.....	13
Şekil 1.4. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanın .....	14
Şekil 1.5. Ftalosiyanın çekirdek oyuğuna yerleşebilen elementlerin gösterimi.....	15
Şekil 1.6. a) Tek katlı b) çift katlı ( $Pc_2M$ ) ve üç katlı ( $Pc_3M_2$ ) komplekslerin yapısı.....	16
Şekil 1.7. Pc yapısı ve Pc halka yapısının kabul edilen numaralandırılması .....	17
Şekil 1.8. Pc halka yapısının basit şekilde adlandırılma şeması .....	18
Şekil 1.9. Pc molekülünün (a) kare düzlemsel yapı (b) beş koordinasyonlu kare piramit yapı (c) altı koordinasyonlu oktahedral yapılar.....	18
Şekil 1.10. $\alpha$ -yapılı ve $\beta$ -yapılı Pc'lerin kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi .....	20
Şekil 1.11. Pc'lerin enerji geçişleri .....	21
Şekil 1.12. MPc ve $H_2Pc$ 'lerin genel absorpsiyon verileri.....	22
Şekil 3.1. $TiO_2$ 'in (a) anataz (b) rutil (c) brokit yapısı.....	27
Şekil 3.2. 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)çinko (II) ftalosiyanın .....	29
Şekil 3.3. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) çinko(II) ftalosiyanın .....	30
Şekil 3.4. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyobenziloksi)] çinko(II) ftalosiyanın.....	31
Şekil 3.5. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyobenziloksi)] kobalt(II) ftalosiyanın.....	32
Şekil 3.6. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] çinko(II) ftalosiyanın.....	32
Şekil 3.7. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] ftalosiyanın .....	33
Şekil 3.8. Tetrakis({ 1-[(Z/E)-fenilazo]-2-naftil }oksi) kobalt (II) ftalosiyanın .....	34
Şekil 3.9. X-ışını tüpü (Aksoy, 2017) .....	36
Şekil 3.10. Bir düzlemdeki sıralı örgü noktalarından X-ışınlarının kırınımı .....	37
Şekil 3.11. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görüntüsü .....	39
Şekil 3.12. $TiO_2$ solünü hazırlamanın şematik gösterimi .....	42
Şekil 4.1. $TiO_2$ ve $TiO_2/ZnPc(I)(x)$ ( $x=0.5-4.0$ ) filmlerine ait (a) XRD grafikleri (b) (101) atom düzlemini temsil eden tepe kayması.....	46
Şekil 4.2. Saf $TiO_2$ ve $TiO_2/ZnPc(x)$ ( $x = 0.5, 1.0, 2.0$ ve $3.0$ ) filmleri için kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve gerilmenin karşılaştırılması.....	48
Şekil 4.3. $TiO_2$ , $TiO_2/ZnPc(I)(2.0)$ , $TiO_2/ZnPc(I)(4.0)$ ve $ZnPc(I)$ filmlerinin SEM görüntüleri.....	49
Şekil 4.4. $TiO_2$ ve $TiO_2/ZnPc(I)(x)$ ( $x=0.5-4.0$ ) ve $ZnPc(I)$ filmlerinin (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri.....	50
Şekil 4.5. Farklı çözücülerde $ZnPc(I)$ 'nin elektronik absorpsiyon spektrumları.....	52
Şekil 4.6. $ZnPc(I)$ 'nin Q-bandı frekansının $(n^2 - 1) / (2n^2 + 1)$ 'e karşı grafiği, burada n, çözücünün kırılma indisidir.....	53
Şekil 4.7. $TiO_2$ ve $TiO_2/ZnPc(II)(x)$ ( $x=1.0-8.0$ ) filmlerine ait XRD grafikleri.....	55
Şekil 4.8. $TiO_2$ , $TiO_2/ZnPc(II)(2.0)$ ve $TiO_2/ZnPc(II)(8.0)$ filmlerinin SEM görüntüleri .....	56

Şekil 4.9. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(0.5-8.0) ve ZnPc(II) filmlerinin (a) geçirgenlik, (b)soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri.....	57
Şekil 4.10. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(x) (x=0.5-6.0) filmlerine ait XRD grafikleri.....	60
Şekil 4.11. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /ZnPc(3.0) ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(8.0) filmlerinin SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.12. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(x) (x=0.5-6.0) ve ZnPc(III) filmlerin (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri.....	62
Şekil 4.13. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(x) (x=0.5-10) filmlerine ait XRD grafikleri.....	65
Şekil 4.14. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(3.0), TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(8.0) ve CoPc(III) filmlerinin SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.15. TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> / CoPc(III)(x) (x=0.5-10.0) ve CoPc(III) filmlerine ait (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri.....	67
Şekil 4.16. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(x) (x=0.5-8.0) filmlerine ait XRD grafikleri.....	69
Şekil 4.17. Üst panellerde TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(4.0) filmlerinin SEM görüntüleri ve alt panelde ise TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(4.0) filminin kesit görüntüsü yer almaktadır. ....	70
Şekil 4.18. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(x) (x=0.5-8.0) ve H <sub>2</sub> Pc(IV) filmlerin (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri.....	72
Şekil 4.19. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(x) (x=0.5-8.0) filmlerinin XRD grafikleri .....	74
Şekil 4.20. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(8.0) filmlerinin SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.21. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(x) (x=0.5-6.0) ve ZnPc(IV) filmlerine ait (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri.....	77
Şekil 4.22. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(x) (x=0.5-8.0) filmlerine ait XRD grafikleri.....	79
Şekil 4.23 .TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(8.0) filmlerinin SEM görüntüleri .....	79
Şekil 4.24. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(x) (x=0.5-8.0) filmlerinin a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri .....	81
Şekil 4.25. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /MPc(III) filmlerinin a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri.....	83
Şekil 4.26. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /Pc(IV) filmlerinin (a) geçirgenlik (b)soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri.....	85
Şekil 4.27. TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I-IV) filmlerinin (a) geçirgenlik (b)soğurma (c) yasak enerji aralığı grafikleri.....	87

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

$\lambda$	: Dalgaboyu
D	: Kristal boyutu
n	: Kırılma indisi
$E_g$	: Yasak enerji aralığı
$\alpha$	: Soğurma katsayısı
$\varepsilon$	: Gerilme
$\delta$	: Dislokasyon yoğunluğu
d	: Düzlemler arası mesafe

### KISALTMALAR

OTFT	: Organik ince film transistör
OLED	: Organik ışık yayan diyotlar
MPc	: Metal-ftalosiyanın
Pc	: Ftalosiyanın
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
np	: Non-periferel
p	: Periferel
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik Asit
KMnO <sub>4</sub>	: Potasyum permanganat
LiClO <sub>4</sub>	: Lityum perklorat
LiPc	: Lityum ftalosiyanın
PbPc	: Kurşun ftalosiyanın
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EC	: Elektrokromik cihaz
ITO	: İndiyum kalay oksit
MLCT	: Metalden liganda yük aktarımı
LCMT	: Liganddan metale yük aktarımı
E.N.	: Erime Noktası
K.N.	: Kaynama Noktası
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	: Etanol
Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	: Titanyum (IV) bütoksit
XRD	: X ışını kırınım
FWHM	: Radyan olarak yarı pik genişliği
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
CH <sub>3</sub> COOH	: Asetik Asit
DMF	: N,N Dimethylformamide

ZnPc(I)	:2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia) ftalosiyanimato çinko ftalosiyanim
ZnPc(II)	:2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) çinko(II) ftalosiyanim
ZnPc(III)	:2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] çinko(II) ftalosiyanim
CoPc(III)	:2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] kobalt(II) ftalosiyanim
PdPc(III)	:2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] paladyum(II) ftalosiyanim
ZnPc(IV)	:2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] çinko(II) ftalosiyanim
H <sub>2</sub> Pc(IV)	:2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] ftalosiyanim
CoPc(V)	:Tetrakis({ 1-[(Z/E)-fenilazo]-2-naftil }oksi) kobalt (II) ftalosiyanim

## 1. GİRİŞ

Günümüzde elektronik devrelerin, araç ve aletlerin boyutu teknolojinin ilerlemesiyle beraber milimetrenin milyonda biri büyüklüğündeki ‘nano’ yapılara inerek Nanoteknoloji olarak adlandırılan ve sürekli gelişen bir bilim dalı oluşmuştur. Nanoteknoloji; bilimsel araştırmaların, bilimsel yöntem ve süreçlerin bir araya gelmesiyle oluşan günümüzün belki de en önemli çalışma alanlarından biridir. Nanoyapıların; bulk formlarından farklı olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri kuantum mekaniğinin etkisi altına girer, kimyasal kararlılıkları artar, optik bant aralıkları genişler, bazı özel durumlar olmasına karşın elektriksel iletkenlikleri artar ve bu yapılar bu sayede yeni özellikler kazanırlar (Duran, 2018). Nanoteknoloji alanında yapılan çalışmalar ise bu nanoyapıların sentezlenmesi, karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve farklı alanlarda kullanılmasını hedefler.

Nanoteknolojinin birçok alanda yaygınlaşması, karmaşık elektronik ve optoelektronik cihazların gelişimini de etkilemiştir. Günümüzde çoğu elektronik aygıtın ince filmler içeren elektronik devre elemanı ve yüzeylere sahip olması gerekir ve bu ince filmlerin spesifik elektrik, mekanik ve optik özelliklere sahip olması istenir. Bu yapıların özellikleri, onu oluşturan başlangıç malzemesinin kimyasal yapısının yanı sıra birçok fiziksel faktörün karmaşık bir kombinasyonu ile değişir. Yeni ince filmlerin üretilmesi ve tanımlanması mevcut teknolojiyi değiştirebileceği gibi yeni cihazların ortaya çıkmasına da vesile olabilmektedir. Organik yarıiletken ince filmler, geniş alan uygulamaları seçeneğine sahip, düşük maliyetli ve esnek elektronik/optoelektronik cihazların üretimi için yüksek bir potansiyel sergiler. Ayrıca; sensörler, organik ince film transistörleri (OTFT), organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve fotovoltaik hücreler gibi farklı uygulama alanları da bulunmaktadır (Ji ve ark., 2013; Mukherjee ve Mukherjee, 2009; Pfeiffer ve ark., 2003; Wang ve ark., 2011).

Organik-inorganik hibrit malzemeler, hem organik hem de inorganik bileşenlerin karakteristiğinin istenen fiziksel özelliklerini tek bir bileşim içinde gösteren yeni bir malzeme sınıfıdır. İnorganik malzemeler çok çeşitli elektronik özellikler, manyetik ve dielektrik geçişler, önemli mekanik sertlik ve termal stabilite için potansiyel sunarken; diğer taraftan, organik moleküller, yüksek floresans verimi, büyük polarize edilebilirlik, plastik mekanik özellikler, işlenebilirlik kolaylığı ve yapısal çeşitlilik sağlayabilmektedir. Bu tip malzemelerin elektronik yapısını nanometre ölçeğinde modüle etmek, organik ve

inorganik yapı taşlarının karakteristiğini taşımayan hibrit malzemelerdeki benzersiz ve potansiyel olarak üstün elektronik ve optik özellikleri geliştirebilir. Örneğin, termal buharlaştırılma yöntemi ile oluşturulan amorf çok tabakalı bakır ftalosiyanın (CuPc) ve  $TiO_x$ , modüle edilmiş elektronik yapıya sahip hibrit bir malzemeyi meydana getirirler (Takada ve ark., 1992). Bu yapıda, CuPc,  $TiO_2$ ' den gelen bir hole alıcısı olarak önemli bir rol oynar. Bu da elektron-oyuk çifti rekombinasyonunun azalmasına ve güneş pili uygulamalarında fotokatalitik reaksiyon hızının artmasına neden olur. Bu gibi çalışmalardan üretilen organik-inorganik hibrit filmlerin güneş pili uygulamalarında önemli bir yer kaplayacak potansiyele sahip oldukları anlaşılmaktadır.

Organik yarıiletkenler arasında, Metal-ftalosiyanın (MPc), kimyasallara karşı dirençli, p-tipi yarıiletken özelliği gösteren, kimyasal ve termal olarak dayanıklı, olağanüstü optik ve kimyasal özelliklere sahip geniş molekül ailesini temsil eder (Miles ve ark., 2012; Ohmukai ve ark., 2007). Ftalosiyanınlar (Pc) bir potadan parçalara ayrılmadan süblime edilebilir. Pc' ler, şiddetli  $\pi^* \rightarrow \pi$  bantları ile düzlemsel heteroaromatik-konjuge sistemi olmasından kaynaklı olarak genellikle mavi-yeşil renkte olmaktadır (Lavallee, 1982). Pc' lerin pigment ve boya sanayi, elektrofotografi, gaz sensör, optik veri depolanması, kızıl ötesi boyar madde, sıvı kristal, fotodinamik terapi uygulamaları gibi pek çok kullanım alanları vardır (An ve ark., 1994; Özçeşmeci, 2010). Pc' lerin çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmasının sebebi onların karakteristik  $\pi$ -konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır.

Pc ana iskeletine aynı anda birkaç farklı molekül bağlanabildiğinden farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni moleküllerin sentezlenmesine olanak tanımaktadır. Bu özellikleri ile farklı çözücülerle çözünürlüğün sağlanabildiği gibi çözünürlüklerinin de artmasına yardımcı olur (Arslanoğlu ve ark., 2006; Şener ve ark., 2003; Yenilmez ve ark., 2004).

Literatürde Pc ve  $TiO_2$  kombinasyonu içeren yarıiletkenler ile ilgili çok az sayıda çalışma bulunmaktadır.  $TiO_2$ ; düşük maliyetli, yüksek stabilite ve çeşitli üretim teknikleri ile hazırlanabilmesi nedeniyle endüstriyel uygulamalar için umut verici bir malzemedir.  $TiO_2$  amorf yapısının yanı sıra rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç kristal fazda olabilen n-tipi bir yarıiletkenidir.

$TiO_2$  ve MPc ince filmlerin optik özelliklerini inceleyen çalışmalar literatürde oldukça azdır. Bu tez çalışmasında kullanılan MPc'lerin spesifik yan grupları

olmasından dolayı üretilen filmler literatürde bu spesifik yan gruplara sahip MPC' ler ile katkılanarak üretilen ilk TiO<sub>2</sub> ince filmler olmuştur. Yeni ve ilk kez üretilen filmlerin; girişim filtreleri, optik fiberler, gaz sensörleri, elektrokromik cihazlar gibi potansiyel kullanım alanlarını belirlemek için optik özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Bu nedenden dolayı yapılan bu çalışmada farklı şartlar altında oluşturulan filmlerin optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

Tezin giriş kısmının ilerleyen sayfalarında ince film kaplama yöntemleri hakkında bilgi verilmiş ve kaplama yöntemleri iki ayrı grup altında sınıflandırılmış; çalışmada kullanılan sol-jel yöntemi hakkında geniş bilgilere yer verilmiştir. Tezin sonraki bölümünde bu çalışmaya ilham ve öncülük eden çalışmaların özetine yer verilmiştir. Tezin 3. bölümünde MPC' nin yanı sıra TiO<sub>2</sub>' in genel özellikleri hakkında kısa bilgilere yer verilmiş, sol-jel yöntemiyle hazırlanan filmlerin üretim aşamaları, kullanılan kimyasallar ve analiz yöntemlerine değinilmiştir. Tezin 4. bölümünde araştırma bulguları ve tartışma kısımları yer almaktadır. Tez, sonuç ve öneriler bölümünün ardından kaynakça ile sonlandırılmaktadır.

## **1.1. İnce Film Kaplama Teknikleri**

Kalınlığı birkaç mikrometreden birkaç nanometreye kadar değişen katmanlar ince film olarak adlandırılır. Kalınlığın alt sınırı olarak, atomların bir yüzeyi tek kat halinde kaplaması olarak anlaşılmalıdır; bir başka deyişle minimum kalınlık bir atomun çapı kadardır. İnce filmlerin kullanım alanı oldukça geniştir. İnce filmler gıda, otomotiv, elektronik, telekomünikasyon, cam ve beyaz eşyaya kadar birçok farklı alanda kullanım yeri bulmaktadır.

İnce filmlerin azımsanmayacak derecede avantajları vardır. İnce film yüzeye tamamen yayıldığından gerekli ölçümler kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Bu sayede ince filmler rahatlıkla analiz edilir. Daha az yer kapladıklarından dolayı elektronik devrelerde yaygın bir şekilde kullanılırlar. Aynı zamanda ekonomik olup çevresel etmenlerden az etkilenirler (Erkantar, 2007).

İnce filmlerin teknolojik uygulamaları şunlardır:

- 1- Elektronikte; yarıiletken filmlerde devre elemanı olarak, mikrodalga devrelerinde, entegre devrelerin izolasyonunda vb. gibi alanlarda
- 2- Optik alanda; yüksek oranda yansıtıcı ve yansıtmayan yüzey kaplaması, saydam iletken film (geçirgen metal oksit film) olarak
- 3- Koruyucu, çizilmez, kir tutmaz yüzeyler oluşturmak amacıyla yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.

## 1.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri

İnce film kaplama yöntemleri günümüzde görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve düşük dirençli kaplama yapma ihtiyacı farklı kaplama yöntemlerinin gelişmesine yol açmıştır (Sorar, 2008). İnce film kaplama yöntemleri; fiziksel kaplama yöntemleri ve kimyasal kaplama yöntemleri olarak iki ana gruba ayrılır. Bu iki ana gruba ait yöntemlerden birkaçı aşağıda verilmiştir.

### **Fiziksel kaplama yöntemleri**

- Buharlaştırma,
  - Vakum içinde buharlaştırma
  - Reaktif buharlaştırma
  - Kimyasal buhar biriktirme (CVD)
- Sıçratma kimyasal kaplama yöntemleri
  - İyon demeti saçtırma
  - Glow deşarj

### **Kimyasal kaplama yöntemleri**

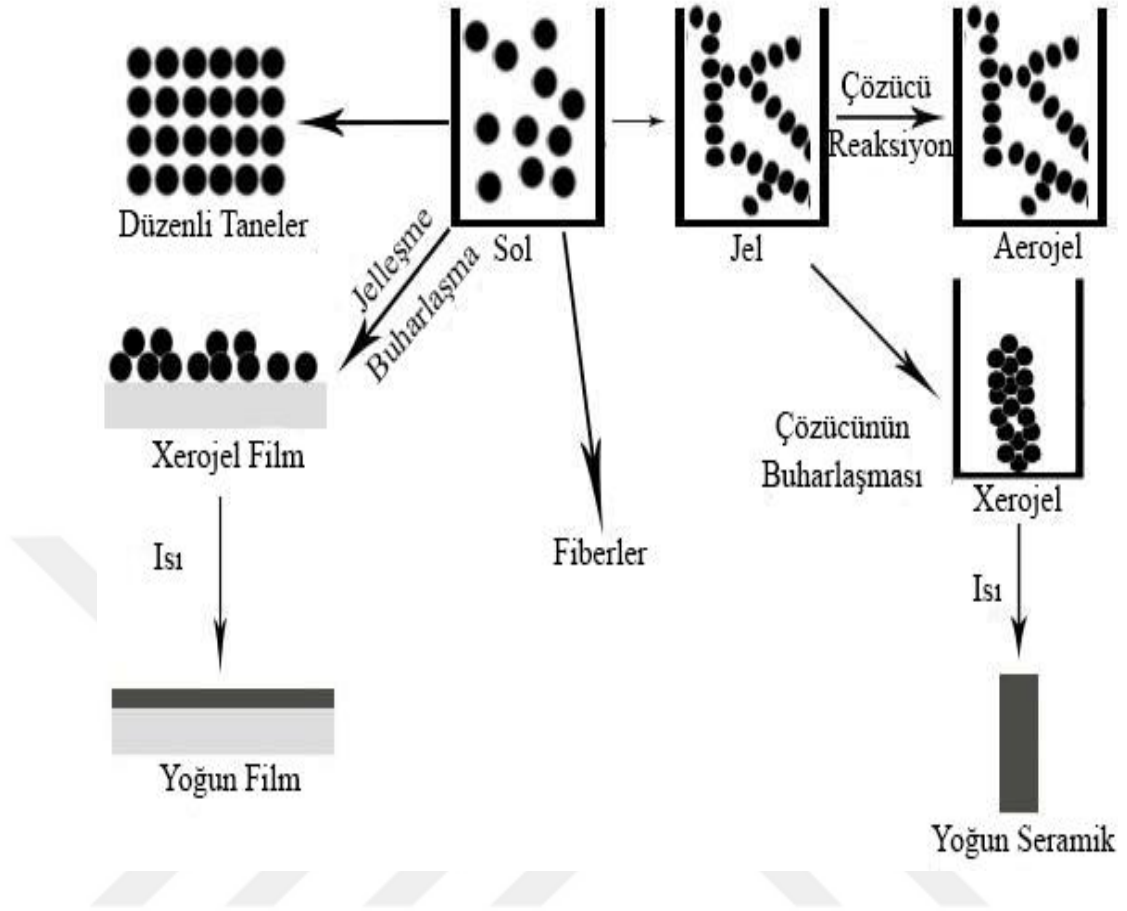
- Anadizasyon
- Sol-jel yöntemi
  - Daldırılarak kaplama
  - Spin kaplama
  - Damlatılarak kaplama
- Elektro kaplama
- Termoforez yöntemi
- Elektroforez yöntemi
- Püskürtme ile kaplama yöntemi
- Kimyasal banyo yöntemi

Fiziksel yöntemler; vakum ortamında başlangıç malzemelerin buharlaştırılması temeline dayandığından pahalı ve karmaşık ekipmanlar gerektirir. Kimyasal yöntemlerde elektrik akımı, kimyasal reaksiyonlar ve termal etki ile gerçekleştirilen kaplama teknikleri olduğundan nispeten daha ucuz ve ekonomik cihazlarla kaplama işlemi gerçekleştirilir. Kimyasal yöntemlerle kaplama işlemi başlangıç kaplama malzemesinin kimyasal reaksiyonlara sokulması sonucu kimyasal formülünün değiştirilmesi ile hedeflenen kaplama malzemesinin oluşturulması esasına dayanır (Aksoy, 2017).

### 1.3. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel (Sol-gel: Solution, gelation) yöntemi 1846 yılında Ebelmen tarafından hazırlanan çözeltilerde tesadüfen keşfedilmiştir. Bu karışım o dönemlerdeki fizikçilerin ilgisini çekmesi de 1939 yılında SiO<sub>2</sub> ile film hazırlayan Geffcken sol-jelin gelişmesinde önemli bir adımdır. 1953'ten sonra sol-jel yönteminin kullanımı daha da yaygınlaşmıştır (Klein 1988; Efendiler, 2006).

Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesinde bir sol ve bu sol ile ince film kaplama sürecinde bir jel oluşturduğundan buna sol-jel yöntemi denilmiştir. Sol-jel kavramını daha ayrıntılı bir şekilde tanımlamak gerekirse; sol (solution), katı malzemelerin sıvı içerisinde koloidal bir şekilde askıda kalmalarına denir. Sol içindeki moleküller Van Der Waals kuvveti ile elektriksiz itme kuvvetlerinin etkisi altındadır. Bu kuvvetler yerçekimi kuvvetinden büyük olduğu için solün içindeki malzemeler çökelme oluşturmaz. Solun içindeki bu moleküller genişleyerek makroskobik boyuta ulaşırsa buna jelleşme (gelation) adı verilir (Brinker ve Scherer, 1990; Balaban, 2006). Şekil 1.1.' de sol-jelin oluşum şeması gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Sol-jel üretim şeması (Sarıgül, 2015)

Uygulanabilirlik açısından diğer yöntemlere göre daha elverişli olan sol-jelin avantajları şu şekilde sıralanabilir (Brinker ve Scherer, 1990; Kaya, 2006):

- Homojen olarak filmlerin hazırlanabilmesi
- Filmlerin saf olarak kaplanabilmesi
- Filmlerin gözenekli yapıda oluşturabilmesi ve bu gözeneklerin büyüklük, sayı ve benzeri özelliklerinin kontrol edilmesine olanak sağlaması
- Filmlerin oda sıcaklığında hazırlanabilmesi
- Basit cihazlarla filmlerin hazırlanabilmesi
- Çeşitli başlangıç maddeleriyle solün hazırlanabilmesi
- Diğer yöntemlere göre enerji tüketimi açısından tasarruflu olması
- Geniş yüzey alanına sahip ve her türlü geometrik yapıya sahip taşıyıcılarla filmlerin hazırlanabilmesi

- Kullanılan başlangıç malzemelerinin zararsız olması halinde yöntemin de zararsız oluşu
- Yeni malzemelerin üretilmesi ve geliştirilmesinde kullanışlı bir yöntem olması
- Hava kirliliğine az sebebiyet vermesi
- Üretim şartlarını değiştirerek her kalınlıkta film hazırlanabilmesi
- Filmlerin hazırlanması esnasında kaplama işleminin her aşamasının kontrol edilebilmesi ve değiştirilebilmesi.

Diğer yöntemlere göre sol-jel yönteminin dezavantajları (Brinker ve Scherer, 1990; Ghodsi, 1999; Zayim, 2002, Şam, 2007; Pehlivan, 2007; Bardakçı, 2007);

- Film kaplaması için hazırlanacak çözeltinin başlangıç malzemelerinin pahalı olması
- Filmler hazırlandıktan sonra filmlerde karbon çökeltisinin oluşabilmesi
- Filmlerde hidroksil kalması
- Kaplama esnasında istenmeyen küçük gözeneklerin kalması
- Kaplama esnasında kullanılan çözelti kaybı yaşanması
- Sağlığa zarar verebilecek olan organik bileşiklerin film yüzeyinde kalması
- Kaplama esnasında jelleşen çözeltinin viskozitesinin değişmesi
- Film için hazırlanan çözelti yapısının kısa sürede değişip bozulabilmesi şeklinde sıralanabilir.

Sol-jel yönteminin ilk ticari uygulaması filmlerle kaplamalar olmuştur (Sorar, 2008). Sol-jel yöntemi ile çatlaksız filmlerin hazırlanabilmesi ve diğer yöntemlerle kaplanamayan farklı şekil ve boyut özelliklerine sahip taşıyıcıların bu yöntemle kullanılabilmesi mümkün olmuştur. Sol-jel yöntemi sensör, membran, elektronik koruyucu vb. birçok yeni sektör ve aygıt ortaya çıkarmıştır (Brinker ve Scherer, 1990; Ghodsi,1999).

Sol-jel yöntemi ile film ve kaplamalar birçok kullanım alanına sahiptir (Brinker ve Scherer, 1990; Ghodsi,1999; Gün, 2002). Bunlardan yaygın olanları aşağıda listelenmiştir.

1. Optik film ve kaplama olarak
  - Renkli
  - Yansıtmayan

- Optik hafıza
  - Optoelektronik alanda
2. Koruyucu film ve kaplama olarak
    - Çizilmez ve yıpranmayan kaplamalar
    - Pürüzsüz yüzey oluşturma
    - Elektronik film
    - Korozyona karşı dirençli film
    - Oksidasyon önleyici
    - Su itici film
    - Antistatik film (Toz tutmaz yüzeyler)
  3. Elektronik film ve kaplamalar
    - İletken, ferroelektrik, dielektrik filmler
    - Süper iletkenler
    - Foto anodlar
    - Süper kapasitörler
    - Sensörler
  4. Farklı amaçlar için kullanılan kaplamalar

### **1.3.1. Sol-jel Yönteminde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri**

#### **1.3.1.1 Metal alkoksitler**

Metal alkoksitlerin genel formülü  $M(OR)_n$  şeklinde olup burada M taşıyıcıya kaplanacak metali, O oksijeni, R herhangi alkil elementini, n ise metalin elektron yük durumunu gösterir. Metal alkoksitler OR grubuna sahip olmalarından dolayı kolaylıkla reaksiyona sebep olmaktadır (Özbey, 2004).

Metal alkoksitler, su ile hemen tepkimeye girerler ve sol-jel yönteminde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Metallerde kimyasal reaksiyonlarla alkoksitler meydana getirebilir (Çelebican, 2009). Metal alkoksitlerin kaplamalarda kullanılmasının yaygın olmasında üç önemli etmen vardır (Kaya, 2006). Bu etmenler;

1. Alkol vb. organik çözücülerde iyi çözünmeleri

2. Safsızlıklarından ve destilasyonlarından kolaylıkla arındırılabilen uçucu moleköl olmaları

3. Isıtma ve hidroliz işlemleri ile oksitlenebilmeleri şeklinde sıralanabilir.

### **1.3.1.2 Alkoller**

Alkoller, bir alkilin ya da farklı bir molekölün OH grubuna bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir. Genel moleköl yapıları  $C_nH_{2n+1}OH$  şeklindedir. Alkoller çözücü olarak sol-jel yönteminde metal oksitlerle tepkimeye girmeleri için kullanılırlar.

### **1.3.1.3 Katalizörler**

Hiçbir tepkimeye girmeyen fakat tepkimenin hızını artıran maddeler katalizör olarak adlandırılır. Sol-jel yönteminde asit ve bazlar yaygın bir şekilde katalizör olarak kullanılır (Özbey, 2004).

### **1.3.2. Sol-jel Film Kaplama Yöntemleri**

Sol-jel yöntemi düşük sıcaklıklarda gerçekleştiriliyor olmasından dolayı sıcaklığa dayanıklı olmayan taşıyıcılar üzerinde kaplama yapılmasına olanak sağlar (Sakka, 1996). Ayrıca, sol-jel yöntemi metal, seramik, plastik ve cam gibi çeşitli taşıyıcıların üzerine film hazırlanması için uygun bir yöntemdir (Şam, 2007).

Sol-jel yöntemi farklı kaplama metotlarını içinde barındırır. Bunların bazıları; püskürtme yöntemi, akıtma yöntemi, baskılama yöntemi, kapiler yöntemi, daldırarak kaplama yöntemi (dip coating) ve döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi olarak sıralanabilir (Menning, 2000). Sol-jel yöntemlerinden daldırarak kaplama yöntemi ile döndürerek kaplama yöntemi saydam homojen filmler oluşturmak için yaygın olarak kullanılan uygun yöntemlerdir (Dislich, 1984).

### **1.3.3. Daldırarak Kaplama Yöntemi**

Daldırarak kaplama yöntemi; kontrol edilebilir basınç ve sıcaklık altında, taşıyıcının sabit hız ile solün içine daldırılıp aynı hız ile solden çıkarılmasını baz alan bir yöntemdir (Taşkın, 2006; Şam, 2007).

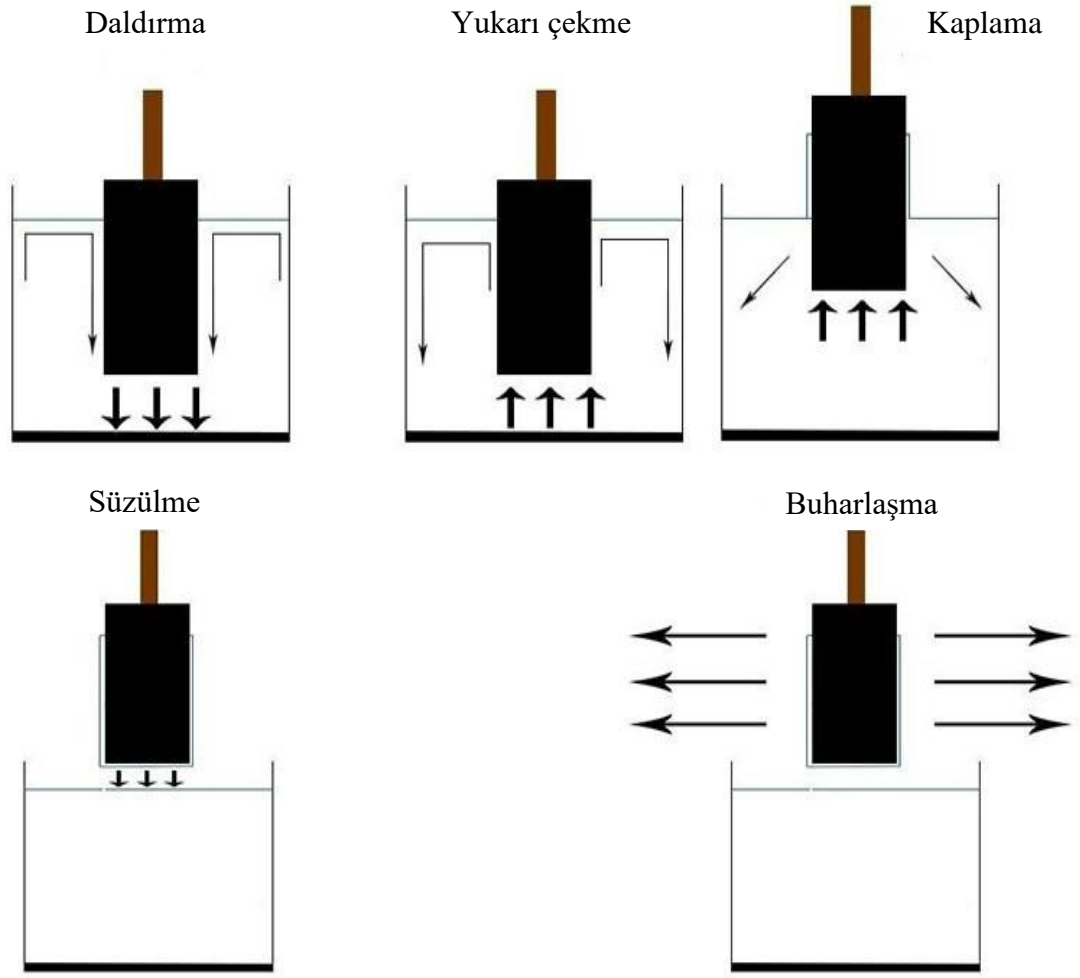
Daldırarak kaplama yöntemi, Şekil 1.2.' de görüldüğü gibi daldırma, çıkarma, süzülme (eğer çözücü alkol ise bu adıma gerek yoktur), kaplama, buharlaştırma olmak üzere 5 aşamalı bir yöntemdir (Tıǧlı, 2000; Taşkın, 2006).

Daldırarak kaplama yöntemi temel olarak, taşıyıcının sabit bir hızla sole daldırılmasıyla başlar. Sole daldırılan taşıyıcı akışkanlar mekaniği gereği solü film oluşma bölgesinden dışa doğru iter ve bir sınır bölge oluşturur. Taşıyıcının tamamı sole batırıldıktan sonra aynı sabit hızla yukarıya kaldırır ve kaplama işlemi de bu esnada gerçekleşir. Süzülme aşamasında taşıyıcının sole batırılırken oluşturduğu sınır tabaka, iç ve dış bölge olmak üzere iki bölgeye ayrılır. İç bölge taşıyıcıyla beraber yukarı hareket eder, dış bölge taşıyıcıya zıt yönde hareket eder bu sayede solün bir kısmı solün konulduğu kaba geri akar. İç ve dış bölgenin bu zıt hareketi ile oluşan ana akıntının hızı ve şiddeti filmin kalınlığını etkileyen unsurdur.

Ana akıntının büyüklüğüne dolayısıyla filmin kalınlığına etki eden ve oluşturan kuvvetler; yerçekimi kuvveti, sıvının yüzey gerilimi, viskozite nedeniyle taşıyıcı üzerinde oluşan yukarı doğru itme kuvveti, sınır bölgesinin eylemsizlik kuvveti ve ayrılma-birleşmede oluşan basınç kuvveti şeklindedir (Kaya, 2002; Taşkın, 2006). Bu unsurların birinin değişmesi film kalınlığını değiştirmeye yeterli olur.

Sol-jel daldırarak kaplama yöntemi çoğu sol-jel yöntemleri gibi her türlü geometrik şekle ve büyüklüğe sahip taşıyıcıların kaplanabilmesi, kaplama kalınlığının değiştirilebilmesi, çok katlı filmlerin hazırlanabilmesi, basit deney düzeneğine sahip olması ile çevresel koşullardan oluşan kirliliğin en az olması gibi önemli avantajlara sahiptir (Thomas, 1994).

Sol-jel daldırarak kaplama yönteminin dezavantajları; geniş boyutlarda olan taşıyıcıların kaplanabilmesi için bol miktarda sol gerekmesi ve taşıyıcının sadece bir yüzeyi kaplanmak istendiği takdirde taşıyıcının diğer yüzeyine maskeleyemeye ihtiyaç duyulmasıdır.



Şekil 1.2. Sol-jel daldırarak kaplama yöntemi işlem basamakları (Bardakçı, 2007)

#### 1.3.4. Döndürerek Kaplama Yöntemi

Mikro-elektronik uygulamalarda yaygın şekilde kullanılan bir yöntem olan döndürerek kaplama yöntemi ile nanometreden mikrometre mertebesinde kalınlıklara sahip ince filmler hazırlamak mümkündür (Şam, 2007). Döndürerek kaplama yöntemi 5 aşamadan oluşur ve Şekil 1.3.'te aşamaları temsil edilmiştir. Bu aşamalar, (1) solü taşıyıcıya damlatma, (2) döndürme başlangıcı, (3) taşıyıcıyı döndürme, (4) döndürme sonu, (5) inceltme (buharlaşma)' dir.

Döndürerek kaplama yönteminde ilk adım taşıyıcının dönme eksenine sol damlatılmasıdır. Taşıyıcı, kaplama alanına dik olan dönme eksenini etrafında döndürülür (Şekil 1.3.). Taşıyıcı döndükçe üzerindeki fazla sol merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcının üzerinden dışa doğru atılır. Kalan solün miktarı azaldıkça akışkanlığı da

azalarak merkezkaç kuvvetine karşı bir direnç oluşturur (Thomas, 1994). Bu direnç nedeni ile film incelidikçe taşıyıcının üzerinden atılan sol miktarı azalır. İdeal bir sistemde filmin kalınlığı döndürme hızınının karekökü ile ters orantılı olduğu kabul edilir. (Eşitlik 1.1) (Demirtaş, 2012).

$$\text{kalınlık} \propto \left[\frac{1}{\text{hız}}\right]^{1/2} \quad (1.1)$$

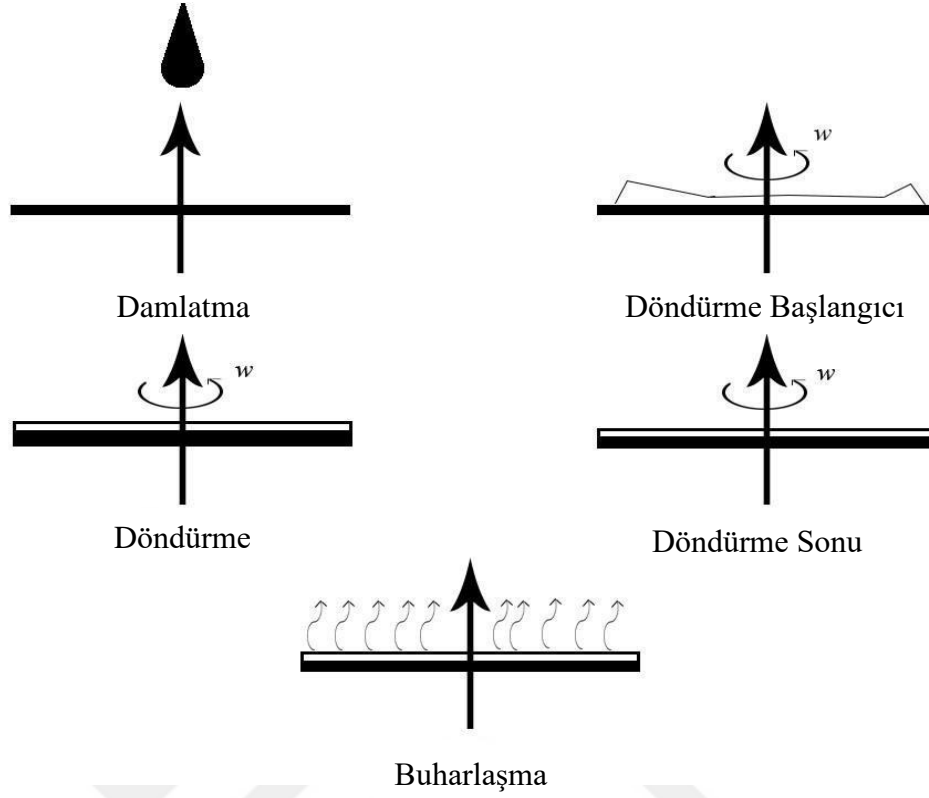
Genellikle bu yöntemde ince bir film elde edilmek isteniyorsa yüksek hız, kalın bir film elde edilmek isteniyorsa düşük hız kullanılır.

Döndürerek kaplama yönteminin birçok avantajı bulunmaktadır. Bu avantajların bazıları şunlardır (Ghodsı, 1999; Şam, 2007);

- Büyük taşıyıcılar ve küçük miktarlarda sol ile istenilen kalınlıkta film elde edilebilir.
- Çok katmanlı film hazırlamak bu yöntem ile kolaydır.
- Yaygın şekilde kullanıldığından çeşitli ticari cihazlar ve bunlara erişim kolaylığı vardır.
- Hızlı bir yöntemdir ve kısa sürede birçok film hazırlanabilir (Bazı solların özellikleri nedeni ile çok katmanlı film hazırlanırken katlar arası işlemler için uzun zaman gerekebilir).

Döndürerek kaplama yönteminin bazı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar şunlardır (Ghodsı, 1999; Şam, 2007);

- Birçok geometrik yapıya sahip taşıyıcılar kaplanabilse de (kare, dikdörtgen gibi) gerçekte sadece dairesel taşıyıcılar için uygun bir yöntemdir
- Az solüsyon gerektirmesine rağmen artan solü tekrar kullanmak mümkün olmamaktadır.
- Çok uçucu çözücüler hemen buharlaştığından homojen film elde etmek zor olabilmektedir.
- Yüksek kaynama noktalarına sahip çözücülerle hazırlanan sollarde istenilen kalınlıkta film elde etmeyi zorlaştırmaktadır.



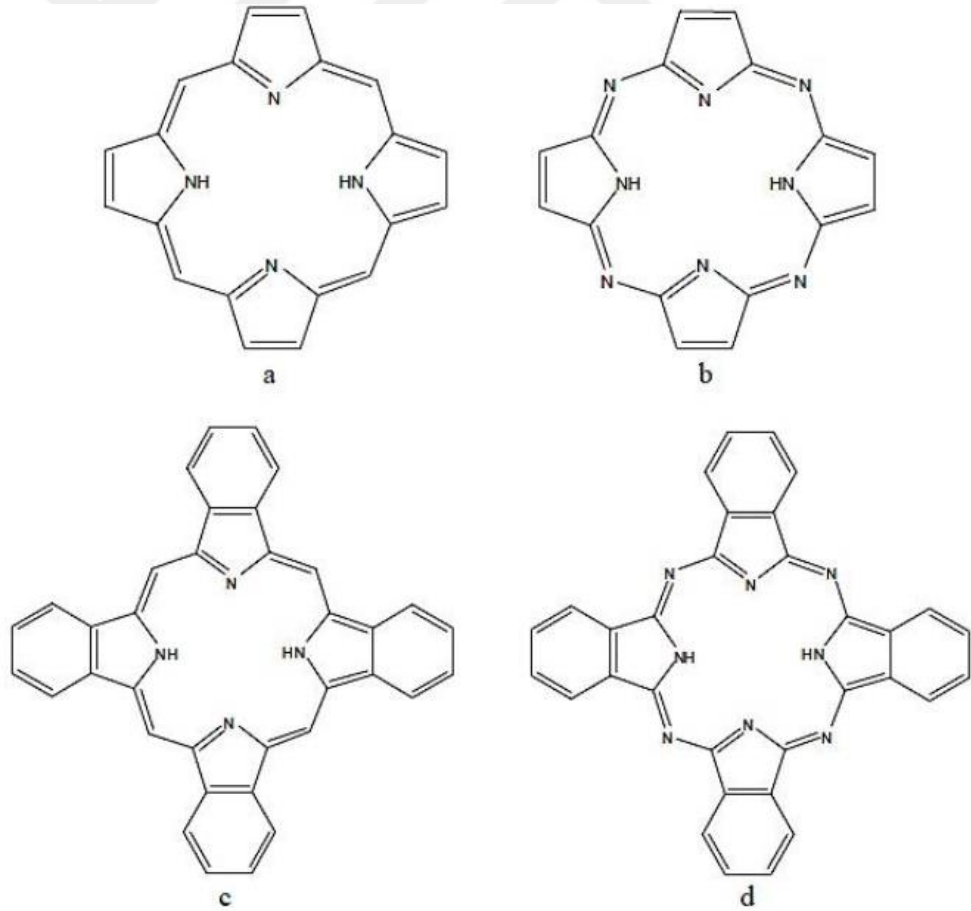
Şekil 1.3. Döndürerek kaplama yöntemi işlem basamakları (Sarıgül, 2015)

#### 1.4. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler (Pc), Lodra 1907' de Gas Company şirketinde çalışan Tcherniac ve Braun adlı iki araştırmacı tarafından asetik anhidritten ve ftalimid, *o*-siyanobenzamid sentezi esnasında reaksiyonun yüksek sıcaklıkta ısıtılması sırasında yan ürün olarak tesadüfen üretilmiştir. Substitüe olmamış bu demir Pc' nin yapısal özellikleri uzun yıllar sonra Robertson ve Linstead tarafından XRD yöntemi kullanılarak incelenmiştir (Özçşemeci, 2010; Robertson ve Woodward, 1937). Diesbach ve Von Der Weid 1927' de benzer şekilde *o*-dibromobenzen ve CuCN' in piridinle 200 °C' de ısıtılmasıyla mavi renkli bir yan ürünü %23 verimlilikle elde etmiş ancak yapısı hakkında bilgi elde edememişlerdir (Diesbach ve Weid, 1927). Bu yan ürünün keşfinden yaklaşık 3 yıl sonra ve onu takip eden yıllarda Londra Üniversitesinde Linstead ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarla Pc' lerin yapısını ilk defa bütünüyle ortaya çıkarmışlardır. Aynı çalışma gurubu 1930 ve 1940 yılları arasında Pc' ler ve çeşitli MPc komplekslerini sentezlemiş; çeşitli sentez metotları geliştirmişlerdir. Pc ismi de bu çalışma gurubunda yer alan Profesör Reginald P. Linstead tarafından ilk kez makro halka olan ftalosiyanimin molekül ailesini belirtmek için kullanılmıştır (Mitra ve Hartman, 2021). Pc adı

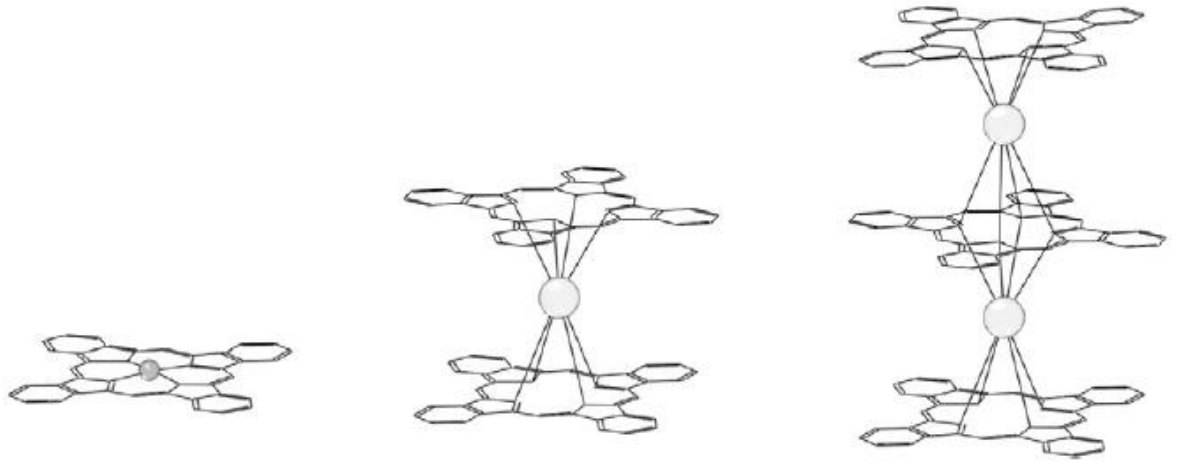
Yunancada nafta (mineral yağı) ve koyu mavi anlamına gelen siyanin kelimelerin birleşmesiyle oluşmuştur (Işık, 2019).

Rezonans özelliği gösteren Pc' ler yapısal olarak porfirinlere benzer olmalarına karşın B<sub>12</sub> vitamini, hemoglobin ve klorofil A' dan farklı olarak tamamen sentetik olup doğada bulunmamaktadır. Pc ana iskeletinde 16 hidrojen atomu çekirdeklerinde metal yoksa 2 adet daha hidrojen atomu bulunduran ve 8 azot atomu içeren 18- $\pi$  elektron sistemine sahiptir. Pc' nin kapalı formülü C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub> şeklindedir. Yapılarında bulunan metal iyonu veya metal yokluğunda iki proton bağlanmasıyla Pc' nin nötrallığı sağlanır (Bayir ve ark., 1997). Ayrıca, Pc'lerin porfirinlerden farklı olarak 4 mezo birimi ile mezo konumunda bulunan 4 azot atomu vardır. Porfirinlerdeki metil grupları aza köprüleri ile konum değiştirmişlerdir (Şekil 1.4.). Pc molekül ailesi ayrıca tetrapirel türevleri olan porfirinleri ve porfirazinleri de bulundurur. Pc' lerin çekirdek boşluğunun iç çapı 1,35 Å ve molekül kalınlığı ise yaklaşık olarak 3,4 Å' dur (Lavallee, 1982).



Şekil 1.4. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyenin (Ersoy, 2017)





Şekil 1.6. a) Tek katlı b) çift katlı ( $Pc_2M$ ) ve üç katlı ( $Pc_3M_2$ ) komplekslerin yapısı  
(Lodi Rizzini ve ark., 2014)

Pc' ler fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahiptirler. Pc' ler ısı, ışık ve kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında kalan kimyasal maddelere karşı dayanıklıdır. Pc' ler bozunmadan 400-500 °C' ye kadar dayanabilmektedirler. Pc' ler periferik pozisyonlara çeşitli sübstantların bağlanmasıyla çeşitli özelliklere sahip olurlar. Pc' ler bu özellikleri nedeniyle yoğun olarak araştırma konusu olmuşlardır.

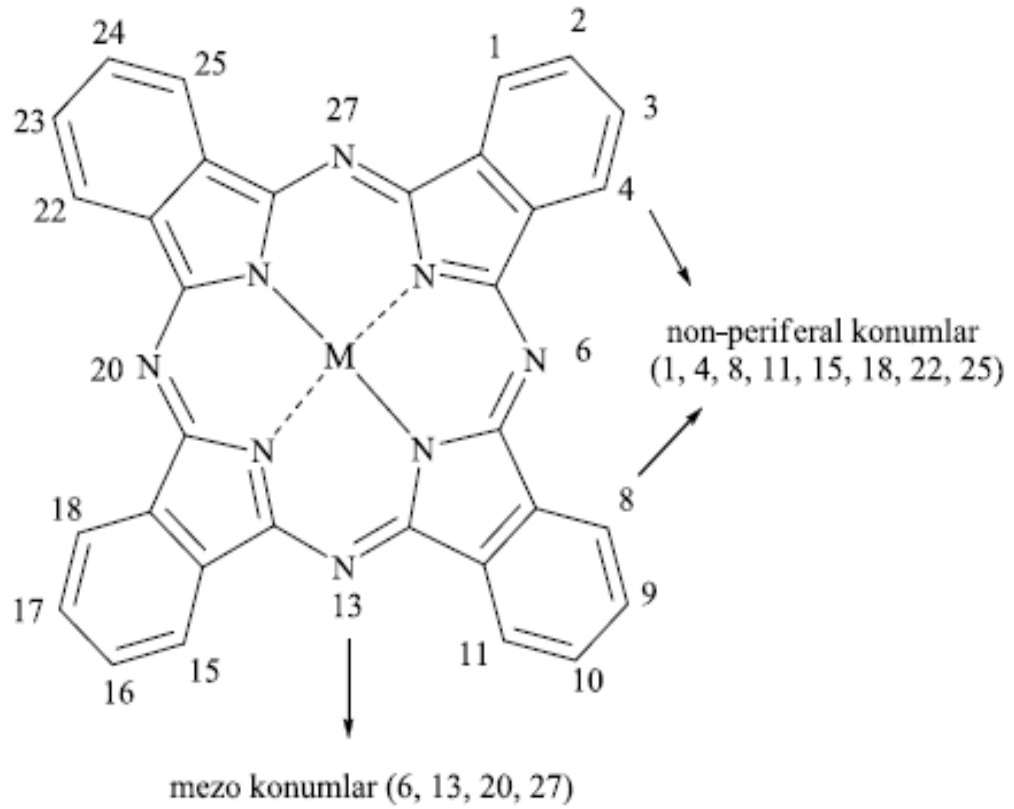
Mavi ve yeşil tonları şeklinde üretilebilen Pc' ler pigment olarak plastik, alüminyum ve elyaf vb. malzemelerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Thomas, 1990). Pc' lerin nanoteknoloji alanına uygulamaları optik malzeme olarak, moleküler yarıiletken olarak, fotovoltajik hücrelerde, yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, elektrokromik madde, gaz sensörü ve fotodinamik terapide foto algılayıcı vb. şeklindedir (Özçeşmeci, 2010).

#### 1.4.1. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

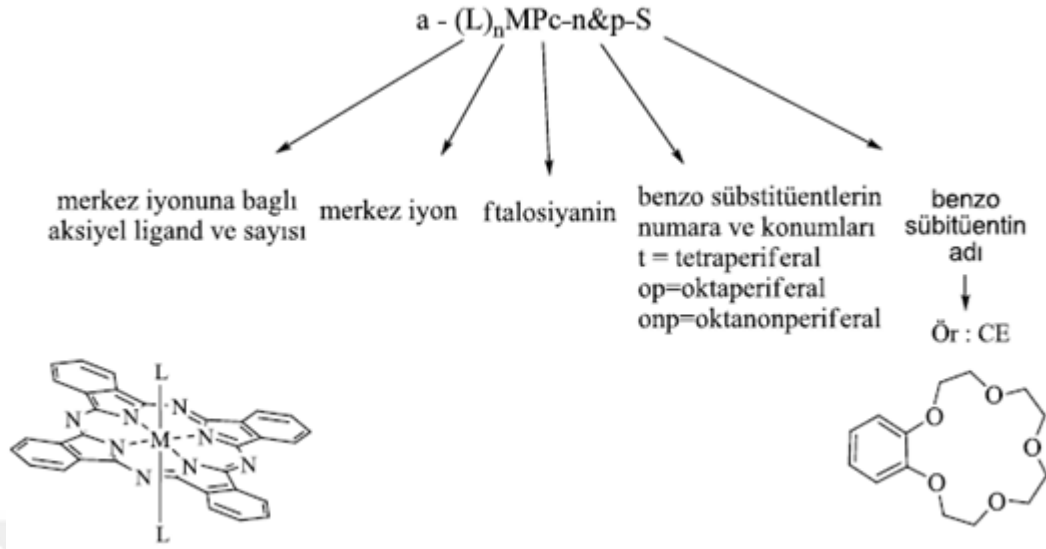
Pc' ler çekirdeğinde metal içermezse "serbest baz ftalosiyanin", "di-hidrojen ftalosiyanin" ( $H_2Pc$ ) veya en basit şekilde "ftalosiyanin" (Pc) olarak adlandırılabilirler. Molekül merkezinde metal içeren Pc' ler de MPC olarak adlandırılır. Burada "M" mevcut katyonu belirtmek için kullanılır. Pc' nin çekirdeğinde demir (Fe) katyonu varsa FePc olarak adlandırılır. Şekil 1.7.' de Pc halka sisteminin numaralandırma şekli gösterilmektedir. Pc' nin halkası üzerinde periferik bölgede sübstitüsyon için 16 tane konum yer almaktadır (1-4, 8-9, 15-18, 22-25). Pc yapısı incelendiğinde; 1, 4, 8, 11, 15,

18, 22, 25 numaralardaki karbon atomları non-periferal “np” konumlardakiler  $\alpha$ -süstitüentler; 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralardaki karbon atomları periferal “p” konumlardakiler de  $\beta$ -süstitüentler olarak adlandırılır (Şekil 1.8.). np konumlara süstitüsyon bağlanması üzerine araştırmalar yapılmış ve bağlanmada en önemli sorunun gruplar arasındaki sterik engel olduğu görölmüştür. Bu çeşit problem p konumlarda ise gözlenmemektedir (Işık ve Bayrak, 2019).

Tetrasüstitüe Pc’ ler dört değişik izomer yapının ( $C_{4h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$  ve  $D_{2h}$ ) karışımını şeklinde bulunmaktadır. İzomerleri birbirinden kromotografik yöntemlerle çok fazla çaba göstererek birbirinden ayırmak mümkündür (Ozoemena ve ark., 2001).



Şekil 1.7. Pc yapısı ve Pc halka yapısının kabul edilen numaralandırılması (Özçeşmeci, 2010)

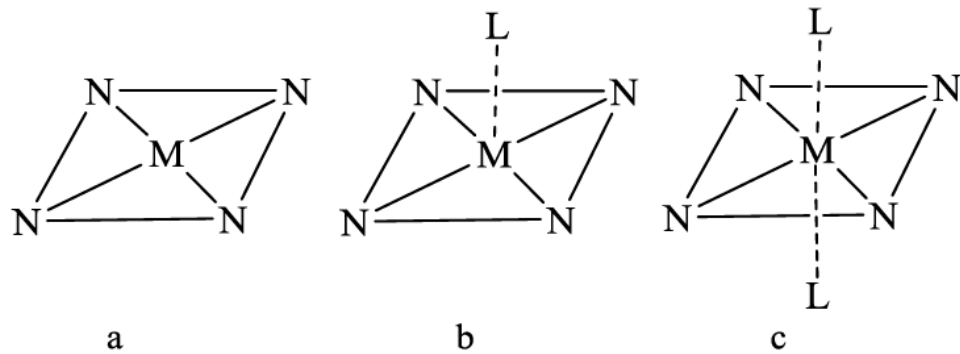


Şekil 1.8. Pc halka yapısının basit şekilde adlandırılma şeması (Özçeşmeci, 2010)

#### 1.4.2. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

Pc' ler çözünürlük, renk ve termodinamik kararlılıkları açısından  $\alpha$ -yapı ile  $\beta$ -yapı şeklinde iki çeşit kristal yapıya sahiptir. Pc' nin  $\beta$ -yapısı daha kararlı olup daha yaygın çalışılan şeklidir. Pc' in  $\alpha$ -yapısı ile  $\beta$ -yapısı XRD metodu kullanılarak ayırt edilebilirler (Robertson ve Woodward, 1937).

MPC yapısı  $D_{4h}$  simetrisine sahiptir. Çeşitli moleküllerin eksensel şekilde metale bağlanmasıyla Şekil 1.9.'daki gibi 3 farklı yapı oluşturabilir (Mooney ve ark., 1975; Templeton ve ark., 1971). Pc' ler 0,3 Å sapma ile düzlemsel kabul edilir. Pc molekülünün temel iskelet kalınlığı 3,4 Å'dur.



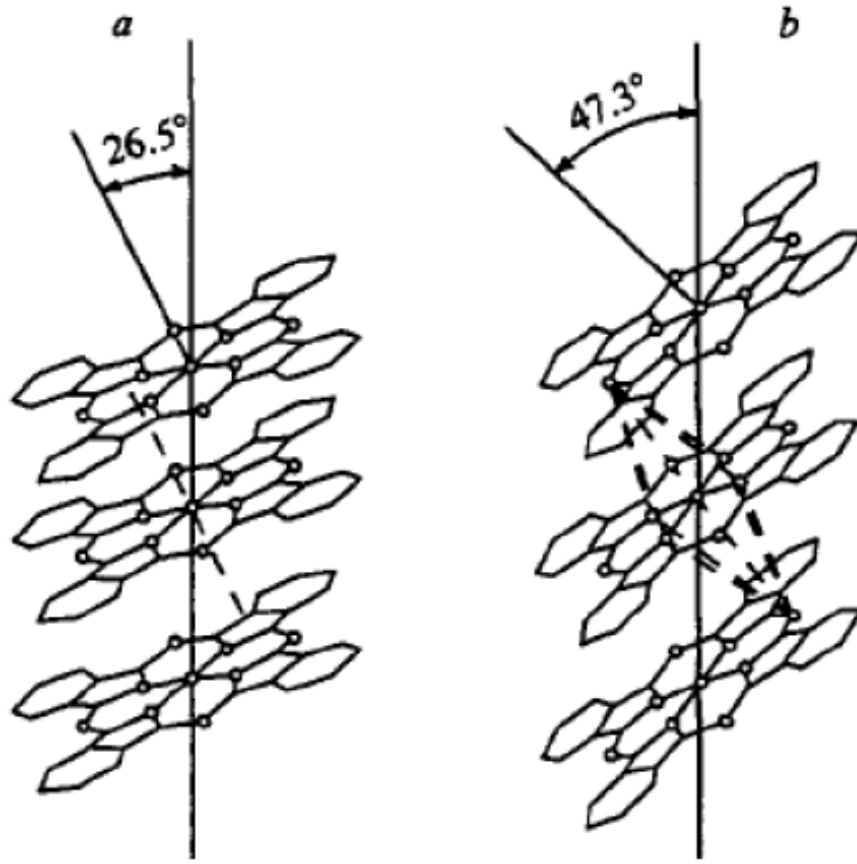
Şekil 1.9. Pc molekülünün (a) kare düzlemsel yapı (b) beş koordinasyonlu kare piramit yapı (c) altı koordinasyonlu oktahedral yapılar (Özçeşmeci, 2010)

Pc sentezi sırasında polar çözücü kullanılması Pc' nin  $\alpha$ -yapısını oluşturur. Daha kararlı olan Pc' nin  $\beta$ -yapı ise aromatik organik çözücülerin varlığında veya  $\alpha$ -yapının 200 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda tavlanması durumunda elde edilir (Şekil 1.10.).  $\beta$ -yapılı Pc' nin çekirdek oyuğunda yer alan metal atomu, iki komşu molekülün azotuyla bağlanarak oktahedral yapı oluşturur.  $\alpha$ -yapı ise Pc' lere  $\beta$ -yapıya göre daha sık bir şekilde üst üste istiflenmesiyle meydana gelir.

Daha önceden belirtildiği gibi Pc yapısının çekirdek oyuğuna iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. Pc'nin merkezinde yer alan bu iki protonun metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirebilir olması MPc oluşturur. MPc eldesinde metal iyonu şablon görevi gördüğünden sentez sırasında verimi arttırır. Bu sebepten dolayı MPc'lerin eldesi Pc' ye göre daha yüksek olmaktadır. Metal iyonun Pc kimyasal özellikleri üzerinde oldukça etkindir. Eğer metal iyonunun çapı Pc' nin merkezi boşluk çapına uygunsa Pc oldukça kararlı hale gelirken, metal iyonun çapı Pc' in merkezi boşluk çapından (1,35 Å) daha büyük veya daha küçük ise Pc' den kolaylıkla ayrılır.

Pc' lerin kimyasal özellikleri sahip olduğu metal atomuna göre değişiklik gösterir. MPc' ler kovalent veya elektrovalent özellik taşıyabilirler. Kovalent olan Pc' ler elektrovalent özellik taşıyanlara göre daha stabil olmaktadır. Kovalent Pc'ler vakumda 400-500 °C sıcaklık aralığında kimyasal yapıları değişmeden süblimleşirler. Metal ile Pc arasındaki bağın çok güçlü olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması kimyasal maddelere karşı dayanıklılık sağlar. Kovalent Pc' ler Nitrik Asit (HNO<sub>3</sub>) haricinde anorganik asitlerle muamele edildikleri takdirde yapılarında değişiklik gözlenmez. Elektrovalent Pc' ler merkezi oyuklarında çoğunlukla alkali veya toprak alkali metalleri içerirler. Bunlar organik çözücülerde iyi çözünürler. Seyreltilmiş anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal merkez oyuktan kopar ve metalsiz Pc oluşur. Lityum ftalosiyanın (LiPc) diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içerisinde çözünebilir ve diğer metal tuzları ile muamele edilmesi halinde tuzun katyonu ile Li yer değiştirerek yeni bir ftalosiyanın oluşur.

Bütün Pc'ler HNO<sub>3</sub> ve potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) gibi güçlü oksitleyici reaktiflerle yükseltgenerek ftalimine dönüşür (Denes, 1998; Gregory, 1991; Wöhrle, 1993).



Şekil 1.10.  $\alpha$ -yapılı ve  $\beta$ -yapılı Pc'lerin kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi (Özçesmeci, 2010)

#### 1.4.3. Ftalosiyanın Karakterizasyonu

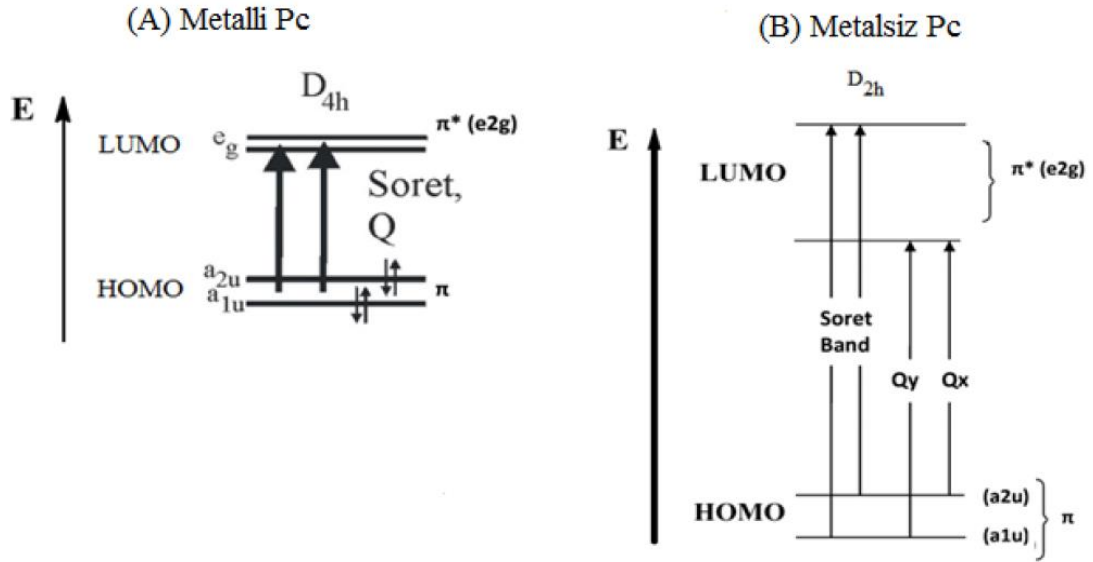
Pc'lerin karakterizasyonunda XRD yönteminin büyük bir önemi vardır. XRD analiz yöntemiyle Pc'lerin kristal fazları ve yönelimleri hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Ayrıca Pc'lerin karakterizasyonunda IR, NMR, UV-Vis analizleri de büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında kullanılan Pc'lere ait IR ve NMR analizleri (Özçesmeci, 2010) kaynağında ayrıntılı olarak incelendiğinden bu analiz sonuçlarına burada değinilmemiştir. Bu çalışmanın kapsamı doğrultusunda Pc'lerin genel UV-Vis davranışları hakkında bilgiye yer verilmiştir.

#### 1.4.4. Ftalosiyanın UV-Vis Spektrumları

Pc'lerin elektronik ve kimyasal özelliklerini molekül yapısının sahip olduğu 18- $\pi$  elektron sistemi belirlemektedir. Pc'ler UV-Vis spektrumlarında 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında genellikle daha düşük şiddette B (SORET) bandı olarak adlandırılan bölgede karakteristik pikler vermeleriyle bilinir (Denes, 1998). Q bandındaki kuvvetli pik vermesi temel halden (HOMO) uyarılmış hal (LUMO) enerjisi seviyeleri arasındaki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişiyle oluşur. B (SORET) bandındaki düşük pik seviyesi ise  $a_{2u}$  veya  $b_{2u}$  orbitali ile  $e_g$  orbitali arasındaki geçişlerden ortaya çıkar (Şekil 1.11.). UV-Vis spektrumlarında gözlenen diğer pikler ise Metal-Ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden veya dimerik komplekslerin  $\pi$  sistemleri arasındaki etkileşimlerden dolayı ortaya çıkabilir (Huang ve ark., 1982).

Pc'lerin rengini çoğunlukla Q-bandının özellikleri belirler. Pc halka yapısının yükseltgenme veya indirgenme tepkimeleri sonucuyla farklı ürünler ortaya çıkabilir. Yeni olan bu yükseltgenme veya indirgenme ürünlerinin UV-Vis özellikleri oluşan ürünün karakterize edilmesinde kullanılabilir.

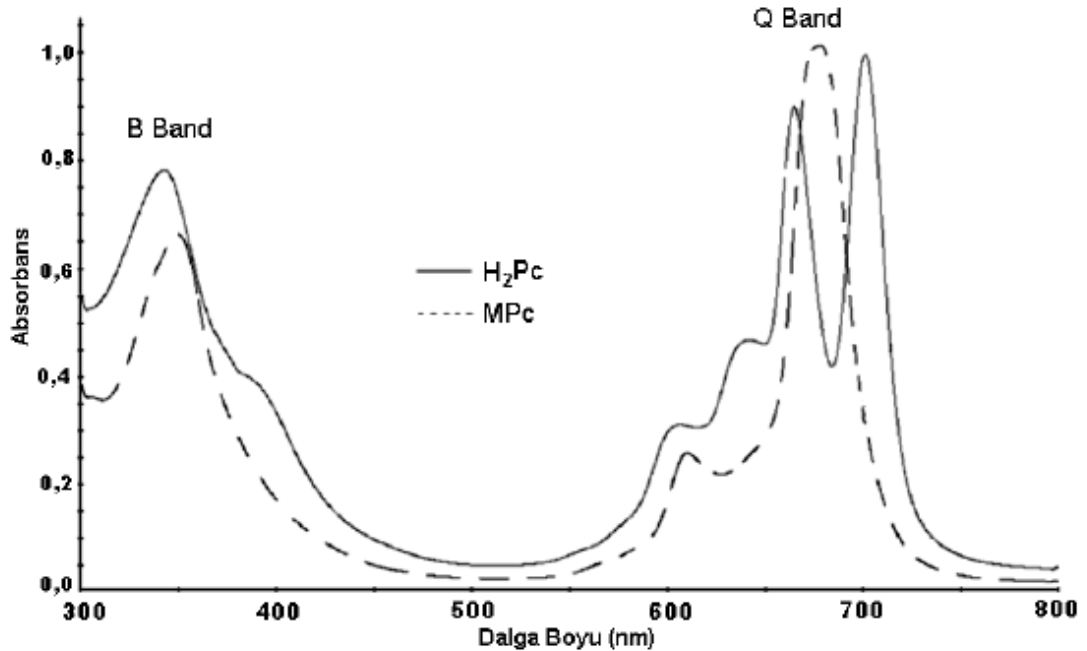


Şekil 1.11. Pc'lerin enerji geçişleri (Orman, 2017)

Pc'nin simetrik yapısı Q-bandının özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür.  $D_{4h}$  simetrisine sahip MPC'lerde Q-bandında tek bir soğurma piki görülürken,

indirgenmiş  $D_{2h}$  moleküler simetri yapıya sahip Pc' lerde Q-bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye bölünür (Ortí ve ark., 1990; Özçeşmeci, 2010) (Şekil 1.12.).

Q-bandının konumu ve kuvveti yeni Pc türevlerinin özelleşmiş kullanım alanları açısından oldukça önemli bir yer arz eder. Merkezi oyukta yer alan metal atomu, bulunduğu çözücü, konjugasyonu, agregasyon, molekülün simetrisi, Pc makro halkasına bağlı gruplar (eksenel, p ve np grupları) Pc'nin UV-Vis özelliklerini değiştiren başlıca etmenlerdir. Yüksek konsantrasyonlarda hazırlanan Pc veya daha polar çözücüler kullanılarak hazırlanan Pc' lerde agregasyon arttığından dolayı Q-bandının solunda bir omuz oluşur dolayısıyla Q-bandındaki kuvvetli pikte bir azalma görülür (Özçeşmeci ve ark., 2007). Benzer biçimde Pc'nin geometrisi de Q-bandının kuvvetini değiştirebilir. Dört koordinasyona sahip sistemlerde agregasyon sıklıkla görülür, fakat agregasyon sterik engelden dolayı 6 koordinasyonlu sistemlerde görülmez. Pc yapısına p ve eksenel olarak grupların eklenmesi ise, moleküller arasındaki mesafeyi artırdığı gibi solvasyon oluşumunu kolaylaştırarak agregasyonu azaltır. Ayrıca yapıya bu grupların ilavesi Q-bandının yerini değiştirebilen özelliklere sahip olabilir. np konumdaki elektron verme eğilimindeki gruplar Q-bandında kırmızıya kaymaya yol açar (Yanık ve ark., 2009).



Şekil 1.12. MPc ve H<sub>2</sub>Pc'lerin genel absorpsiyon verileri (Özçeşmeci, 2010).

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kaliwoh ve arkadaşları (2000) sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen TiO<sub>2</sub> filmlerinin film hazırlamada kullanılan döndürme hızının fiziksel özelliklere etkisini araştırmışlardır. Üretilen filmlerin kalınlıklarının 10–200 nm arasında olduğunu ve kalınlığın döndürme hızı ile kontrol edilebileceğini bildirmişlerdir. Filmlerin kırılma indisinin 2.4 olduğunu ve görünür bölgedeki geçirgenlik değerlerinin de ortalama %85–95 aralığında olduğunu tespit etmişlerdir.

Attia ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle farklı kimyasal ve fiziksel koşullarda TiO<sub>2</sub> filmlerini hazırlamışlardır. Daha sonra çeşitli sıcaklıklarda filmleri tavlamışlardır. Tavlama işleminin filmlerin kalınlıkları ve optik özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Film kalınlıklarının 56–129 nm aralığında değiştiğini ve döndürme hızının artışı ile film kalınlıklarının eksponansiyel olarak azaldığını bildirmişlerdir. Kırılma indisinin, döndürme hızının artması ile azaldığını, tavlama sıcaklığının artması ile de arttığını belirtmişlerdir.

Efendiler (2006) sol-jel daldırarak kaplama yöntemiyle çeşitli özelliklere sahip TiO<sub>2</sub> ince filmler hazırlamış ve bu filmlerin fotokatalitik bakterisidal (bakterilerin gelişimi üzerine) etkisini incelemiştir. Araştırmalarını *Staphylococcus aureus* adlı bakteriyi kullanarak yapmıştır. Elde ettiği sonuçlar doğrultusunda TiO<sub>2</sub> ince filmlerin güçlü bakterisidal etkiye sahip olduğunu gözlemlemiştir.

Akkaya Arıer ve Tepehan (2011) sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle TiO<sub>2</sub> filmler hazırlamışlardır. Filmleri hazırlarken kullandıkları başlangıç çözeltilerinin pH değerlerini asetik asit kullanarak 4 olarak sabitlemişlerdir. Filmlerin sıcaklıkla fiziksel özelliklerinin değişimini görebilmek için bu filmleri 450, 500 ve 550 °C’ de tavlamışlardır. Filmlerin tavlama sıcaklığı ile kristal boyutlarının arttığını, bu sonucun da sıcaklığa bağlı olarak artan kristalizasyon hızından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Filmlerin (211) yöneliminde olduğunu rapor etmişlerdir.

Elfanaouive ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada sol-jel spin kaplama yöntemi ile 1-3-5 katmanlı TiO<sub>2</sub> filmler hazırlamışlardır. Hazırladıkları filmlere 400 °C’ de tavlama işlemi uygulamışlardır. Üretilen filmlerin yapısal, yüzey ve optik özelliklerini XRD, SEM ve UV-Vis spektrometresi ile incelemişlerdir. XRD analizlerinde filmlerin anataz fazında olduğu, ancak katman sayısı arttıkça kristalleşmede rutil fazın da etkisini gösterdiğini belirtmişlerdir. Tek katlı filmlerin

yüzeyinin homojen olduğunu ve 3,7 eV' luk doğrudan geçişli yasak enerji aralığına sahip olduklarını belirlemişlerdir. Sonuç olarak TiO<sub>2</sub> filmlerinin yapısal özellikleri üzerine katman sayısının önemli bir faktör olduğunu saptamışlardır.

Sorar ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada titanyum hedef kullanarak daha önceden ITO kaplanmış cam taşıyıcıya DC magnetron saçtırma metodu ile saf TiO<sub>2</sub> film hazırlamışlardır. Kaplama işlemi esnasında farklı gaz basınçları ve O<sub>2</sub>/Ar gaz oranları uygulamışlardır. Kapladıkları filmlerin anataz yapıda olduğunu belirtmişlerdir. Filmlerin elektrokromik özelliklerini araştırmış ve renklenme etkinliğinin yaklaşık 25 cm<sup>2</sup>/C olduğunu tespit etmişlerdir.

Hosseini ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada sol-jel döndürerek kaplama yöntemi kullanarak hazırladıkları nano gözenekli TiO<sub>2</sub> ince filmleri araştırmışlardır. Filmleri cam ve ITO kaplanmış cam taşıyıcılar üzerinde hazırlamışlardır. Filmleri çeşitli fiziksel koşullarda tek katman olarak üretmişlerdir ve azot ortamında 450 °C' de tavlama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri filmlerden cam taşıyıcı üzerine hazırlanan filmlerin amorf olduğunu, ITO taşıyıcılar üzerine kaplanan filmlerin anataz yapıda olduğunu rapor etmişlerdir.

Pourteimoor ve Azim-Araghi tarafından yapılan çalışmada (2014) kurşun ftalosiyanın (PbPc)/TiO<sub>2</sub> nanokompozit ince filmler cam taşıyıcılar üzerine buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilmişlerdir. UV-Vis spektrofotometresi kullanarak filmlerin optik özelliklerini incelemişlerdir. Nanokompozit PdPc/TiO<sub>2</sub> ile PdPc filmlerin geçirgenlik grafiklerinde 614 nm ve 740 nm' de yüksek soğurma gösteren iki pik belirlemişlerdir. Filmlerin morfolojik analizlerinde homojen kümelenmeler olduğunu saptamışlardır.

Bsiri ve ark. yaptıkları çalışmada (2016) farklı atom yüzdelerinde saf ve krom katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerin (%0,5, %1,3 ve %2,9) sol-jel spin kaplama ile ITO/cam taşıyıcılar üzerine kaplamışlardır. Filmlerin SEM analizlerinden filmlerin homojen kaplandığını bulmuşlardır. Krom katkı oranlarının artmasıyla kristal yapının anataz yapıdan anataz-rutil yapıya kaydığını belirtmişlerdir. Ayrıca filmlerin yasak enerji aralığının krom katkısının artmasıyla 3,25 eV' tan 2,80 eV' a azaldığını ve bu azalışın kristal yapının değişmesiyle ilişkili olduğunu bulmuşlardır.

Bao ve arkadaşları tarafından (2018) yapılan çalışmada TiO<sub>2</sub> filmlerinin fotokatalitik aktivitesini incelemek için sol-jel spin kaplama yöntemi ile taşıyıcılar

üzerine filmleri kaplamışlardır. Hazırladıkları filmlere 500, 850 ve 1000 °C' lik sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulamışlardır. TiO<sub>2</sub> filmlerin XRD analizlerinin incelenmesi sonucunda 500 °C' de anataz, 850 °C' de anataz-rutil ve 1000 °C' de rutil fazlarının oluştuğunu belirlemişlerdir. Karışık fazlı TiO<sub>2</sub> filmlerinin diğer filmlere oranla daha yüksek fotokatalitik aktivite özelliğe sahip olduklarını ve lityum pillerinin performanslarını arttırdıklarını rapor etmişlerdir.

Boglea ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan çalışmada sol-jel yöntemi kullanarak alüminyum taşıyıcılar üzerine TiO<sub>2</sub> filmlerini kaplamışlardır. Kaplama işlemi sonrasında TiO<sub>2</sub> kristal yapının oluşabilmesi için 350 °C' de 2 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Optik ve yapısal özelliklerinin detaylı incelenmesi sonucunda TiO<sub>2</sub> filmlerinin anataz yapıda oluştuğunu, polikristal bir yapıya sahip oldukları ve yasak enerji aralığı değerinin 3,36 eV olduğunu belirtmişlerdir. Ulaşılan sonuçlara göre bu filmlerin gelecekte optik sensörler ile optik anahtarlama cihazları için faydalı olacağını rapor etmişlerdir.

Timoumi ve ark. tarafından yapılan çalışma (2020) grafit oksit ve TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin cam taşıyıcılar üzerinde döndürülüp kaplanarak sentezlenmesi ile yapılmıştır. Oda sıcaklığından 300, 400 ve 500 °C' ye kadar değişen sıcaklıklarda tavlama filmleri XRD, AFM ve UV-Vis ile incelemişlerdir. Film yapısı tavlama sıcaklığının artması ile amorf kristale dönüşmüştür. Anataz yapıdaki TiO<sub>2</sub> filmlerin 500 °C' den daha yüksek tavlama sıcaklığında, yüzey pürüzlülüğü ve tane büyüklükleri artmıştır. Film geçirgenliği görünür bölgede maksimum %80' e ulaşmış ve optik bant aralığı enerjisinin 3,00' den 3,71 eV' ye değiştiği belirtilmiştir. Bu nedenle bu filmlerin enerji üretimi için perovskit güneş pillerinde kullanılabilirliği belirtilmiştir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Titanyum Dioksit

Yarıiletken IV-VI grubu ikili bileşiklerden olan  $TiO_2$ , periyodik cetvelde IV. grup elementi olan titanyum ile VI. grup elementi olan oksijenin birleşmesiyle meydana gelir (Gökgöz, 2010). Titanyum, gümüşü renkli aşırı parlak bir elementtir. Erime noktası  $1850\text{ }^\circ\text{C}$ ' dir ve dünyada en yaygın bulunan elementler arasında 6. sırada yer alır.

Titanyumun en önemli yükseltgenme basamağı +4 olup bu iyon durumuyla yaptığı en önemli bileşik ise  $TiO_2$ ' dir (Gökgöz, 2010).  $TiO_2$ , kaplama malzemesi olarak önemli bir yere sahiptir. Ayrıca, pigment olarak boya sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

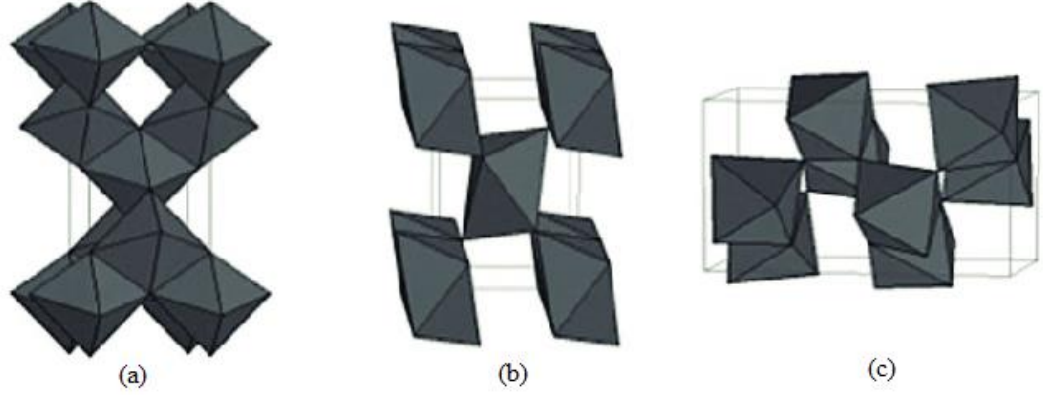
$TiO_2$  ince filmler üstün elektriksel, optik ve kimyasal özelliklere sahip olmalarından dolayı tıptan sanayiye kadar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Ting ve ark., 2001; Kajitvichyanukul ve ark., 2005). Erime noktası yüksek, büyük kırma indisine ve görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olduğundan dolayı optoelektronik ince film uygulamalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır (Bardakçı, 2007). Aynı zamanda  $TiO_2$ ' nin çeşitli formları kozmetik sektöründe de geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Kristal  $TiO_2$  dekoratif süs eşyası olarak da ilgi duyulan bir malzemedir. Kırma indisi ve parlaklığı elmasa göre yüksektir, fakat sertliği oldukça düşüktür ve kolayca çizilen bir malzemedir (Gökgöz, 2010).  $TiO_2$  kendi kendini temizleyen yüzeylerde, güneş pillerinde, gıda, ilaç sektöründe ve elektrokromik kaplamalarda geniş çapta kullanılır.  $TiO_2$ ' nin geniş çapta kullanım alanı bulmasını sağlayan en önemli özellikleri:

- Toksik olmaması
- Elektriksel olarak yarıiletken özellik göstermesi
- Yüksek kırma indisine sahip olması
- İnsan vücuduyla uyum sağlaması

şeklinde sıralanabilir.

$TiO_2$ ; anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıda ve amorf olmak üzere toplamda dört farklı şekilde bulunur (Rino ve ark., 1999; De Freitas ve ark., 2013)

(Şekil 3.1.).  $\text{TiO}_2$ 'in anataz, rutil ve amorf yapıları literatürde geniş çapta araştırılmaktadır (Hou ve ark., 2003).



Şekil 3.1.  $\text{TiO}_2$ 'in (a) anataz (b) rutil (c) brokit yapısı (De Freitas ve ark., 2013)

### 3.1.1.1 Anataz $\text{TiO}_2$ ' in Özellikleri

$\text{TiO}_2$  kristallerinin sahip olduğu üstün özellikleri arasında yer alan foto iletkenlik özelliği  $\text{TiO}_2$  anataz yapısında daha net gözlenir (Hu ve Yuan, 2005). Bundan dolayı araştırmalar genellikle anataz kristal yapısı üstünde yoğunlaşmıştır.

$\text{TiO}_2$  anataz kristalinin yapısını oluşturan örgü sabitleri  $a=3,78 \text{ \AA}$ ,  $c=9,52 \text{ \AA}$ ' dur (Mo, 1995).  $\text{TiO}_2$  yaklaşık olarak 3,2 eV doğrudan geçişli bant yapısına ve 2 – 2,5 gibi yüksek kırma indisine sahiptir (Karvinen ve ark., 2003). Anataz  $\text{TiO}_2$ ' in yapısı, 600 °C ve üzeri sıcaklıklarda rutile döner (El- Maghraby ve ark., 2008).

### 3.1.1.2 Rutil $\text{TiO}_2$ 'in Özellikleri

$\text{TiO}_2$ 'in kristal yapıları arasında kimyasal ve termal dengenin en iyi olduğu kristal yapı rutildir.  $\text{TiO}_2$ ' nin stabil kalması gereken sistemlerde rutil kristal yapı tercih edilir.

Rutil  $\text{TiO}_2$  kristalinin örgü sabitleri  $a=4.59 \text{ \AA}$ ,  $c= 2.96 \text{ \AA}$ ' dur (Mo, 1995).  $\text{TiO}_2$ ' nin rutil yapısı 3 eV doğrudan geçişli bant yapısına, 2,7 kırma indisi, vb. önemli optik özelliklere sahiptir (Fujishima ve ark., 1999).

### 3.1.1.3 Brokit TiO<sub>2</sub>'in Özellikleri

TiO<sub>2</sub>'in en düşük aktivasyon enerjisine sahip yapısı brokit yapısıdır. Brokit yapının örgü sabitleri a=9,18 Å, b=5,45 Å, c= 5,15 Å'dur (Mo, 1995). TiO<sub>2</sub>' in brokit yapısı 3,4-5,5 eV dolaylı geçiş bant aralığına ve 2-2,4 kırma indisine sahiptir (Arıer Akkaya ve Tepehan, 2011).

Çizelge 3.1. TiO<sub>2</sub> anataz ve rutil kristal yapılarının genel fiziksel özellikleri

Özellik	Anataz faz	Rutil faz
Molekül Ağırlığı (g/mol)	79.88	79.88
Ergime noktası (°C)	1825	1825
Kaynama Noktası (°C)	2500-3000	2500-3000
Işık Absorbsiyonu (nm)	<390	<415
Mohs sertliği	5,5	6,5-7,0
Kırılma İndisi	2,55	2,75
Dielektrik Katsayısı	31	114
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	3,79	4,13
Ti-O Bağ Uzunluğu (Å)	1,94(4)-1,97(2)	1,95(4)-1,98(2)
Örgü Sabitleri (Å)	a=3,784 c=9,515	a=4,593 c=2,958
Molekül/Birim Hücre	4	2
Hacim/Molekül	34,061	31,216
O-Ti-O Bağ Açısı	77,7;92,6	81,2; 90,0
E <sub>g</sub> (300 K) (eV)	3,20	3,02
Faz Geçiş Sıcaklığı	600	800

### 3.1.2. Ftalosiyanın Türevlerinin Hazırlanması

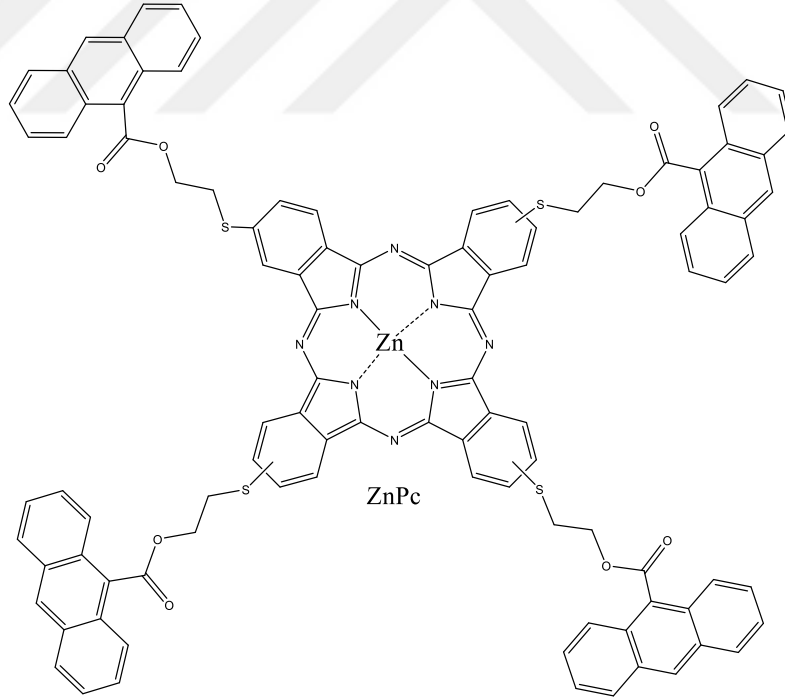
Bu çalışmada kullanılan Pc türevleri İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarları'nda sentezlenmiştir. Çalışmada çeşitli substitüent grubuna sahip Pc' lerin yanı sıra, farklı merkezi metal atomu içeren aynı substitüent grubuna sahip MPc' ler de kullanılmıştır. Pc' lerin TiO<sub>2</sub> ince filmlere katkılamaadan sonra ortaya çıkan optik özelliklerinin oldukça ilgi çekici olacağı düşünülmektedir.

#### 3.1.2.1 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia) Çinko (II) Ftalosiyanın

Bu tez çalışmasında 2,9,16,23-tetrakis(9-antrasenoksietiltia)çinko (II)ftalosiyanın (ZnPc(I)) kullanılmasının sebebi yan gruplarında yer alan antrasen gurubunun kimyasal

ve termal kararlılık göstermesinin ZnPc(I) katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerini olumlu şekilde etki sağlayacağını düşünüldüğünden tercih edilmiştir (del Valle ve ark., 2002). Ayrıca, kristal yapıya sahip bir katı olan antrasenin Erime Noktası (E.N.): 218 °C, Kaynama Noktası (K.N.): 355 °C' dir. Antrasen molekülü tek başına fotoiletkenlik, optoelektronik ve elektrokemilüminesans özellikleri nedeni ile endüstriyel kullanımı ve potansiyeli olan sistemler oluşturmaya yönelik birçok araştırma yapılmaktadır (Novak ve Lash, 1998; Tanaka ve ark., 2004). Antrasen ve türevleri hakkında her yıl binlerce çalışma yapılmaktadır.

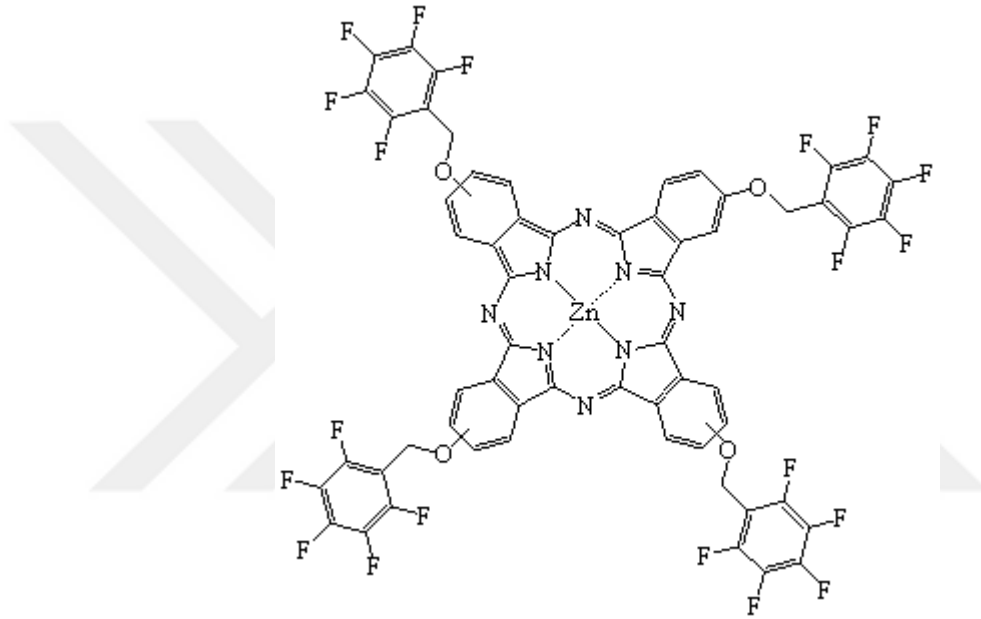
ZnPc(I)' un kimyasal formülü C<sub>100</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>Zn şeklindedir. ZnPc(I) molekülünün şeması Şekil 3.2.' de gösterilmektedir. ZnPc(I)' in kloroform, tetrahidrofur (THF), N,N-Dimetilformamid (DMF) ve dimetil sülfoksit (DMSO) da yüksek çözünürlük gösterdiği belirlenmiştir. ZnPc(I) ilgili önemli olan diğer parametrelere ve FT-IR, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR analiz sonuçları hakkında ayrıntılı bilgiye (Özçesmeci, 2009) kaynağında ulaşılabilir.



Şekil 3.2. 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)çinko (II) ftalosiyanın (Özçesmeci, 2009)

### 3.1.2.2 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi] çinko(II) ftalosiyenin

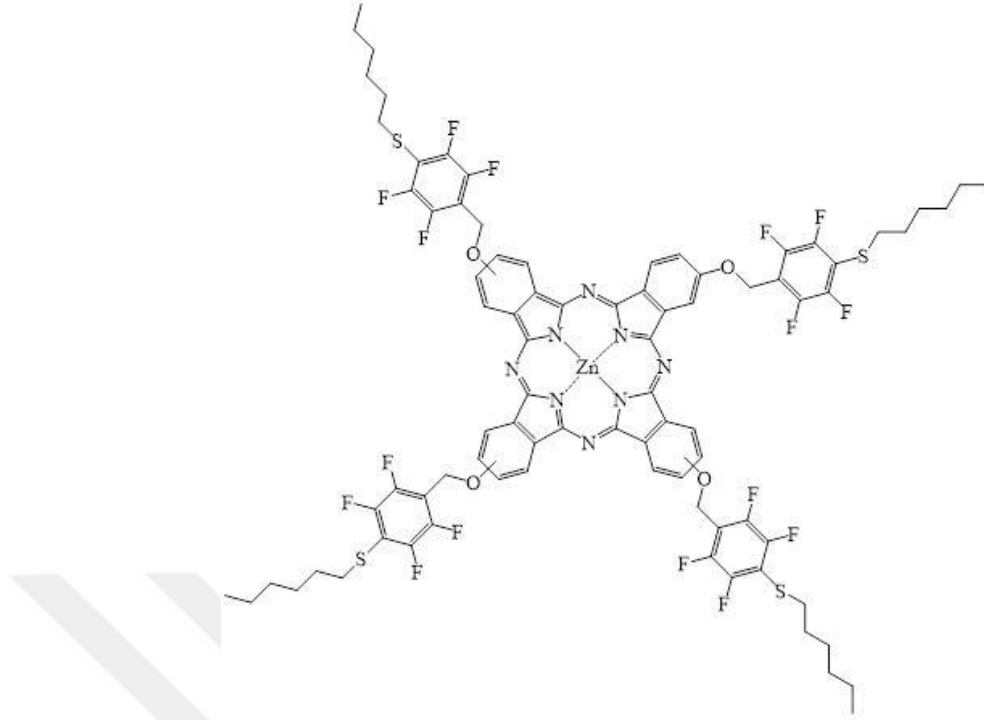
2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)çinko(II) ftalosiyenin (ZnPc(II)) molekülünün (Şekil 3.3.) kimyasal formülü  $C_{60}H_{20}F_{20}N_8O_4Zn$  şeklindedir ve E.N.> 200 °C' dir. İlgili önemli olan diğer parametreler ve FT-IR, FAB-MS, UV-Vis,  $^{19}F$  NMR ve  $^1H$ -NMR analiz sonuçları hakkında ayrıntılı bilgiye (Özçşemeci, 2010) kaynağından ulaşılabilir.



Şekil 3.3. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) çinko(II) ftalosiyenin

### 3.1.2.3 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)]çinko(II) Ftalosiyenin

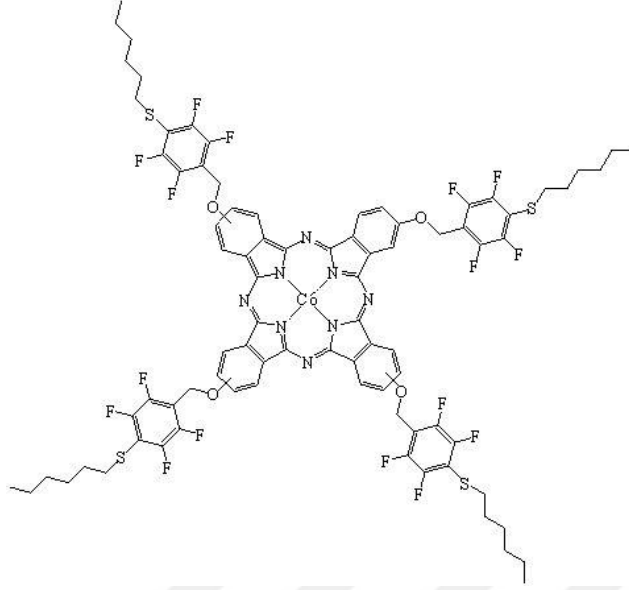
2,9/10,16/17,23/24-tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] çinko(II) ftalosiyenin (ZnPc(III)) molekülünün (Şekil 3.4.) kimyasal formülü  $C_{84}H_{72}F_{16}N_8O_4S_4Zn$  şeklindedir ve E.N>200 °C olduğunu rapor etmiştir. ZnPc(III) molekülünün şeması Şekil 3.4.' te gösterilmektedir. ZnPc(III) ilgili önemli olan diğer parametreler ve FT-IR, FAB-MS, UV-Vis,  $^{19}F$  NMR ve  $^1H$ -NMR analiz sonuçları hakkında ayrıntılı bilgiye (Özçşemeci, 2010 ) kaynağında ulaşılabilir.



Şekil 3.4. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] çinko(II) ftalosiyenin (Özçeşmeci, 2010)

#### 3.1.2.4 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] Kobalt(II) Ftalosiyenin

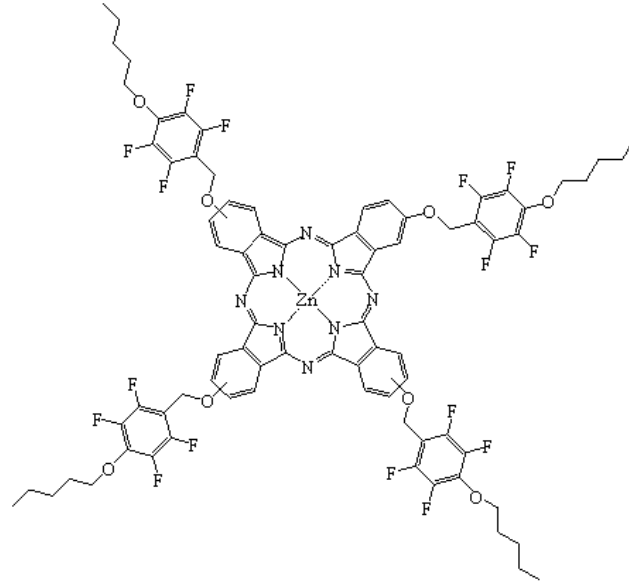
2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] kobalt(II) ftalosiyenin (CoPc(III)) molekülünün kimyasal formülü  $C_{84}H_{72}F_{16}N_8O_4S_4Co$  şeklindedir ve  $E.N > 200$  °C' dir. CoPc(III) molekülünün şeması Şekil 3.5.' te gösterilmektedir. CoPc(III) ilgili önemli olan diğer parametreler ve FT-IR, FAB-MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR analiz sonuçları hakkında ayrıntılı bilgiye (Özçeşmeci, 2010) kaynağında ulaşılabilir.



Şekil 3.5. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] kobalt(II) ftalosiyenin (Özçeşmeci, 2010)

### 3.1.2.5 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] Çinko(II) Ftalosiyenin

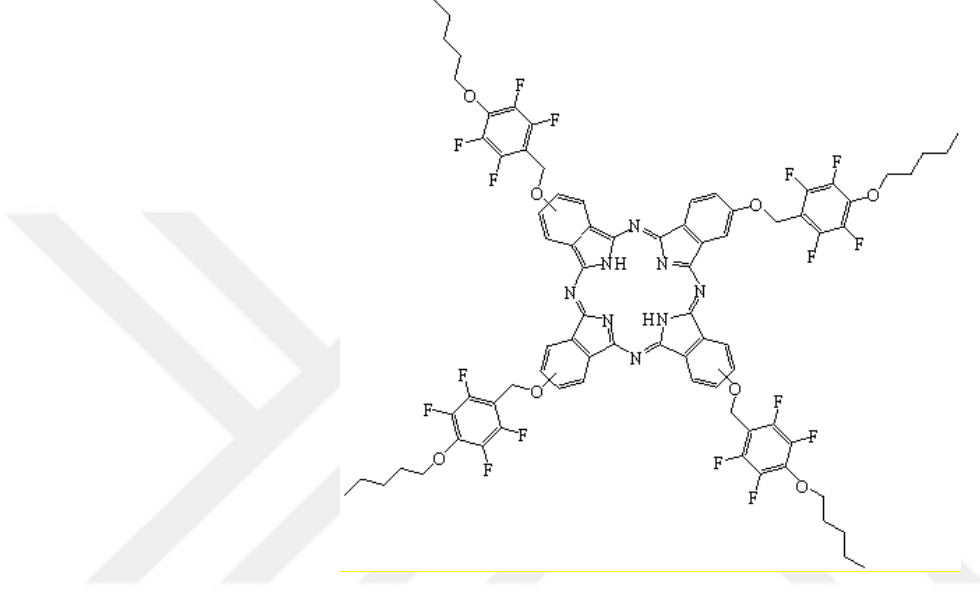
2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] çinko(II) ftalosiyenin (ZnPc(IV)) molekülünün (Şekil 3.6.) kimyasal formülü  $C_{80}H_{64}F_{16}N_8O_8Zn$  şeklindedir. ZnPc(IV)'le ilgili FT-IR, FAB-MS, UV-Vis ve  $^1H$ -NMR analiz sonuçları hakkında ayrıntılı bilgiye (Özçeşmeci, 2010) kaynağında ulaşılabilir.



Şekil 3.6. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] çinko(II) ftalosiyenin

### 3.1.2.6 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] Ftalosiyenin

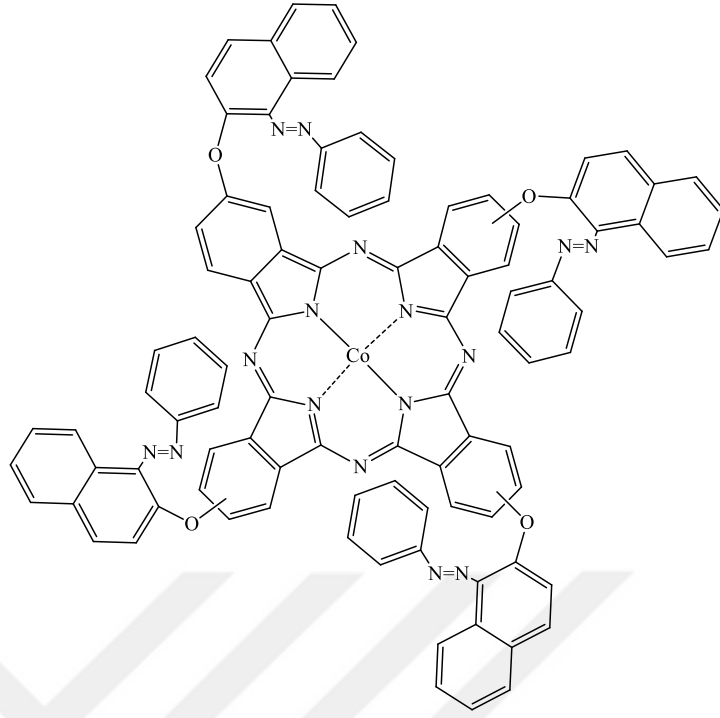
2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] ftalosiyenin ( $H_2Pc(IV)$ ) molekülünün kimyasal formülü  $C_{80}H_{66}F_{16}N_8O_8$  şeklindedir (Şekil 3.7.).  $H_2Pc(IV)$ ' le ilgili FT-IR, FAB-MS, UV-Vis ve  $^1H$ -NMR analiz sonuçları hakkında ayrıntılı bilgiye (Özçeşmeci, 2010) kaynağında ulaşılabilir.



Şekil 3.7. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] ftalosiyenin

### 3.1.2.7 Tetrakis({1-[(Z/E)-fenilazo]-2-naftil}oksi) Kobalt (II) Ftalosiyenin

Tetrakis({1-[(Z/E)-fenilazo]-2-naftil}oksi)kobalt ftalosiyenin ( $CoPc(V)$ ) molekülünün kimyasal formülü  $C_{96}H_{56}N_{16}O_4Co$  şeklindedir (Şekil 3.8.).  $CoPc(V)$ ' le ilgili FT-IR, FAB-MS, UV-Vis ve  $^1H$ -NMR analiz sonuçları hakkında ayrıntılı bilgiye (Özçeşmeci ve ark., 2016) kaynağında ulaşılabilir.



Şekil 3.8. Tetrakis({ 1-[(Z/E)-fenilazo]-2-naftil }oksi) kobalt (II) ftalosiyanın

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Kullanılan Cihazlar

Bu doktora tez çalışmasında kullanılan cihazlar ve bu cihazların kullanım amaçları Çizelge 3.2.' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar ve kullanım alanları

<b>Kullanılan Cihazın Genel Adı</b>	<b>Kullanım Amacı</b>
Döndürerek Kaplama Cihazı Uv-Vis Spektrofotometresi	Filmlerin hazırlanmasında Hazırlanan filmlerin optik özelliklerini incelemede
Ultrasonik Banyo Magnetik karıştırıcı	Taşıyıcıların temizlenmesinde Çözeltilerin karıştırılması ve ısıtılmasında
Tavlama Fırını XRD spektrometresi SEM	Filmlerin tavlansında Filmlerin yapısal karakterizasyonunda Filmlerin morfolojik özelliklerini incelemede
Hassas Terazı	Toz numunelerin tartılmasında

### 3.2.2. Yapısal Karakterizasyon

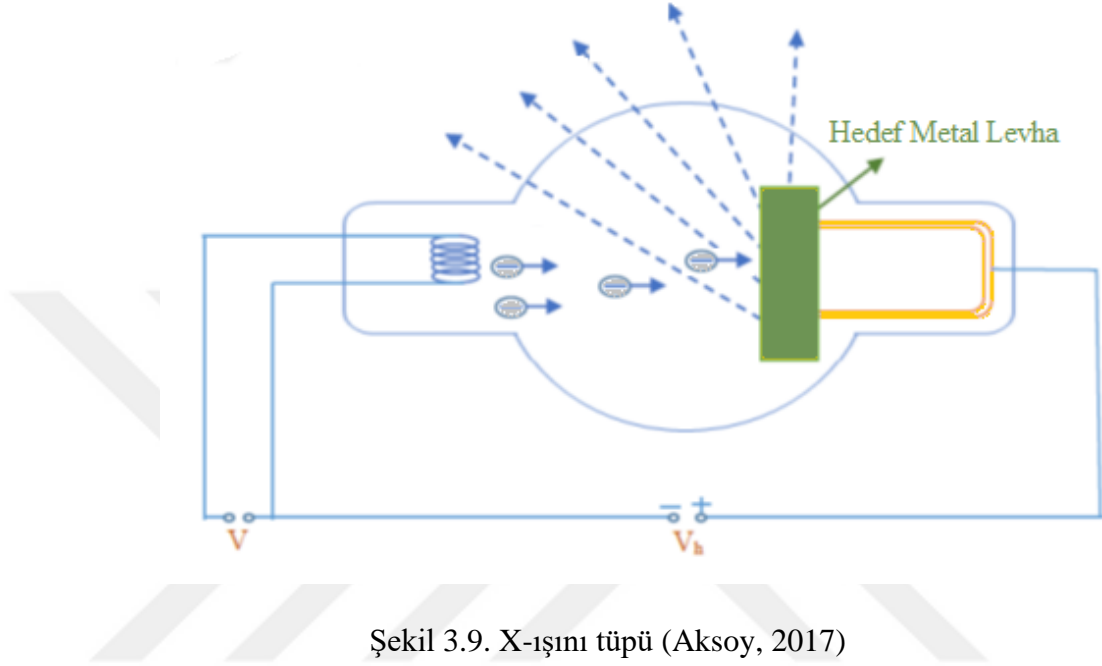
#### 3.2.2.1 XRD Spektrometresi

X-ışınları, dalgaboyları yaklaşık 1 Å mertebesinde olan yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının küçük dalga boylarında olması ve kristal haldeki malzemelerin atomları arası mesafe mertebesinde olmasından dolayı kristal katının yapısı hakkında bilgi sağlaması amacıyla kullanılmaktadır. Kristal katının yapısı hakkında bilgi edinmeyi sağlayan yöntem, X-ışını kırınım (XRD) yöntemi olarak bilinir. XRD yöntemi, kristal yapısına zarar vermediğinden tahribatsız muayene kategorisine girer ve az miktarda bulunan numunelerin analizlerinin de yapılmasına olanak tanır. Bu nedenlerden dolayı X-ışınları, yapısal karakterizasyon çalışmalarında yaygın şekilde kullanılırlar.

Bu doktora tez çalışmasında, hazırlanan filmlerin yapısal analizleri Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi MARGEM de yer alan Rigaku Smart Lab XRD marka cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz X-ışını tüpünde bakır hedef kullanmakta ve tüpteki ani sıcaklık değişimlerini denetleyen bir sisteme sahiptir. Karakterizasyon çalışmaları  $CuK\alpha$  ışını ( $\lambda=1,54059$  Å dalga boylu X-ışını),  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  tarama aralığında,  $1^\circ/\text{dakika}$  tarama hızında ve  $0.02^\circ$  lik adımlarla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çeşitli tip ve boyutlarda olabilen numunelerin XRD verileri elde edildikten sonra yapılan kalitatif analizlerde, cihaz kütüphanesinde yer alan kartlarla karşılaştırma yaparak numunenin sahip olduğu faz veya fazlar belirlenir. Örneğin, bir ince film numunesi için hesaplanan örgü sabiti değerleri veri kartındakilerle karşılaştırılması sonucunda arada bir fark tespit edilmesi malzemede bir deformasyon olduğunu belirtir. Bu fark atomların yer değiştirmelerinden kaynaklı dislokasyonlardan ve/veya amorf yapılı taşıyıcıların sebep olduğu gerilmelerden kaynaklı olabilmektedir (Vigil ve ark., 2000).

X-ışınları Şekil 3.9.' de gösterilen X-ışını (Röntgen) tüplerinde üretilir. Röntgen tüpü havası boşaltılmış cam tüp içerisindeki anot ve katot levhalarından oluşur. Röntgen tüpünün anot ve katodu arasına yüksek gerilim uygulanır. Bunun sonucunda termoiyonik olaylardan kaynaklı olarak katottan elektronlar kopar ve yüksek gerilimin etkisi ile anot-katot arasında hızlandırılarak hedef metal (anot) üzerine düşürülür. Bu esnada elektronlar enerjisini ve hızını kaybederek her doğrultuda X-ışını saçar. Hedef metale

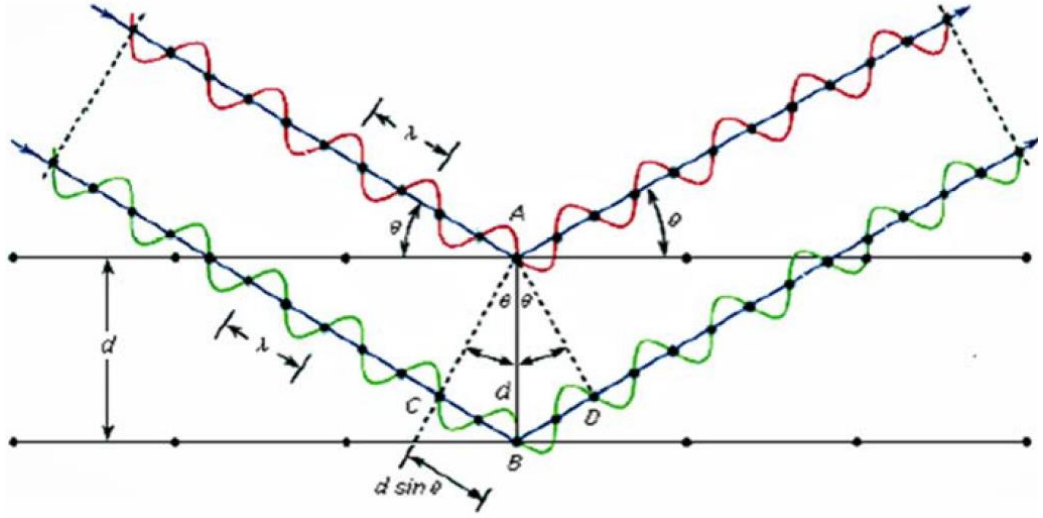
çarpan elektronların enerjilerinin çoğu ısıya dönüştüğünden sadece %1 kadarı X-ışını oluşturur. Bu nedenden dolayı çıkan yüksek ısıdan hedefin etkilenmesini önlemek adına soğutma işlemi uygulanır. Gerilim değerleri değiştirildiğinde farklı dalgaboylarına sahip X-ışınları elde edilebilir.



Şekil 3.9. X-ışını tüpü (Aksoy, 2017)

X-ışınları kristal yapılar üzerine gönderildiğinde, katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansıma yaparlar ve kristali oluşturan atomların meydana getirdiği paralel düzlemlerde saçılırlar. Kristal yapıdaki bu X-ışınlarının saçılmaları kırınım olarak isimlendirilir. Kırınımları keşfeden İngiliz fizikçi Sir William Henry Bragg ve oğlu Sir William Lawrence Bragg 1913 ve 1915 yılında yaptıkları çalışmalarından dolayı Nobel Fizik ödülünü almışlardır.

Şekil 3.10.' de gösterildiği gibi kristal düzlemine  $\theta$  açısı ile gelen X-ışınları ele alındığında, AC ve DB uzaklıkları kristal geometrisinden eşit olduğundan, düzlemdeki iki ardışık örgü noktalarından kırınıma uğrayan X-ışınları yapıcı bir girişim oluşturur. Saçılan dalga da gelen dalga gibi, düzlemde aynı  $\theta$  açısını yaptığı durumlarda yukarıda anlatılan durum meydana gelir. Yansıma olabilmesi için X-ışınlarının  $2\theta$  açısı kadar sapması gerekmektedir. Burada  $2\theta$ , gelen ve saçılan X-ışınının arasındaki açıdır.



Şekil 3.10. Bir düzlemdeki sıralı örgü noktalarından X-ışınlarının kırınımı (Koç, 2012)

Şekil 3.10.' de verilen bir düzlemde gerçekleşen saçılma bir kırınım piki elde etmek için yeterli olmadığından, kristali oluşturan ardışık düzlemlerden de aynı fazda saçılma olması gerekmektedir. Eğer, ardışık iki düzlemde gerçekleşen kırınımın yol farkı, dalga boyunun tam katlarında ise yapıcı girişim gerçekleşir ve bir kırınım piki elde edilir. Yani,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

olmalıdır. Bragg Yasası olarak isimlendirilen bu denklemde;  $d$ , düzlemler arasındaki mesafeyi,  $n$  yansımanın mertebesini ve  $\lambda$  kullanılan ışığın dalgaboyunu belirtmektedir (Cullity, 1978).

XRD kullanılarak bir kristalin ortalama kristal boyutu hesaplanabilmektedir. Bunun için Scherrer (Eşitlik 3.2) formülü olarak adlandırılan ifade kullanılmaktadır (Cullity, 1978)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3.2)$$

burada;  $D$  ortalama kristal boyutunu,  $\theta$  bragg açısını,  $\beta$  ilgili kristal yönü için radyan olarak yarı pik genişliğini (FWHM),  $\lambda$  kullanılan ışının dalga boyunu gösterir.

Kristal yapıyı oluşturan en küçük birim hücre olarak adlandırılır. Uzayda bu birim hücrenin periyodik olarak dizilmesi kristal yapıyı oluşturur. Ancak birim hücrenin

periyodikliği kusurlar ve/veya çıkıklar tarafından engellenmektedir. Kristalin sahip olduğu dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) malzemenin kristallenmesi hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar ve dislokasyon yoğunluğunun az olması malzemenin kristallenmesinin iyi olduğunu belirten özelliklerden biridir. Dislokasyon yoğunluğu Eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplanabilir (Klug, 1974) .

$$\delta = 1/D^2 \quad (3.3)$$

Ayrıca bu tez çalışmasında kristal kusurları tarafından oluşan gerilme ( $\epsilon$ ) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Eşitlik 3.4) (Stokes ve Wilson, 1944).

$$\epsilon = \beta/4\tan\theta \quad (3.4)$$

### 3.2.3. Morfolojik Analiz

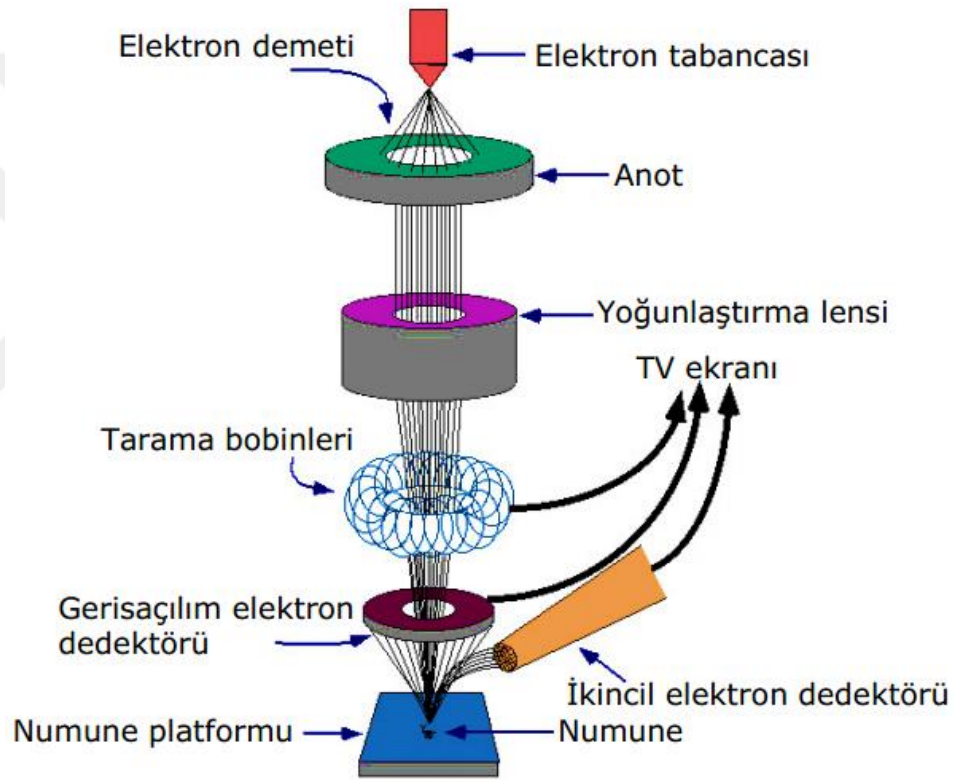
Teknolojinin ilerlemesiyle beraber yeni üretilen malzemelerin morfolojik analizlerini yapmak da oldukça önemli hale gelmiştir. Bir malzemenin ortalama kristal boyutu, gözenekli olup olmadığı, gözenekli bir yapıya sahipse bunun yoğunluğu, kristal geometrisi ve homojenliği gibi pek çok önemli özelliği taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) fizik ve tıp alanlarında ilk kullanımı 1950'lerde başlamıştır. SEM yüksek çözünürlüğe sahiptir ve çeşitli yapıdaki numuneleri inceleyebilmektedir. İç içe geçmiş yapılar veya çok küçük kristal yapıları incelemek için kullanışlı bir analiz yöntemidir. Bunun sebebi, SEM de standart mikroskopların aksine lensler değil elektromagnetler kullanır. Böylelikle büyütme işlemi kolaylıkla kullanıcı tarafından kontrol edilebilir hale gelmektedir. Bu sebeplerden dolayı neredeyse bütün nanoteknoloji, tıp konuları içeren araştırmalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır.

SEM analiz yönteminde görüntü oluşturmak için elektronlar kullanılmaktadır. SEM' de görüntü sağlayabilmek için, yüksek gerilim ile hızlandırılan elektronlar numunenin üzerine gönderilir ve bu elektron demetinin numune yüzeyine taratılması esnasında elektron ve numune atomları arasında çeşitli girişimler oluşur ve bu girişimler çeşitli sensörlerden ve sinyal güçlendiricilerinden geçtikten sonra bir katot ışınları

tüpünün ekranına aktarılmasıyla üretilir. Şekil 3.11.' da SEM' in ayrıntılı bir şematik gösterimine yer verilmiştir.

Bu tez çalışmasında elde edilen filmlerin morfolojik karakterizasyonları Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde yer alan yüksek çözünürlüklü SEM kullanılarak yapılmıştır. Filmlerin iletkenliğini ve alınacak görüntünün çözünürlüğünü artırmak için filmler analiz öncesi yine aynı merkezde yer alan kaplama cihazı ile Platin/Karbon kaplama yapılmıştır. SEM analizi hem filmlerin yüzeyi hem de filmlerin kalınlıkları hakkında bilgi alabilmek için kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görüntüsü (Aksoy, 2017)

#### 3.2.4. Optik Analiz

Hazırlanan ince filmlere ait optik ölçümler Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fizik Bölümünde yer alan Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis Spektrofotometresi kullanılarak 300-1100 nm aralığında, oda sıcaklığında ve adım sayısı 1 nm olacak şekilde yapılmıştır.

Bir filmin yasak enerji aralığı malzemenin ışığı soğurmasıyla alakalıdır. Filmlerin yasak enerji aralığı filmlerin soğurma grafikleri ve Tauc yasası olarak bilinen Eşitlik 3.5 yardımı ile hesaplanmıştır (Wood ve Tauc, 1972).

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m \quad (3.5)$$

Bu denklemde yer alan  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $hv$  foton enerjisi,  $E_g$  yasak enerji aralığıdır.  $m$  üstel bir sabittir ve doğrudan geçişli malzemeler için 1/2, dolaylı geçişli malzemeler için ise 2'dir. Kaynaklarda,  $TiO_2$ ' in doğrudan geçişli yarıiletken olduğu verilmektedir (Pourteimoor ve Azim-Araghi, 2014). Eşitlik 3.5' e göre  $(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}$  ifadesini sıfır yapan değer filmin yasak enerji aralığını vermektedir.

Filmlerin kalınlıkları geçirgenlik verileri kullanılarak PARAV programı ile hesaplanmıştır. PARAV yazılımı film kalınlığı, yasak enerji aralığı gibi hesaplamalarda kullanılan bir programdır (Ganjoo ve Golovchak, 2008).

### 3.2.5. Filmlerin Büyütülmesi

#### 3.2.5.1 Taşıyıcıların Seçimi

Taşıyıcı, filmin üzerine kaplandığı yani filmi “taşıyan” malzemedir. Kaplanacak film ve kullanılacak yöntemle göre değişik malzeme, tip ve boyutta yapılmış taşıyıcı kullanılabilir. Taşıyıcılar çok çeşitli olmalarına rağmen bazı ortak özelliklere sahip olmaları istenmektedir. Bunlardan bazıları; ısısız genleşme katsayısının filmle uyumlu olması, yüzey kusurlarının az olması, kimyasal açıdan dayanıklı olmaları şeklinde sıralanabilir. Ayrıca taşıyıcıların mekanik olarak dayanıklı olması ve filmin yapışmasını yeterli miktarda sağlaması gerekir. Elektriksel özelliklerin ve benzeri parametrelerin ölçülebilmesi için taşıyıcı yüzeyi pürüzsüz ve düz olmalıdır. Taşıyıcılar, kaplanan malzemenin hangi özelliğinin ölçüleceğine bağlı olarak iletken, yalıtkan ya da yarıiletken olabilirler.

Çoğunlukla bütün bu özellikleri ihtiva eden taşıyıcı bulmak oldukça zordur. Erimiş silis (fused silica), cam ve seramik taşıyıcılar genellikle polikristal filmlerde

taşıyıcı olarak tercih edilmektedir. Tek-kristal büyütmelelerde ise taşıyıcı olarak tek kristal alkali halojenler, silikon, safir, germanyum ve mika kullanılır (Sorar, 2008).

Camlar farklı alkali materyaller içermektedir, bu alkali materyallerden sodyum içeriği oldukça önemlidir. Yüksek alkali materyal içeriğine sahip cam taşıyıcıların üzerinde büyüyen filmlerin elektriksel ve diğer spesifik özelliklerinde kararsızlığa neden olur (Sorar, 2008). Örnek olarak sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), %4 konsantrasyona kadar cam taşıyıcı içerisinde hareketsizdir. Fakat yüksek konsantrasyonlarda  $\text{Na}_2\text{O}$  içeren camlar, özellikle yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldıklarında ve şiddetli elektrik alan altında  $\text{Na}_2\text{O}$  molekülleri cam içerisinde kolay bir şekilde hareket edebilmektedirler. Bu tür durumlarla karşılaşmamak adına ve daha düz yüzey ve kimyasal pasiflik ( $\text{Na}_2\text{O}$  sınırlamak) için taşıyıcı yüzeyi silikon oksit ( $\text{SiO}$ ) tabakasıyla kaplanır (Hummel ve Guenther, 1995).

Bu çalışmada, diğer taşıyıcılara göre daha ekonomik oluşu,  $\text{TiO}_2$  filmleri ile uyumlu olması ve optik özellikler üzerine çalışma yapılacak olmasından dolayı standart mikroskop camı (soda-kireç, 76x26x1 mm, Superior Marienfeld GmbH & Co.KG, Almanya) taşıyıcı olarak seçilmiştir.

### 3.2.5.2 Taşıyıcıların Temizlenmesi

Filmin homojen olarak kaplanabilmesi, taşıyıcının yüzey pürüzlülüğünün az ve temiz bir yüzeye sahip olması oldukça önemlidir. Taşıyıcıları temizlemek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin genel amacı aynıdır. Taşıyıcıları organik moleküllerden ve ağır iyonlardan arındırmak için birkaç adımlı temizleme prosedürü uygulanır.

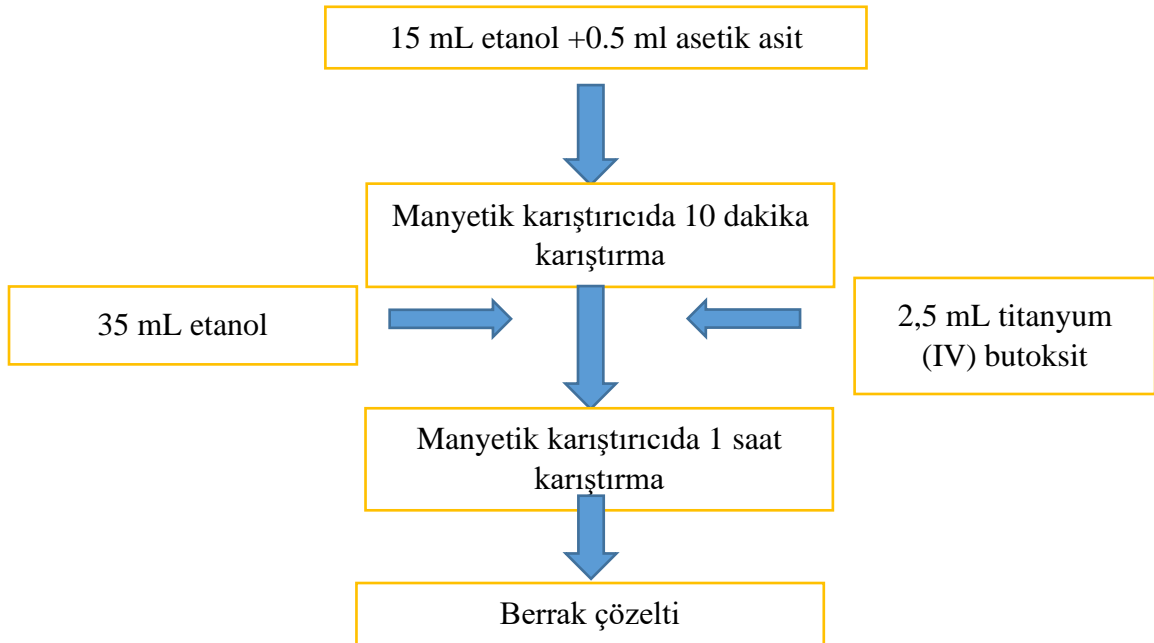
Yüksek lisans çalışmamda kullanılan temizlik prosedürü bu çalışmada da kullanıldı (Sarigül, 2015). Bu prosedüre göre kullanılan cam taşıyıcılar 2,5 cm x 2,5 cm boyutunda kesildi, daha sonra deterjan ve saf su kullanılarak yüzeyi çizmeyen yumuşak sünger ile mekanik olarak temizlendi. Mekanik temizlemeden sonra cam taşıyıcılar 1/5 oranında seyreltik sülfürik asitle ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ultrasonik banyoda 5 dakika boyunca temizlendi. Daha sonra taşıyıcılar saf su ile iki defa durulandı. Sonraki aşamada ise taşıyıcılar ultrasonik banyoda 5 dakika etanol ile temizlendikten sonra saf su kullanarak iki kez durulandı. Taşıyıcılar, saf su ile 5 dakika ultrasonik banyoda yıkandı. Taşıyıcılar bu yıkama işleminden sonra kullanıma hazır olmaktadır, ancak

taşıyıcıların kurutma süresini azaltmak ve olası kontaminasyonları engellemek için taşıyıcılar son olarak etanol ile çalkalanıp kurutulularak kullanıma hazır hale getirildiler.

### 3.2.5.3 TiO<sub>2</sub> Çözeltisinin Hazırlanması

Bu çalışmada, Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (tityum (IV) bütoksit) (97%, Sigma-Aldrich), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (etanol)(>%99.9, TEKKİM) ve CH<sub>3</sub>COOH (asetik asit) başlangıç malzemesi olarak kullanıldı. TiO<sub>2</sub> çözeltisinin hazırlanmasında (Sarıgöl, 2015) referansından faydalanmıştır.

TiO<sub>2</sub> çözeltisi hazırlamak için 15 ml etanol behere alınır ve üzerine 0,5 ml asetik asit yavaşça damlatıldıktan sonra çözelti manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılır. Çözelti karıştırılmaya devam ederken üzerine 35 ml etanol daha eklenir. Karıştırılmakta olan etanol-asetik asit çözeltisinin içine 2,5 ml tityum (IV) bütoksit yavaşça (yaklaşık 2 dakikada) damlatılarak 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılması sürdürülür. Çözelti 1 saat karıştırıldıktan sonra kullanıma hazır hale gelir. Hazırlanan çözelti şeffaf ve berrak bir çözelti olup, çözeltinin nem ve toz gibi etmenlerden korunmak için beherin ağzı parafilmle kapatılır. Şekil 3.12.' da çözelti hazırlama şeması gösterilmiştir. Hazırlanan TiO<sub>2</sub> çözeltisi, TiO<sub>2</sub> ve Pc katkılı TiO<sub>2</sub> filmler oluşturmak için kullanılmıştır.



Şekil 3.12. TiO<sub>2</sub> solünü hazırlamanın şematik gösterimi

#### 3.2.5.4 Ftalosiyenin Çözeltilerinin Hazırlanması ve Çözücü Parametrelerinin Belirlenmesi

Pc'ler etanol içerisinde az çözüldüğünden ara çözücü kullanma ihtiyacı doğurmuştur. Çalışmada kullanılan Pc' ler farklı yan bağlara sahip olduklarından çeşitli çözücülerde çözünebilmektedirler.

Yapılan ön çalışmada DMF (N,N Dimethylformamide) ( $\geq 99.9\%$ , Sigma Aldrich) aseton, tetrahydrofuran (THF) ve kloroform gibi değişik çözücülerle denemeler yapıldı. Yapılan denemeler ve ön çalışmalar sonucunda tezde kullanılan MPc ve H<sub>2</sub>Pc türevlerinin oda sıcaklığında THF, kloroform ve asetonun içinde iyi çözüldükleri ancak bu çözeltilerle hazırlanan filmlerin homojen şekilde büyümediği belirlendi. DMF ile hazırlanan TiO<sub>2</sub>/MPc/DMF çözeltilerde çökeltme oluşmadığı ve kaplanan filmlerin homojen olduğu tespit edildi. Bu nedenden dolayı tüm Pc türevleri için DMF çözücü olarak kullanıldı. Ancak, DMF miktarının çokluğu TiO<sub>2</sub> film oluşumunu olumsuz etkileyeceği düşünüldüğünden çözeltideki miktarı minimize edildi. Hem TiO<sub>2</sub> çözeltilerinin bozulmaması hem de MPc' lerin sol içinde rahat çözünmesi için ek seri çalışma yapıldı ve bu çalışma sonucunda her 5 ml TiO<sub>2</sub> solü için DMF miktarı en fazla 0,1 ml olacak şekilde optimizasyon yapıldı.

TiO<sub>2</sub>/MPc/DMF çözeltisi iki adımda hazırlandı. İlk adımda MPc' ler DMF içinde çözdürüldü. Bu çözelti, Pc' nin DMF içerisinde etkili şekilde çözünmesini sağlamak için manyetik karıştırıcıda 45 dakika boyunca karıştırıldı. İkinci adımda hazırlanan MPc/DMF çözeltilerinin TiO<sub>2</sub> çözeltisi içine yavaşça damlatıldıktan sonra manyetik karıştırıcıda 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. MPc/DMF ve TiO<sub>2</sub>/MPc/DMF çözeltilerinin oda sıcaklığında stabil olduğu gözlemlendi. Benzer bir işlemi suda az çözünen Pc için Hamdi ve ark. 2015 yılında ultrases uygulayarak yapmıştır.

#### 3.2.5.5 İnce Filmlerin Kaplanması

Filmler temizlenen cam taşıyıcılar üzerine döndürerek kaplama yöntemi kullanarak kaplandı. Yüksek lisans çalışmasında yapılan kaplama işlem basamakları TiO<sub>2</sub>/MPc/DMF çözeltisi için değiştirilerek kullanıldı (Sarigül,2015).

Filmleri kaplarken; elde edilen çözeltiden 250 µL alınarak önceden temizlenmiş olan taşıyıcıya damlatıldı. Taşıyıcı, 2000 devir/dakika döndürme hızında 30 saniye dönüş süresi olacak şekilde döndürüldü. Kaplanan filmler 100 °C' de 5 dakika boyunca

kurutuldu. Kurutma işleminden sonra filmlerin oda sıcaklığına düşmesi beklendi ve film kaplama işlemi her kat için tekrar edildi.  $TiO_2$  ve  $TiO_2/MPc$  filmler 5 katlı olarak, MPc filmler ise tek katlı olacak şekilde kaplandı.

### 3.2.5.6 Isıl İşlem

Bu çalışmada tavlama işlemi için Mikrotek MFX 1005 model fırın kullanıldı. Hazırlanan  $TiO_2$  ve  $TiO_2/MPc$  filmlere XRD analizleri için  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 90 dakika ısıl işlem uygulandı.



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia) Ftalosiyaninato Çinko İçeren Filmlerin Hazırlanması

ZnPc(I) filmleri hazırlamak için kullanılan çözeltiler ve hazırlanan numune kodları Çizelge 4.1.' de verilmiştir. Filmler kaplama aşamasında 6 mg, 8 mg ve 10 mg içeren TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)/DMF çözeltileri de denendi ancak bu çözeltilerle elde edilen filmler homojen olmadığından çalışmadan çıkarılmışlardır.

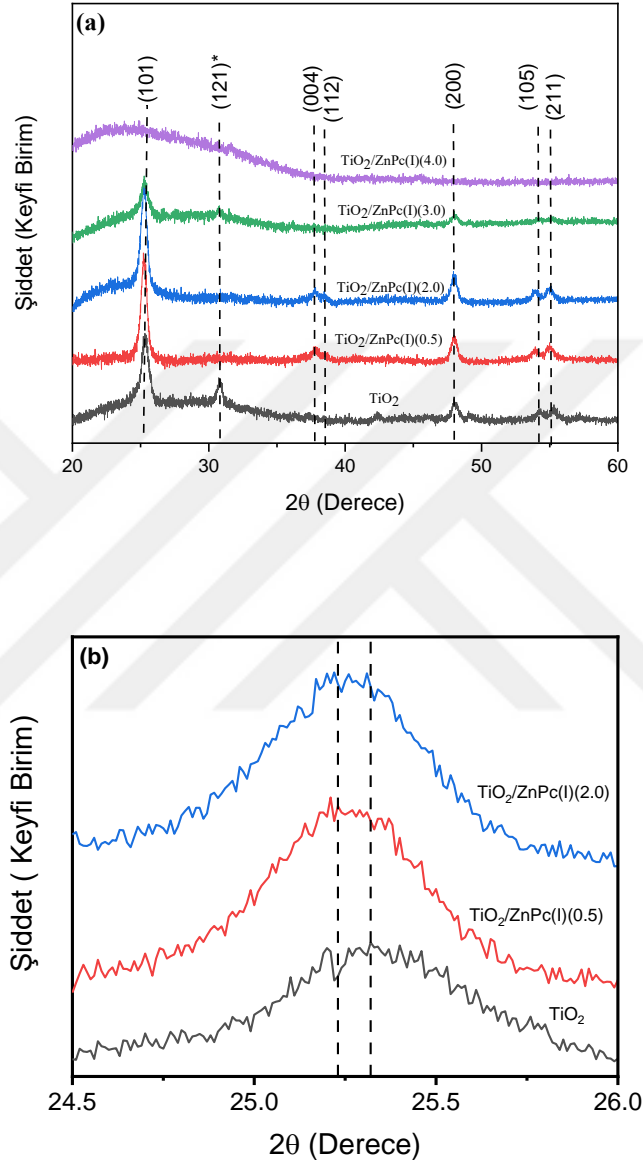
Çizelge 4.1. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(x) (x=0.5-4.0) ve ZnPc(I) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları

Çözelti Adı	TiO <sub>2</sub> Çözelti Miktarı (ml)	ZnPc(I) Miktarı (mg)	DMF Miktarı (µl)
TiO <sub>2</sub>	5	-	-
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(0.5)	5	0.5	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(1.0)	5	1	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(2.0)	5	2	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(3.0)	5	3	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(4.0)	5	4	100
ZnPc(I)	-	4	100

#### 4.1.1. Filmlerin Yapısal Analizleri

Şekil 4.1.' de saf TiO<sub>2</sub> ve farklı ZnPc(I) konsantrasyonlarında hazırlanan TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(x) (x=0.5-4.0 arası değerlerde) ince filmlerine ait XRD spektrumları verilmiştir. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(4.0) filmler haricinde ZnPc(I) katkılı diğer filmlerin kristal yapıda olduğu belirlendi. Filmlerin ICDD'nin 01-075-2547 kart numaralı TiO<sub>2</sub> anataz yapısı ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Filmlerde beliren kristal düzlemleri sırasıyla (101), (004), (112), (200), (105) ve (211) şeklindedir. TiO<sub>2</sub> filmlerde yer alan brokit fazı katkılı filmlerde gözlenmemiştir. Filmlerin kristalliği ZnPc(I)' nin artmasıyla azalmıştır. Brokit faz (121) düzleminin ilk katkılamaıyla (TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(0.5)) beraber yok olduğu gözlenmiştir. Ayrıca (101), (200), (105) ve (211) düzlemlerine şiddetlerin artan ZnPc(I) konsantrasyonuyla azaldığı belirlenmiştir. Saf TiO<sub>2</sub> filmlerde tam belirgin olmayan anataz yapıdaki (004) ve (112) düzlemleri TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(0.5) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(2.0)'de daha belirgin olmuş ancak artan katkılamaıyla beraber TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(3.0)' de

kaybolmuşlardır.  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(I)}(3.0)$  filmlerinde (105) ve (211) düzlemleri neredeyse yok olmuştur. Katkılamayla kristallığın azaldığı tespit edilen filmlerde  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(I)}(4.0)$  filminin yapısının amorf olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(I)}(x)$  ( $x=0.5-4.0$ ) filmlerine ait (a) XRD grafikleri (b) (101) atom düzlemini temsil eden tepe kayması.

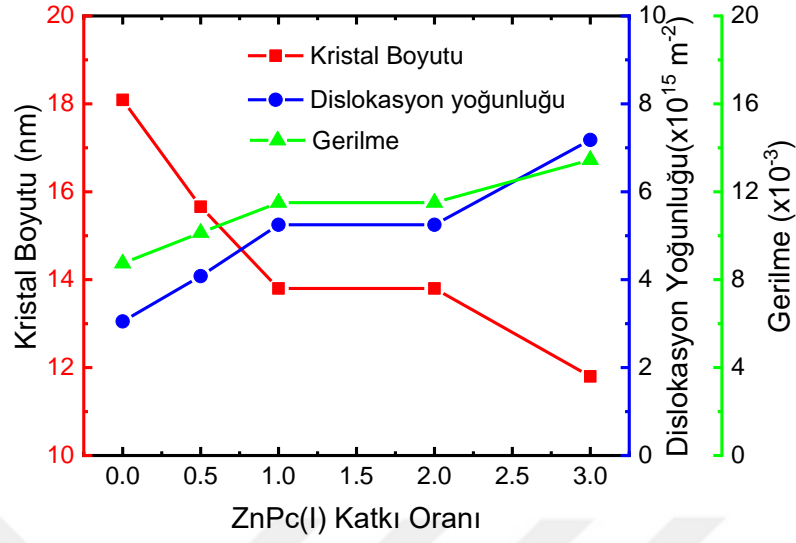
Filmlerin kristal boyutu en şiddetli pik olan (101) düzlemine göre hesaplanmıştır. En keskin kırınım piki (101) düzlemi, saf  $\text{TiO}_2$  için  $2\theta=25,32^\circ$  ve  $\text{ZnPc(I)}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  filmleri için  $25,23^\circ$  aralığında belirlediği tespit edilmiştir. Şekil 4.1.' de  $\text{ZnPc(I)}$  katkısının artmasıyla piklerin daha düşük  $2\theta$  değerlerine doğru hafifçe kaydığı görülmüştür.

Ayrıca Şekil 4.1.' de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(0.5) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(2.0) örneklerine ait atomik piklerin kaymaları açıkça görülebilir. Bragg kanununa göre TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(x) birim hücreindeki bir artış, 2 $\theta$  kırınım açısının daha düşük açılara doğru gitmesine sebep olur. ZnPc miktarının artmasıyla pik şiddeti azalmış ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(4.0) film için amorf bir yapı gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub> kafesine daha fazla ZnPc(I) katkısı kristal yapının daha fazla büyümesini engeller. Ayrıca aynı düzlemin verileri kullanılarak yapılan hesaplamalarda elde edilen kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe sonuçlarına Çizelge 4.2.' de yer verilmiştir. Ayrıca düzlemin şiddeti azaldığından FWHM değerleri de artış göstermiştir. Düzlemlerin şiddeti azaldığında FWHM' lerin genişlediği bilinmektedir. Bu genişleme kristal boyutunun azalmasına yol açar. Filmlerin kristal boyutu artan ZnPc(I) konsantrasyonuna bağlı olarak 18,09 nm' den 11,80 nm' ye kadar azalmıştır.

Dislokasyon yoğunluğu ve film içindeki gerilmeler ZnPc(I) katkı miktarı ile artış göstermiştir. Filmlerin dislokasyon yoğunluğu 3,05(x10<sup>-3</sup>) -7,18(x10<sup>-3</sup>) nm<sup>2</sup> arasında, gerilmenin ise 8,74-13,45(x10<sup>3</sup>) arasında değiştiği belirlenmiştir. Düzlemler arası mesafe saf TiO<sub>2</sub> filmleri için 3,51 Å, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(x) filmleri için 3,53 Å olarak bulunmuştur. Şekil 4.2' de saf TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(x) (x = 0.5, 1.0, 2.0 ve 3.0) filmleri için kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve gerilme karşılaştırmalı olarak çizilmiştir. ZnPc(I) katkı oranının artmasıyla kristal boyutunun azaldığı, buna karşın dislokasyon yoğunluğu ve gerilmenin arttığı görülmektedir. Kristal boyutunun azalmasının film içi gerilmelere ve kusurların artmasına neden olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(x) (x= 0.5-3.0) filmlerinin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe verileri

İnce Film Adı	2 $\theta$ (°)	FWHM	D	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>2</sup> )	$\epsilon \times 10^3$	d (Å)
TiO <sub>2</sub>	25,32	0,45	18,09	3,05	8,74	3,51
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(0.5)	25,23	0,52	15,66	4,08	10,14	3,53
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(1.0)	25,23	0,59	13,79	5,25	11,50	3,53
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(2.0)	25,23	0,59	13,79	5,25	11,50	3,53
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(3.0)	25,23	0,69	11,80	7,18	13,45	3,53

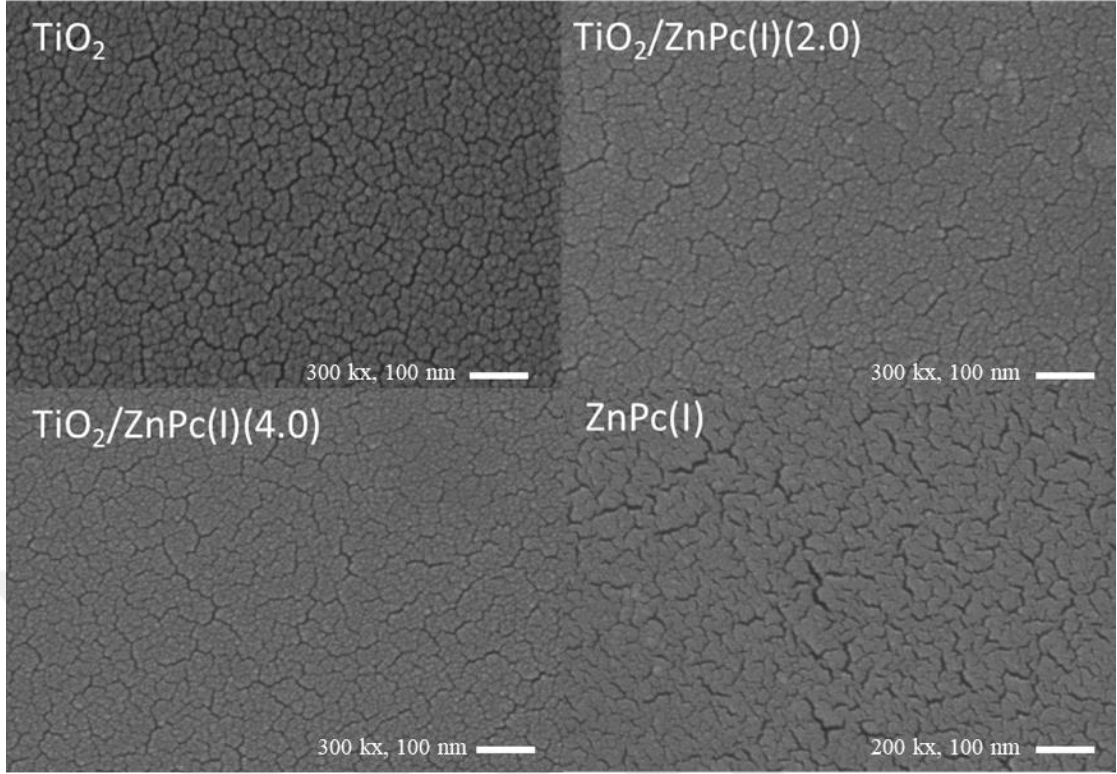


Şekil 4.2. Saf  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}(x)$  ( $x = 0.5, 1.0, 2.0$  ve  $3.0$ ) filmleri için kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve gerilmenin karşılaştırılması.

#### 4.1.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri

$\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}(I)$  filmlerin yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri Şekil 4.3.'de gösterilmektedir. Filmlerin büyütmeleri  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc}(I)$  filmleri için 300 kx,  $\text{ZnPc}(I)$  filmleri için 200 kx' tir. SEM görüntülerinde sağ alt köşede yer alan ölçek 100 nm' yi göstermektedir.

Filmlerin SEM görüntülerinden homojen kaplandığı belirlenmiştir.  $\text{TiO}_2$  filmler çatlak bir yapı sergilemekte ve filmlerin  $\text{ZnPc}$  katkıları arttıkça çatlakların daraldığı ve azaldığı görülmektedir.

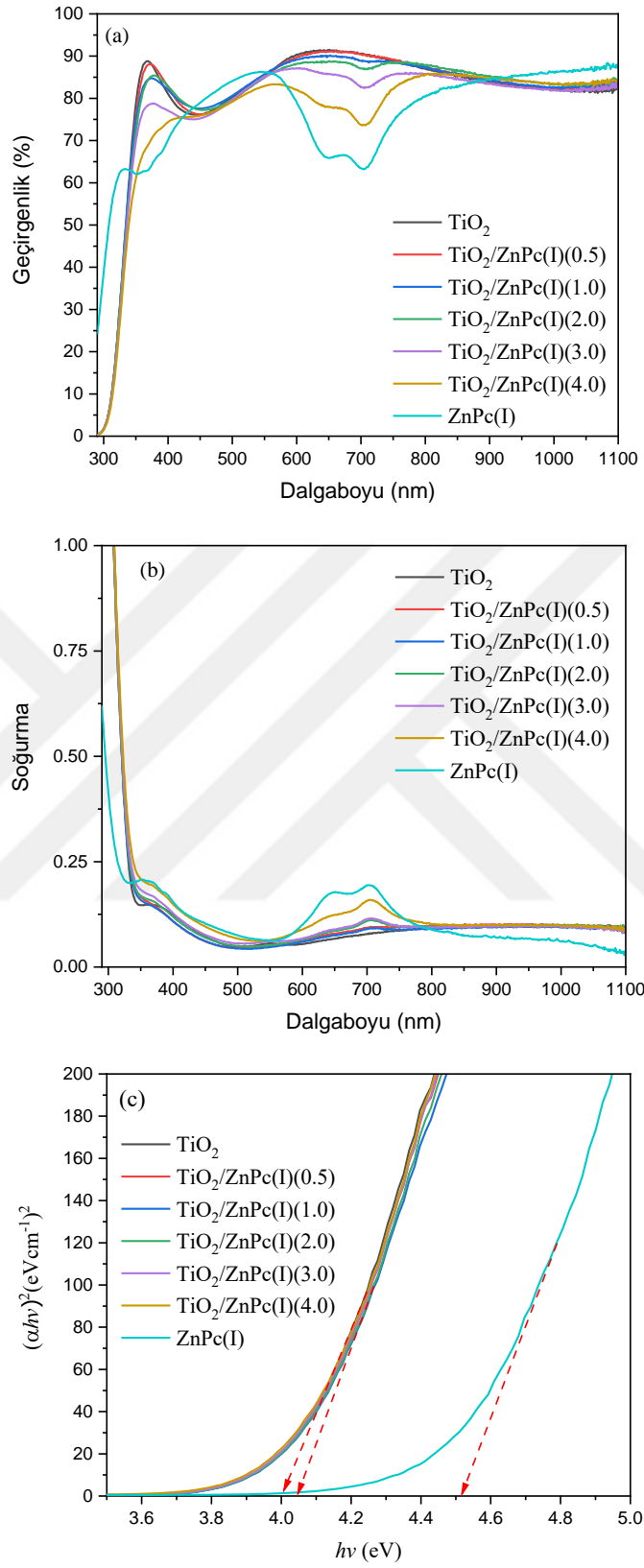


Şekil 4.3.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(I)}(2.0)$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(I)}(4.0)$  ve  $\text{ZnPc(I)}$  filmlerinin SEM görüntüleri.

#### 4.1.3. Filmlerin Optik Özellikleri

Şekil 4.4.' de saf  $\text{TiO}_2$ , saf  $\text{ZnPc(I)}$  ve farklı oranlar içeren  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(I)}$  filmlerin sırasıyla geçirgenlik, soğurma ve yasak enerji aralığı grafikleri gösterilmektedir.

Optik soğurma, nanomalzemeler içeren materyallerin temel bir özelliğidir. Bu nedenle, elektronik soğurma spektrumunun ölçümü nanomalzemelerin optik özelliklerini ve uygulamalarını anlamak için çok önemlidir.  $\text{ZnPc(I)}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(I)}(x)$  ve  $\text{TiO}_2$  ince filmleri için soğurma ve geçirgenliğin spektral dağılımı, 190-1100 nm dalga boyu aralığında ölçüldü.  $\text{TiO}_2$  eğrilerinin farklı olması, yüzey enerjilerinin oluşumu nedeniyle ve/veya yüzey durumunun değişmesi ile osilatör kuvvetlerindeki değişiminden kaynaklı olabilir. Örgü kafesinin değişmesi filmlerin yüzey yapılarına bağlı olarak farklı elektronik durumlarının oluşumuyla sonuçlanır (Pourteimoor ve Azim-Araghi, 2014).



Şekil 4.4. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(x) (x=0.5- 4.0) ve ZnPc(I) filmlerinin (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri

TiO<sub>2</sub> filminin yüksek geçirgenlik gösterdiği, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(0.5) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(1.0) filmlerde tepe noktalarının kaydığı görüldü ve katkı miktarı arttıkça TiO<sub>2</sub> pikinin sönümlendiği belirlenmiştir.

ZnPc(I)' in görünür bölgedeki soğurma bandı "Q-bandı" olarak bilinir ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak tanımlanır(Ough ve Stillman,1993). ZnPc(I) ait spesifik pikin 698 nm' de belirlediği gözlemlenmiştir. Ayrıca filmlerde artan katkı miktarı ile Q-bandında 646 nm civarında zayıf bir pikin oluştuğu gözlemlendi. Q-bandında, ikinci pikin varlığı Davydov bölünmesi olarak bilinir. Bölünme katıhal durumunun değişmesi ve/veya moleküller arasındaki yük transferi ile gerçekleşir. Alınan sonuçlara göre; saf ZnPc(I) ile yapılan öncü çalışmada Özçeşmeci ve ark. çeşitli çözücüler kullanarak ürettikleri filmlerin benzer soğurma değerleri gösterdiğini rapor etmişlerdir (Özçeşmeci ve ark., 2009).

ZnPc(I) katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerindeki optik soğurma tepeleri kaymıştır. Literatürde benzer bir çalışmada PbPc katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerde oluşmuş ve TiO<sub>2</sub> soğurma bandının 400 nm ye kadar yayıldığı rapor edilmiştir (Pourceimoor ve Azim-Araghi, 2014). 300-400 nm civarında oluşan yüksek soğurma bandı, sentezlenen moleküler materyallere uyan orta iyonik dereceye sahip moleküller arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. Pc ince filmler, mavi-yeşil bölgenin her iki tarafındaki ışığı emer ve foto iletkenler olarak kullanılabilir. Ek olarak, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I) filmler UV fotoğraf detektörleri olarak kullanılabilir.

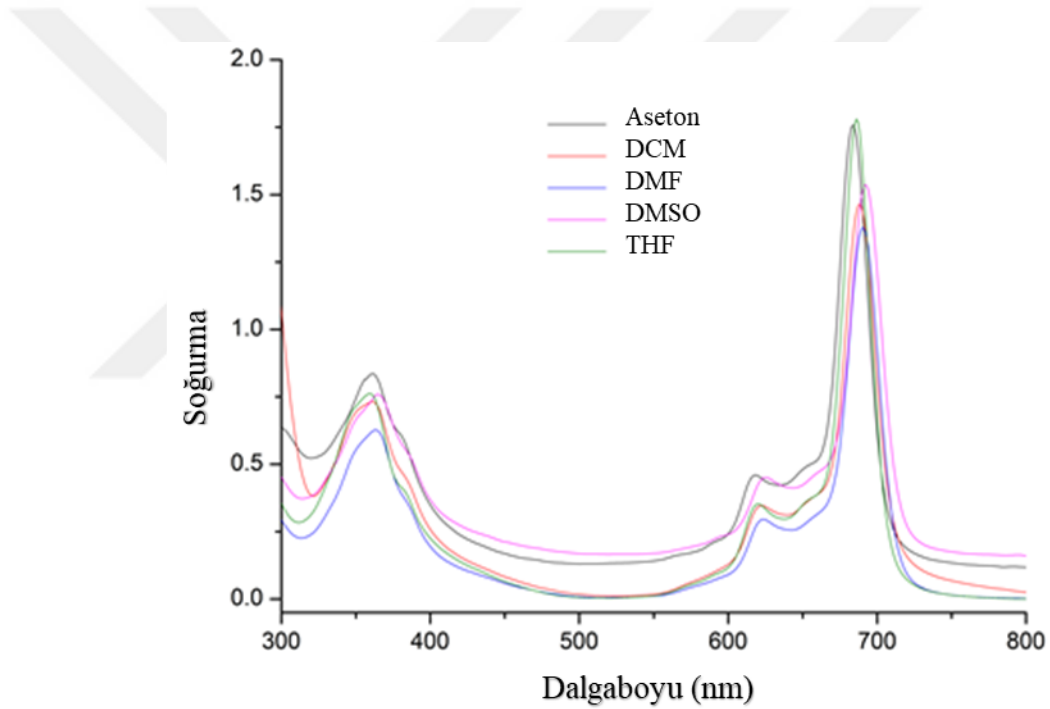
Filmlerde ZnPc(I) katkı oranı arttıkça eğrilerde çukur ve tepe noktalarının sayısının arttığı ve geçirgenliğin azaldığı gözlemlendi. Filmlerin geçirgenlik verileri kullanılarak PARAV yazılımı ile TiO<sub>2</sub>, ZnPc(I)(0.5) ve ZnPc(I)(1.0) katkılı filmlerin kalınlıkları sırasıyla 191, 193 ve 211 nm olarak bulunmuştur. Filmlere ait yasak enerji aralığı değerlerine Çizelge 4.3.' de yer verilmiştir.

Çizelge 4.3. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(x) (x=0.5-4.0) ve ZnPc(I) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri

Film	Yasak Enerji Aralığı (eV)
TiO <sub>2</sub>	4,04
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(0.5)	4,06
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(1.0)	4,10
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(2.0)	4,07
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(3.0)	4,06
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(4.0)	4,06
ZnPc(I)	4,54

Tez çalışmasının bu bölümünde ZnPc(I)' in farklı organik çözücülerdeki elektronik soğurma spektrumları da analiz edilmiştir (Şekil 4.5).

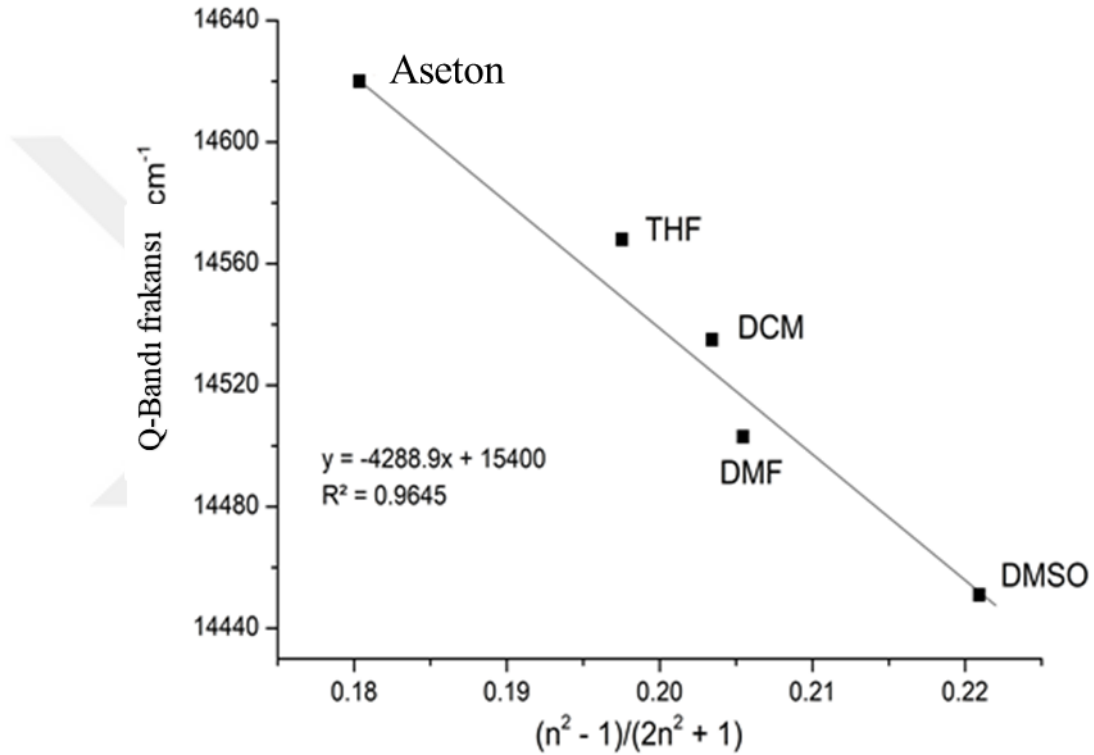
Normal olarak, ftalosiyanın bileşikleri iki güçlü emilim bölgesi olan tipik elektronik spektrumlarına sahiptir. Birincisi, UV bölgesindeki daha derin  $\pi$  seviyelerinin neden olduğu B bandı (yaklaşık 300-400 nm)  $\rightarrow$  en düşük boş moleküler orbital (LUMO) geçiştir. Diğeri, işgal edilen en yüksek moleküler orbitalden (HOMO) 'dan Pc' nin-2 halkasının LUMO' suna  $\pi - \pi^*$  geçişine atfedilen Q bandıdır (yaklaşık 600-700 nm) (İ. Özçeşmeci ve ark., 2016; M. Özçeşmeci ve ark., 2018). Metalo ftalosiyanınin  $D_{4h}$  simetrisi ile karakteristik Q bandı geçişi, yüksek yoğunluklu tek bir bant olarak gözlenir (Garip ve ark., 2018).



Şekil 4.5. Farklı çözücülerde ZnPc(I)' nin elektronik absorpsiyon spektrumları.

Q-bandının konumunun çözücüye göre değiştiği bilinmektedir (Özçeşmeci ve ark., 2013). Bu çalışmada Q bandı dimetil sülfoksit (DMSO) içinde 692 nm' de, DMF' de 690 nm' de, diklorometanda (DCM) 688 nm' de, THF 686 nm' de ve asetonda da 684 nm' de beklenen pik tek pik olarak gözlemlendi. Bu sonuçlara göre, DMSO' da en uzun Q-bandı absorpsiyon dalga boyları elde edilirken, en kısa olanı asetonda elde edildi. Bu kısmen çözücülerin kırılma indeksleri dikkate alınarak açıklanabilir. Emilim spektrumlarının çözücüye göre kaydırılmasının, başlangıçta Bayliss tarafından tarif

edilen çözücünün kırılma endeksinin bir fonksiyonu olduğu gözlenmiştir (Bayliss, 1950; Law ve ark., 1997). Şekil 4.6. Q-bandı frekansının  $(n^2 - 1) / (2n^2 + 1)$  fonksiyonuna karşı bir grafiğini göstermektedir; burada n, çözücünün kırılma indisidir. Bu çözücülerdeki Q-bantlarının konumları, bu fonksiyona neredeyse doğrusal bir bağımlılık göstermektedir. Şekil 4.6.' de gözlelediğimiz doğru, kaymaların ligasyon etkisi ile değil, çoğunlukla solvasyondan kaynaklandığını düşündürmektedir (Law ve ark., 1997).



Şekil 4.6. ZnPc(I)'nin Q-bandı frekansının  $(n^2 - 1) / (2n^2 + 1)$  'e karşı grafiği, burada n, çözücünün kırılma indisidir.

#### 4.2. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) Çinko(II) Ftalosiyanın İçeren Filmlerin Hazırlanması

TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II) ve ZnPc(II) filmlerini hazırlarken kullanılan çözeltiler ve miktarları ile numune kodları Çizelge 4.4.' de gösterilmiştir. Filmler kaplama aşamasında 10 mg içeren TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)/DMF çözeltileri de denendi ancak filmler homojen olarak oluşmadığından çalışmadan çıkarılmışlardır.

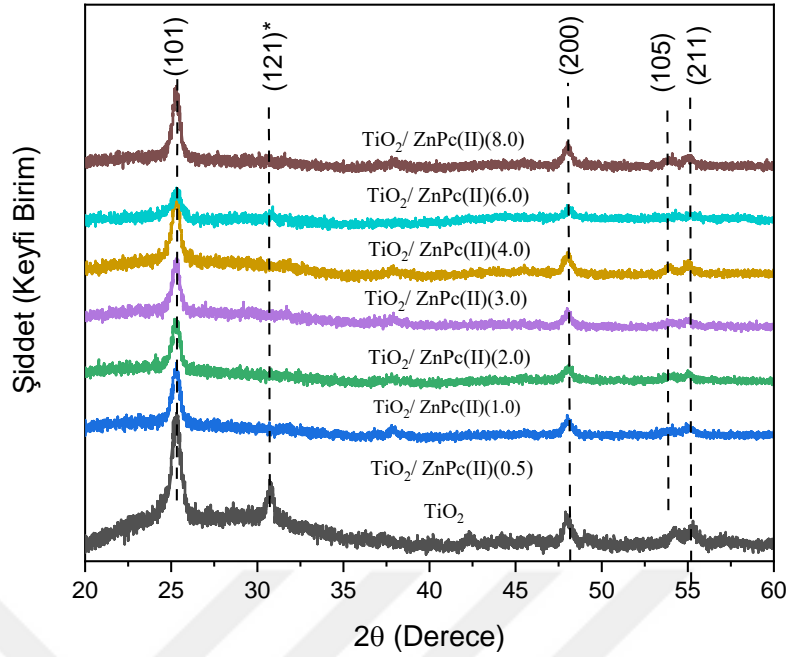
Çizelge 4.4. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II) ve ZnPc(II) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları

Çözelti Adı	TiO <sub>2</sub> Çözelti Miktarı (ml)	ZnPc(II) Miktarı (mg)	DMF Miktarı (µl)
TiO <sub>2</sub>	5	-	-
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(0.5)	5	0.5	100
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(1.0)	5	1	100
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(2.0)	5	2	100
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(3.0)	5	3	100
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(4.0)	5	4	100
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(6.0)	5	6	100
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(8.0)	5	8	100
ZnPc(II)	-	4	100

#### 4.2.1. Filmlerin Yapısal Analizleri

TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(x) (x=1.0-8.0) filmlerine ait XRD grafikleri Şekil 4.7.' da gösterilmiştir. Filmler anataz formunda olup ICDD' nin 01-070-6826 kart numarasındaki verilerle uyumludur. Filmler çoğunlukla (101) başta olmak üzere (004), (200), (105), (211) düzlemlerinde yönelim göstermişlerdir. ZnPc(II) katkılanarak elde edilen TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(x) filmlerin hiçbirinde, TiO<sub>2</sub> filmlerde yer alan brokit fazına ait (121) düzlemi gözlenmemiştir.

Filmlere ait XRD verileri, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme, düzlemler arası mesafe değerleri Çizelge 4.5.' te yer verilmiştir. Filmlerin kristal boyutlarında katkılamayla beraber (TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(1.0)) kristal boyutu azalmış daha sonra katkı miktarının artmasıyla genel olarak artış göstermiştir. Filmlerin dislokasyon yoğunluklarının 2,53-5,25(x10<sup>-3</sup>) nm<sup>2</sup> arasında değiştiği belirlenmiştir. Film içi gerilmeler 7,97(x10<sup>3</sup>) ila 11,47 (x10<sup>3</sup>) arasında değiştiği tespit edilmiştir. Düzlemler arası mesafe TiO<sub>2</sub> filmler için 3,51 Å, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I) filmler için ise 3,52 Å olmuştur. Saf TiO<sub>2</sub> filmleri için (101) pikinin belirlediği açı 25,32° iken bu açı katkı miktarı artmasıyla hiç sapma göstermemiş olup pik 25,30° de çeşitli şiddetlerde belirmiştir.



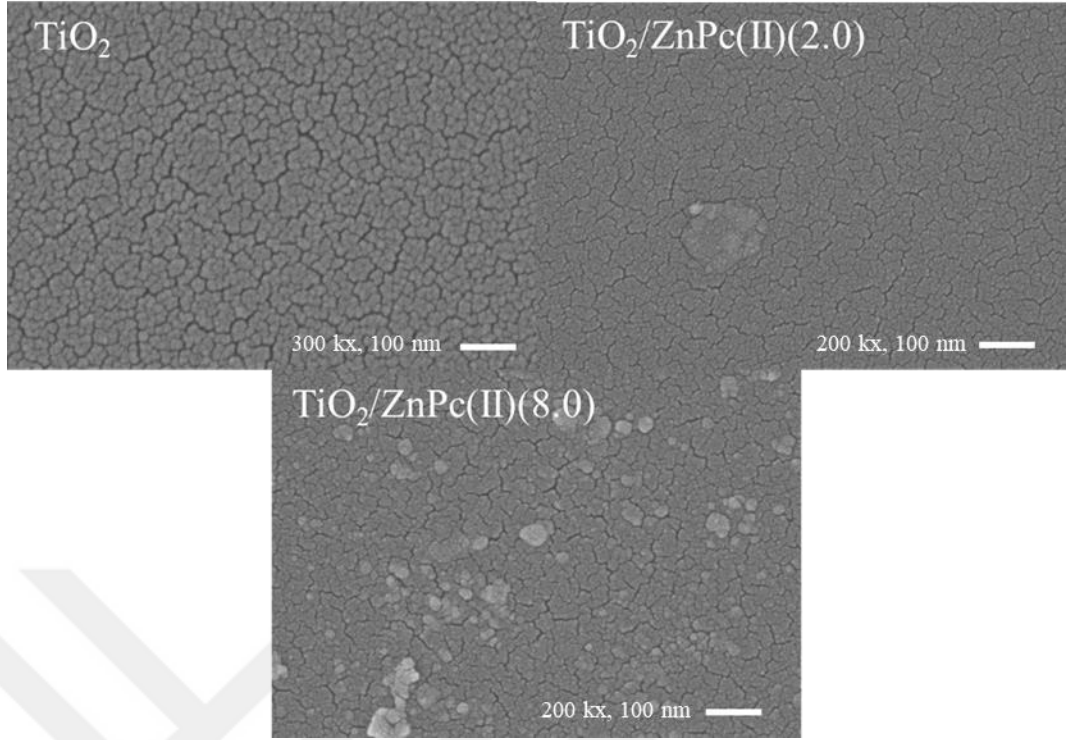
Şekil 4.7. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(x) (x=1.0-8.0) filmlerine ait XRD grafikleri

Çizelge 4.5. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(x) (x=1.0-8.0) filmlerinin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemeler arası mesafe verileri

İnce Film Adı	2θ (°)	FWHM	D	δx10 <sup>-3</sup> (nm <sup>2</sup> )	εx(10 <sup>3</sup> )	d (Å)
TiO <sub>2</sub>	25,32	0,45	18,09	3,05	8,74	3,51
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(1.0)	25,30	0,59	13,80	5,25	11,47	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(2.0)	25,30	0,50	16,28	3,77	9,72	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(3.0)	25,30	0,42	19,39	2,66	8,17	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(4.0)	25,30	0,41	19,86	2,54	7,97	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(6.0)	25,30	0,51	15,96	3,92	9,91	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(8.0)	25,30	0,41	19,86	2,53	7,97	3,52

#### 4.2.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri

TiO<sub>2</sub> filmlerinin yüzey morfolojisinin ZnPc(II) katkısıyla değiştiği belirlenmiştir (Şekil 4.8.). SEM görüntüleri TiO<sub>2</sub> filmleri için 300 kx, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II) filmleri için 200 kx büyütme ile alınmıştır. SEM görüntülerinde sağ alt köşede yer alan ölçek 100 nm' yi göstermektedir. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(8.0) filmlerinde yer yer oluşan pürüzlülüğün neredeyse küresel yapılardan oluştuğu belirlenmiştir.

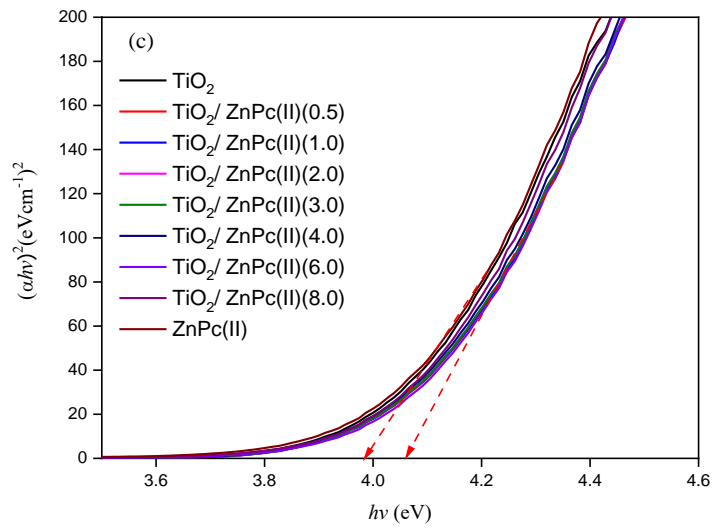
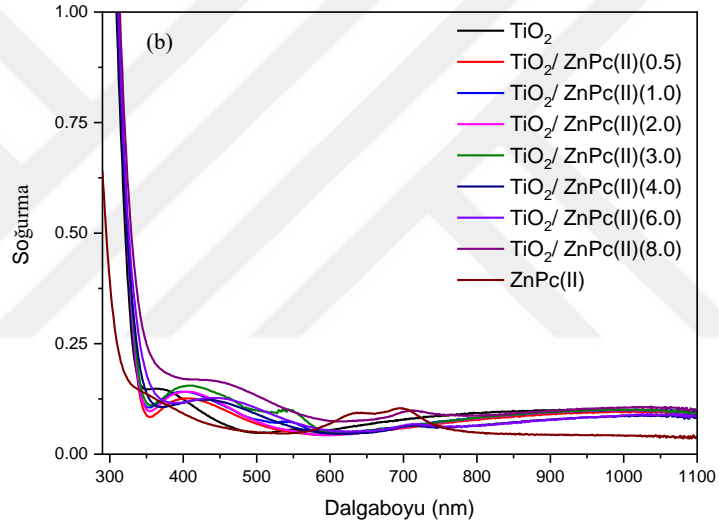
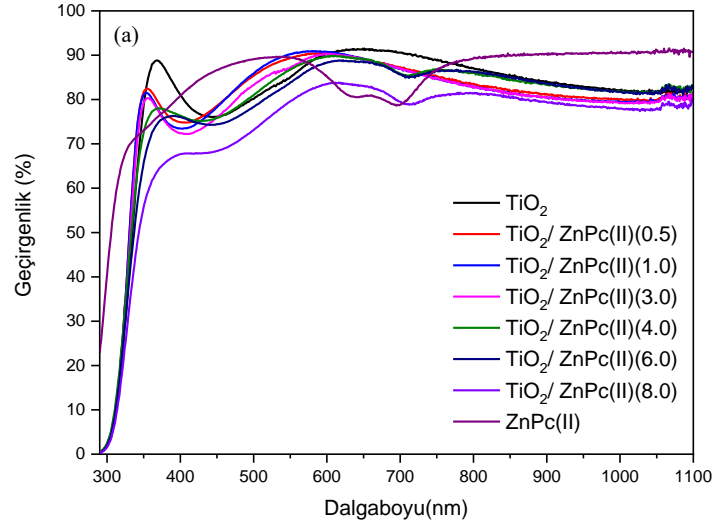


Şekil 4.8. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(2.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(8.0) filmlerinin SEM görüntüleri

#### 4.2.3. Filmlerin Optik Özellikleri

TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II) ve ZnPc(II) filmlerine ait geçirgenlik, soğurma ve yasak enerji aralığı sırasıyla Şekil 4.9.' de gösterilmiştir.

Saf ZnPc(II)' in Q-bandı geçirgenlik değerlerine bakıldığında 695 nm ile 639 nm' de sırasıyla %79 ve %81 geçirgenlik gösteren iki pik gözlemlendi. B-bandının ise 356 nm' den daha küçük dalgalarda şiddetli soğurma gösterdiği belirlendi. Farklı katılma oranı ve farklı kaplama koşulları olmasına karşın, aynı Pc ile yapılan bir çalışmada benzer sonuçlar alınmıştır (Özçeşmeci ve ark., 2017). İlk katılma oranıyla (TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(0.5)) beraber maksimum geçirgenlik noktalarının 570 nm civarına kaydığı gözlemlenmiş, katkı miktarı arttıkça maksimum geçirgenlik noktası 605 nm' ye doğru kaymıştır. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(4.0), TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(6.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(8.0) numunelerinde ise Q-bandı 710 nm' de spesifik bir pikin varlığı görülmüştür. Bu durum TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II) filmlerin elektron durumunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(II)}$ (0.5-8.0) ve  $\text{ZnPc(II)}$  filmlerinin (a) geçirgenlik, (b)soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri

Elektronik soğurma spektrumları bütün MPc' lerin yapılarını belirlemek için kullanılır (Özçşemeci ve ark., 2018). Filmlerdeki başka bir dikkat çeken nokta ise B-bandında gerçekleşmiştir. TiO<sub>2</sub>' nin 365 nm' den küçük ve saf ZnPc(II) filmin ise 356 nm' den küçük dalga boylarında güçlü soğurma göstermesine karşın TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(x) filmlerin katkı oranı artmasıyla 398 nm' ye kaydığı gözlenmiştir. Filmlerin geneli düşük soğurma göstermiş olup TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(3.0) ve üzeri katkılmalarda ZnPc(II)' e ait spesifik soğurma piklerin belirlediği gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(x) (x=0.5-8.0) ve ZnPc(II) filmlerine ait hesaplanan yasak enerji aralıkları Çizelge 4.6.' da gösterilmiştir. İlk katkılama (TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(0.5)) beraber filmlerin yasak enerji aralığında yükseliş görülmüş olup katkılama miktarı arttıkça azda olsa yasak enerji aralığında düşüş belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(8.0) filminde bu düşüş daha net oluşmuştur. ZnPc(II) filminin yasak enerji aralığının 4 eV olduğu hesaplanmıştır. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(0.5), TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(1.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(3.0) filmleri için hesaplanan kalınlıkları sırasıyla 192 nm, 190 nm, 190 nm ve 185 nm' dir.

Çizelge 4.6. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(x) (x=0.5-8.0) ve ZnPc(II) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri

Film Adı	Yasak Enerji Aralığı (eV) ( $\pm 0.02$ )
TiO <sub>2</sub>	4,04
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(0.5)	4,10
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(1.0)	4,09
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(2.0)	4,09
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(3.0)	4,09
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(4.0)	4,08
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(6.0)	4,09
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(II)(8.0)	4,07
ZnPc(II)	4,00

#### 4.3. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] Çinko Ftalosiyanın İçeren Filmlerin Hazırlanması

TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III) ve ZnPc(III) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları Çizelge 4.7' de verilmiştir. Filmler kaplama aşamasında 8 mg ve 10 mg katkılı TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)/DMF çözeltilerle hazırlanan filmler homojen olmadığından çalışmadan çıkarılmıştır.

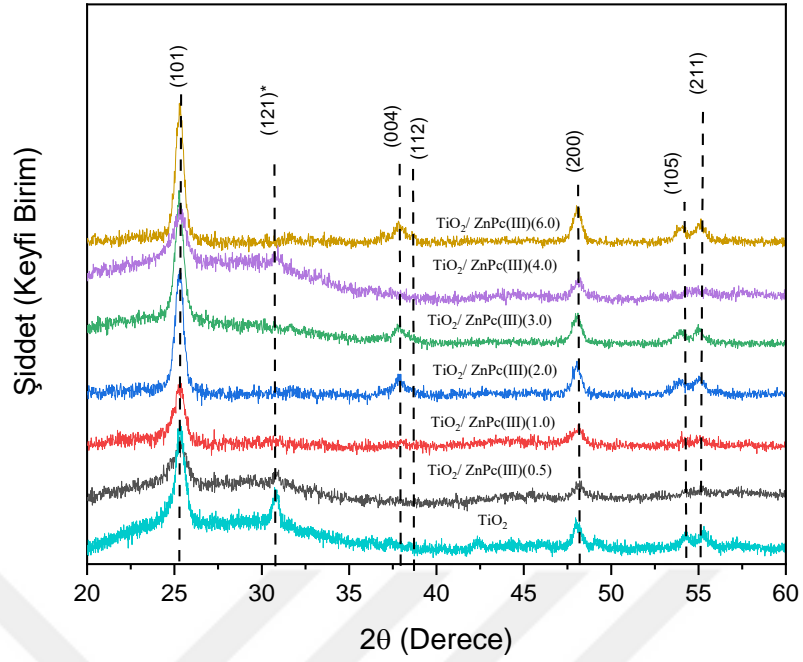
Çizelge 4.7. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III) ve ZnPc(III) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları

Çözelti Adı	TiO <sub>2</sub> Çözelti Miktarı (ml)	ZnPc(III) Miktarı (mg)	DMF Miktarı (µl)
TiO <sub>2</sub>	5	-	-
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(0.5)	5	0.5	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(1.0)	5	1	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(2.0)	5	2	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(3.0)	5	3	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(4.0)	5	4	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(6.0)	5	6	100
ZnPc(III)	-	4	100

#### 4.3.1. Filmlerin Yapısal Analizleri

TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(x) (x=0.5-6.0 arası değerlerde) filmlerine ait XRD grafikleri Şekil 4.10.' da gösterilmiştir. Filmler anataz formda olup ICDD' nin 01-070-6826 kart numarasındaki verilerle uyumludur. Filmler (101) düzlemi başta olmak üzere (004), (200), (105), (211) düzlemlerinde yönelim göstermişlerdir. TiO<sub>2</sub> filmlerde yer alan brokit fazına ait (121) düzlemi sadece TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(0.5) filminde gözlenmiştir. Ayrıca katkı miktarı artarken (200) düzlemine ait olan pikin bir miktar artığı gözlenmiştir.

Filmlere ait XRD verileri, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemsel arası mesafe değerleri Çizelge 4.8.' de verilmiştir. Filmlerin kristal boyutları 10,57 nm ile 16,62 nm arasında değişiklik göstermektedir. Filmlerin dislokasyon yoğunluğu değerleri  $3,05(x10^{-3}) \text{ nm}^{-2}$  ile  $8,94(x10^{-3}) \text{ nm}^{-2}$ ; gerilme değerlerinin ise  $8,74(x10^3)$  ile  $14,97(x10^3)$  arasında değiştiği hesaplanmıştır.



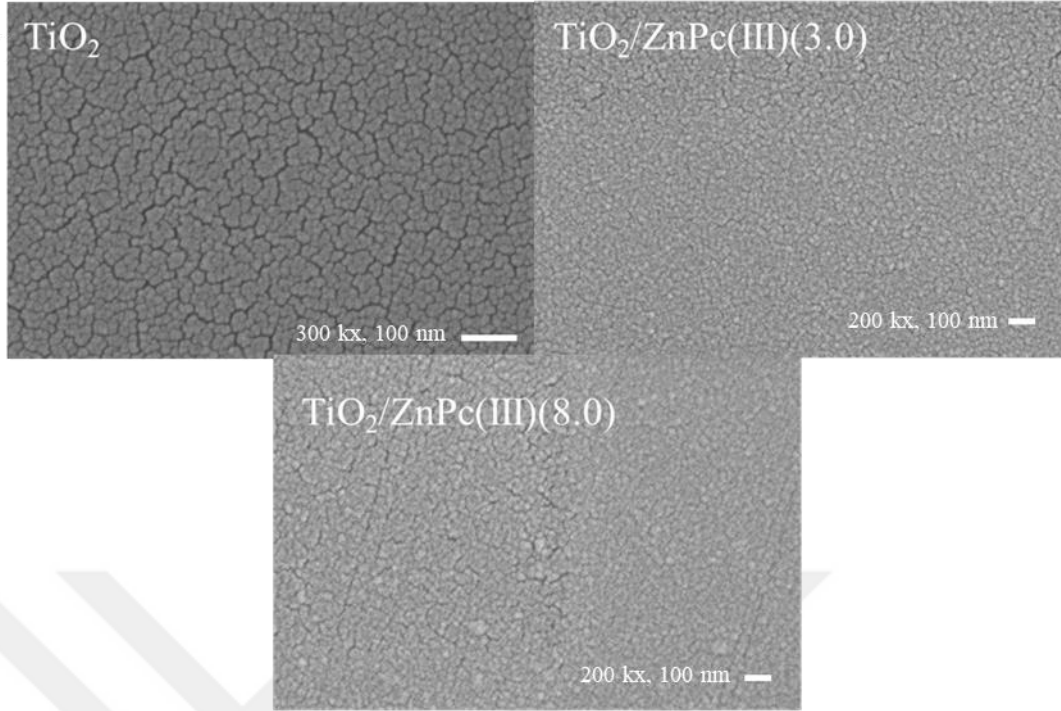
Şekil 4.10. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(x) (x=0.5-6.0) filmlerine ait XRD grafikleri

Çizelge 4.8. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III) (x=0.5-6.0) filmlerinin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe verileri

İnce Film Adı	2θ (°)	FWHM	D	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>2</sup> )	$\epsilon x (10^3)$	d (Å)
TiO <sub>2</sub>	25,30	0,45	18,10	3,05	8,74	3,51
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(0.5)	25,30	0,70	11,63	7,39	13,61	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(1.0)	25,29	0,52	15,66	4,08	10,11	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(2.0)	25,27	0,54	15,08	4,40	10,51	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(3.0)	25,30	0,69	11,78	7,18	13,41	3,51
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(4.0)	25,27	0,49	16,62	3,62	9,54	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(6.0)	25,30	0,77	10,57	8,94	14,97	3,51

#### 4.3.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri

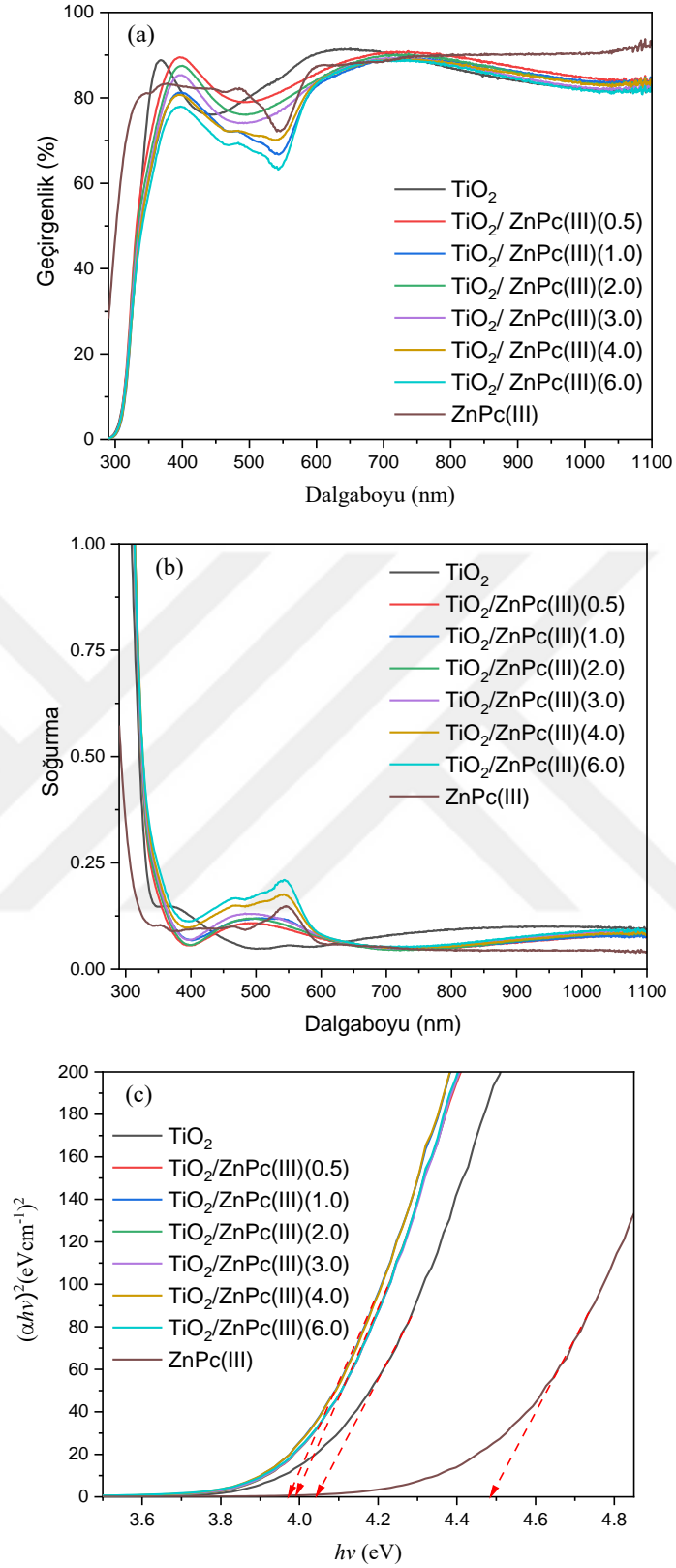
Şekil 4.11' de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(3.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(8.0) filmlerine ait SEM görüntülerine yer verilmiştir. Filmlerin büyütme oranları TiO<sub>2</sub> filmi için 300 kX, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(3.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(8.0) filmleri için 200 kX' tir. Sağ alt köşede yer alan ölçek ise 100 nm' yi göstermektedir. Filmlerin SEM görüntülerinden homojen olarak kaplandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.11. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(3.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(8.0) filmlerinin SEM görüntüleri

### 4.3.3. Filmlerin Optik Özellikleri

Şekil 4.12.' de saf TiO<sub>2</sub>, ZnPc(III) ve farklı oranlarda ZnPc(III) içeren TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III) filmlerine ait sırasıyla geçirgenlik, soğurma ve yasak enerji aralığı grafiklerini göstermektedir. Filmler genel itibari ile 740 nm civarında ortalama %89 gibi yüksek bir geçirgenlik göstermişlerdir. Filmlerin katkı miktarı arttıkça Q bandında yaptıkları soğurma artmış ve geçirgenlik azalmıştır. ZnPc(III) filmler 741 nm' den büyük dalgaboylarında ortalama %89 yüksek geçirgenlik göstermiştir. Aynı bölgede saf TiO<sub>2</sub> filmler %82 geçirgenlik göstermiştir. Katkılı filmler ise bu bölgede ortalama %82-%84 arasında geçirgenlik göstermişlerdir. Ayrıca filmlerde ZnPc(III) piki TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(4.0) katkılı filmlerden sonra görülmeye başlanmıştır. Pc' ye ait pik Q bandında 543 nm şiddetli ve 463 nm civarında ise düşük bir ikinci pik gözlenmiştir. Q bandında 543 nm' deki soğurma pikinin geçirgenlik değerleri TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(4.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(6.0) için sırasıyla %69 ve %63 civarındadır. Q bandında yer alan bir diğer pik olan 463 nm soğurma piki TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(4.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(6.0) için daha yüksek geçirgenlik değeri göstermiş olup bu değerler sırasıyla %71 ve %68 civarındadır. Katkı miktarının artması genel itibari ile Q bandı ve B bandında geçirgenliği azaltmıştır.



Şekil 4.12. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(x) (x=0.5-6.0) ve ZnPc(III) filmlerin (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri

ZnPc(III) filmlerinin B bandında yüksek soğurma başlangıç değeri 337 nm ve TiO<sub>2</sub> filmlerinin 367 nm olmasına karşın katkılı filmlerde bu değer 397 nm civarındadır. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(0.5) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(1.0) filmleri için hesaplanan kalınlıklar 191 nm, 242 nm ve 256 nm dir. Filmlerin hesaplanan yasak enerji aralıklarına Çizelge 4.9’ da yer verilmiş olup ilk katkılamaıyla (TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(0.5)) beraber yasak enerji aralığında düşme görülmüştür. Saf ZnPc(III) filminin enerji aralığının 4.48 eV gibi yüksek bir değer olduğu belirlenmiştir. Katkılı TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(x) filmlerin yasak enerji aralıklarının ise 3.97-3.99 eV arasında değerler aldığı ve katkılamaya bağlı anlamlı bir fark oluşmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.9. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(x) (x=0.5-6.0) ve ZnPc(III) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri

Film Adı	Yasak Enerji Aralığı (eV) ( $\pm 0.02$ )
TiO <sub>2</sub>	4,04
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(III)(0.5)	3,99
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(III)(1.0)	3,97
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(III)(2.0)	3,99
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(III)(3.0)	3,98
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(III)(4.0)	3,96
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(III)(6.0)	3,97
ZnPc(III)	4,48

#### 4.4. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] Kobalt Ftalosiyanın İçeren Filmlerin Hazırlanması

Kimyasal formülü C<sub>84</sub>H<sub>72</sub>F<sub>16</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Co olan CoPc(III) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodlarına Çizelge 4.10.’ da yer verilmiştir .

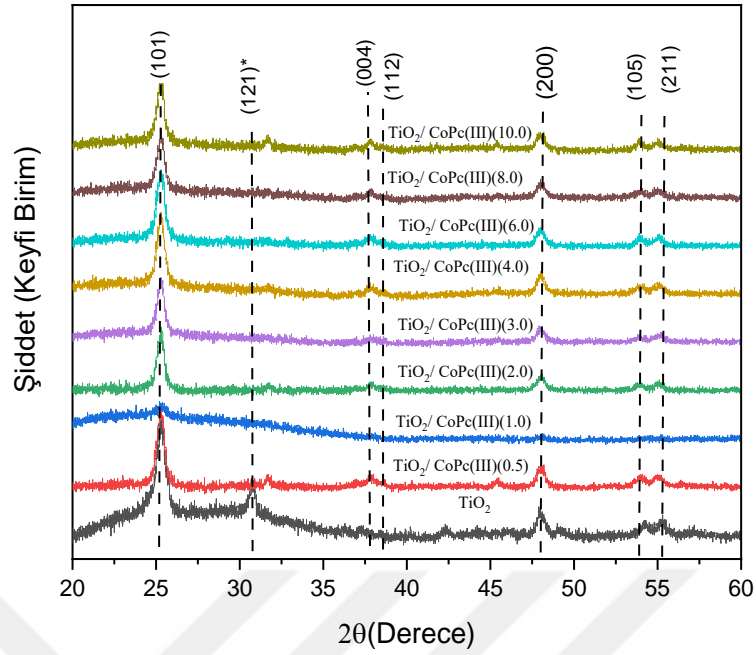
CoPc(III) çözeltisi DMF içerisinde çözdürüldükten sonra TiO<sub>2</sub> çözeltisi ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltinin mikro tanecikler içeren homojen bir karışım olduğu gözlenmiştir. Hazırlanan çözeltinin birkaç gün stabil olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.10. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(x) ve CoPc(III) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları

Çözelti Adı	TiO <sub>2</sub> Çözelti Miktarı (ml)	CoPc(III) Miktarı (mg)	DMF Miktarı (µl)
TiO <sub>2</sub>	5	-	-
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(0.5)	5	0.5	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(1.0)	5	1	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(2.0)	5	2	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(3.0)	5	3	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(4.0)	5	4	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(6.0)	5	6	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(8.0)	5	8	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(10.0)	5	10	100
CoPc(III)	-	4	100

#### 4.4.1. Filmlerin Yapısal Analizleri

TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(III) filmlerine ait XRD grafiği Şekil 4.13' de gösterilmiştir. Filmler anataz formda olup ICDD' nin 01-075-2544 kart numarasındaki verilerle uyumludur. Filmlere ait XRD verileri, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe değerleri Çizelge 4.11.' de yer almaktadır. TiO<sub>2</sub>/CoPc(III) filmlerin kristal boyutunun 13,80 nm ila 20,88 nm arasında değiştiği belirlenmiştir; dislokasyon yoğunlukları ise 2,29-5,25 (x10<sup>-3</sup>) nm<sup>2</sup> arasında değişen değerler almıştır. Filmlerin düzlemler arası mesafesi TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(0.5) için 3,51 Å iken daha yüksek CoPc(III) katkısı içeren filmler için (TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(1.0-10.0)) 3,52 Å olmuştur.



Şekil 4.13. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(x) (x=0.5-10) filmlerine ait XRD grafikleri

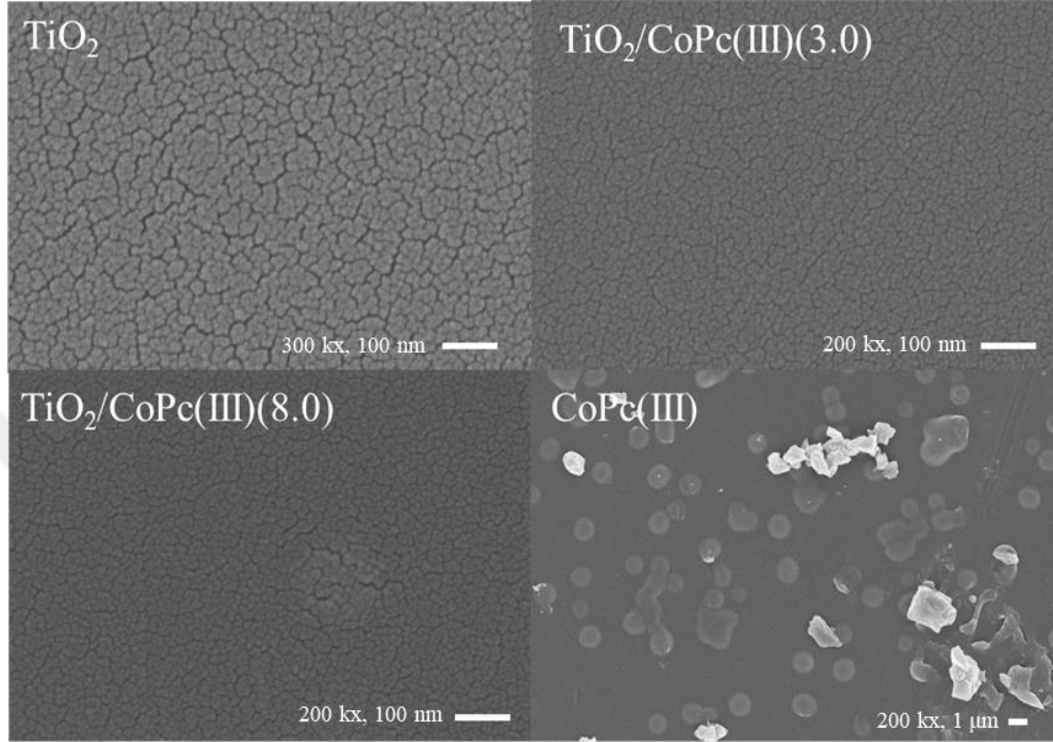
Çizelge 4.11. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(x) (x=0.5-10.0) filmlerinin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemeler arası mesafe verileri

İnce Film Adı	2θ (°)	FWHM	D	δx10 <sup>-3</sup> (nm <sup>2</sup> )	εx(10 <sup>3</sup> )	d (Å)
TiO <sub>2</sub>	25,32	0,45	18,09	3,05	8,74	3,51
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(0.5)	25,30	0,59	13,80	5,25	11,47	3,51
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(2.0)	25,29	0,49	16,61	3,62	9,53	3,52
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(3.0)	25,30	0,39	20,88	2,29	7,58	3,52
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(4.0)	25,30	0,55	14,80	4,56	10,69	3,52
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(6.0)	25,29	0,51	15,96	3,92	9,92	3,52
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(8.0)	25,29	0,40	20,35	2,41	7,78	3,52
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(10.0)	25,29	0,48	16,96	3,47	9,33	3,52

#### 4.4.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri

Şekil 4.14' te TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(3.0), TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(8.0) ve CoPc(III) filmlerin SEM görüntülerine yer verilmiştir. Filmlerin büyütmeleri TiO<sub>2</sub> filmi için 300 kX, TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(3.0) ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(8.0) filmleri için 200 kX' tir. Sağ alt köşede yer alan ölçek ise TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(3.0) ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(8.0) filmleri için 100 nm' yi, CoPc filmleri için 1µm' yi göstermektedir.

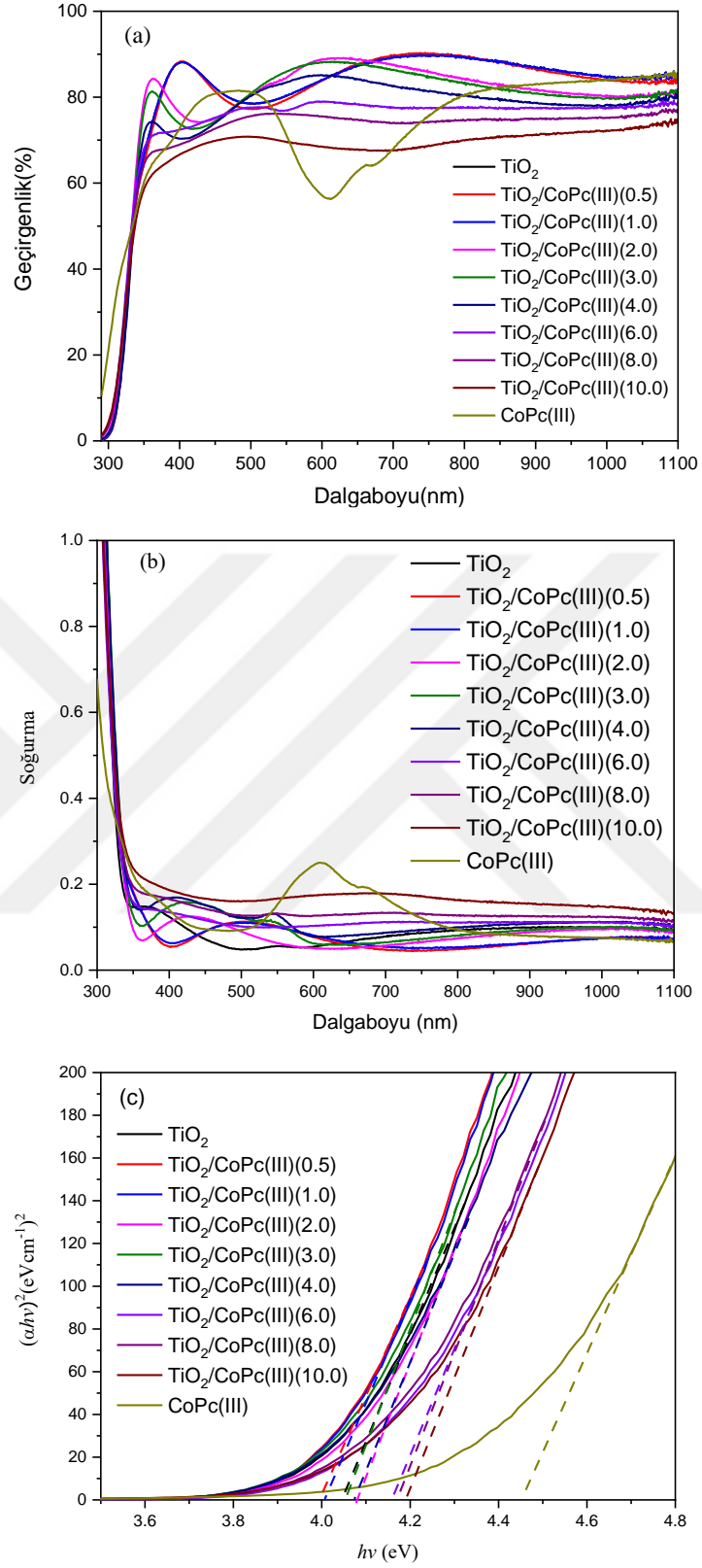
Filmlerde SEM görüntülerinde belirgin bir fark görülmekle beraber; homojen kaplı filmlerin oluştuğu belirlenmiştir. Saf CoPc(III) filmler küresel olarak toplanmalar göstermiştir.



Şekil 4.14. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(3.0), TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(8.0) ve CoPc(III) filmlerinin SEM görüntüleri

#### 4.4.3. Filmlerin Optik Özellikleri

CoPc(III) katkılı TiO<sub>2</sub> filmler hazırlandıktan sonra UV-Vis ölçümleri alınarak aşağıda yer alan Şekil 4.15.' te yer alan geçirgenlik grafiği çizilmiştir. Saf CoPc(III) filmleri 613 nm civarında ve 675 nm civarında kuvvetli bir soğurma gerçekleştirir artan katkı miktarındaki pik kaybını açıklayabilmektedir. Bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Özçesmeçi, 2017). TiO<sub>2</sub>/CoPc(III) filmler kızılötesi bölgede katkı konsantrasyonunun artışı ile geçirgenlikleri azalmış, B-bandındaki maksimum geçirgenlik noktaları CoPc(III) katkısıyla beraber 402 nm' den 361 nm' ye kaymıştır. Ayrıca, filmlerin hesaplanan kalınlıkları TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(0.5), TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(1.0), TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(2.0), TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(3.0) ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(4.0) filmleri için sırasıyla 191, 241, 251, 194, 192 ve 205 nm' dir. Diğer filmlerin geçirgenlik grafikleri PARAV programıyla hesaplamaya uygun olmadığından kalınlıkları hesaplanamamıştır.



Şekil 4.15.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(III)}(x)$  ( $x=0.5-10.0$ ) ve  $\text{CoPc(III)}$  filmlerine ait (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri

Katkılı filmlerin soğurma grafiklerinde CoPc(III) ye ait spesifik pikler görülmemiş olup katkı miktarı artmasıyla soğurma artmıştır. Ayrıca filmlerin yasak enerji aralığında ilk katkılamayla (TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(0.5)) beraber yasak enerji aralığı önce azalmış sonrasında artan CoPc(III) miktarıyla artış göstermiştir. Bu artış TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(6.0) filmlerden itibaren daha belirgin olarak gözlenmiştir. Saf CoPc(III) yasak enerji aralığı literatürle uyumludur (Sarigül ve ark., 2021).

Çizelge 4.12. TiO<sub>2</sub>, CoPc(III) ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(x) (x=0.5-10.0) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri

Film Adı	Yasak Enerji Aralığı (eV) ( $\pm 0.02$ )
TiO <sub>2</sub>	4,04
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(0.5)	4,00
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(1.0)	4,00
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(2.0)	4,08
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(3.0)	4,06
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(4.0)	4,07
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(6.0)	4,16
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(8.0)	4,17
TiO <sub>2</sub> /CoPc(III)(10.0)	4,19
CoPc(III)	4,45

#### 4.5. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] Ftalosiyanin İçeren Filmlerin Hazırlanması

Çalışmada yer alan tek metalsiz Pc'dir. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>Pc(IV) ve H<sub>2</sub>Pc(IV) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları Çizelge 4.13' de verilmiştir.

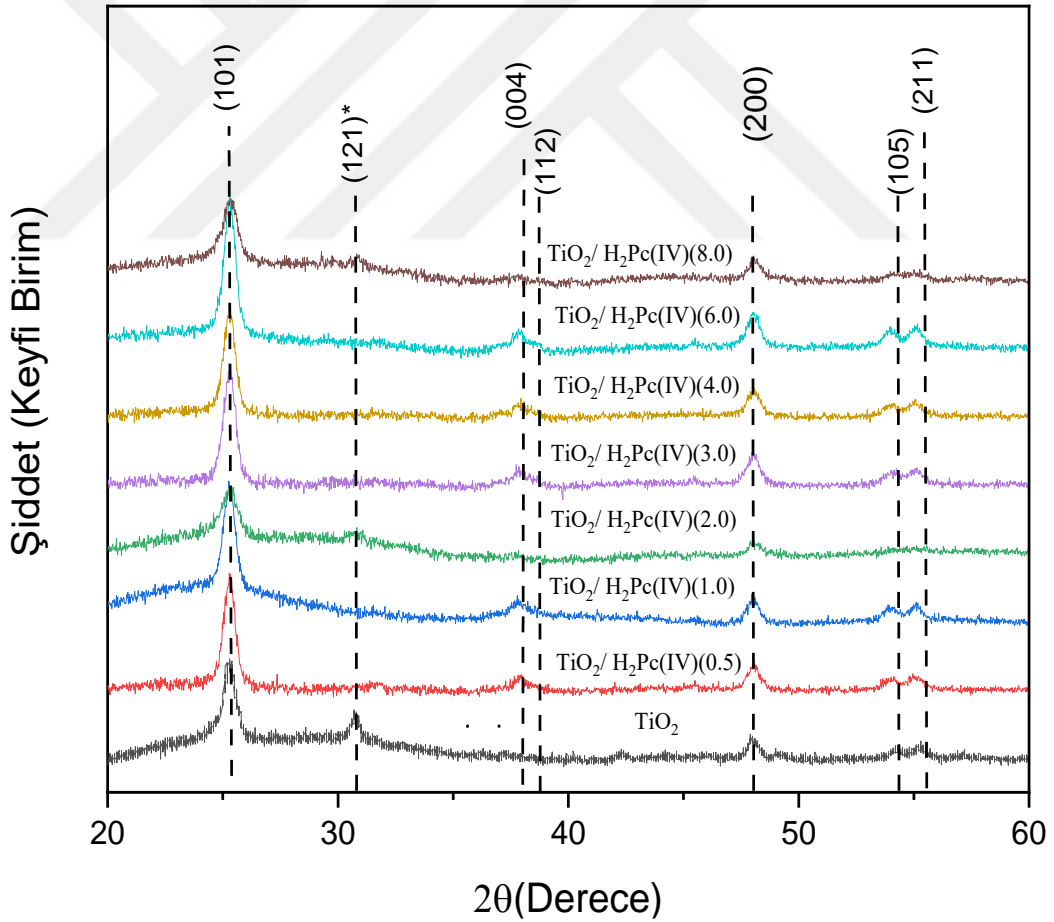
Çizelge 4.13. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV) ve H<sub>2</sub>Pc(IV) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları

Çözelti Adı	TiO <sub>2</sub> Çözelti Miktarı (ml)	H <sub>2</sub> Pc(IV) Miktarı (mg)	DMF Miktarı (µl)
TiO <sub>2</sub>	5	-	-
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(0.5)	5	0.5	100
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(1.0)	5	1	100
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(2.0)	5	2	100
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(3.0)	5	3	100
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(4.0)	5	4	100
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(6.0)	5	6	100
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(8.0)	5	8	100
H <sub>2</sub> Pc(IV)	-	4	100

#### 4.5.1. Filmlerin Yapısal Analizleri

TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(x) (x=0.5-8.0 arası değerler) filmleri 550 °C' de 90 dakika tavlansak XRD ölçümleri alındı. Filmlere ait kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafeler hesaplandı. Filmlerin anataz yapıda olduğu belirlenmiş ve ICDD'nin 01-075-2547 kart numarasıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Filmlerin (101), (004), (112), (200), (105), (211) düzlemlerinde yönelim gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.16). Filmlerin dislokasyon yoğunluklarının 8,74-16,54(x10<sup>-3</sup>) nm<sup>2</sup> arasında değiştiği belirlenmiştir.

Film içi gerilmeler 7,97(x10<sup>3</sup>) ila 27,21(x10<sup>3</sup>) arasında değiştiği tespit edilmiştir. Düzlemler arası mesafe TiO<sub>2</sub> filmler için 3,51 Å, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV) filmler için ise 3,51-3,52 Å değerlerinde olmuştur.



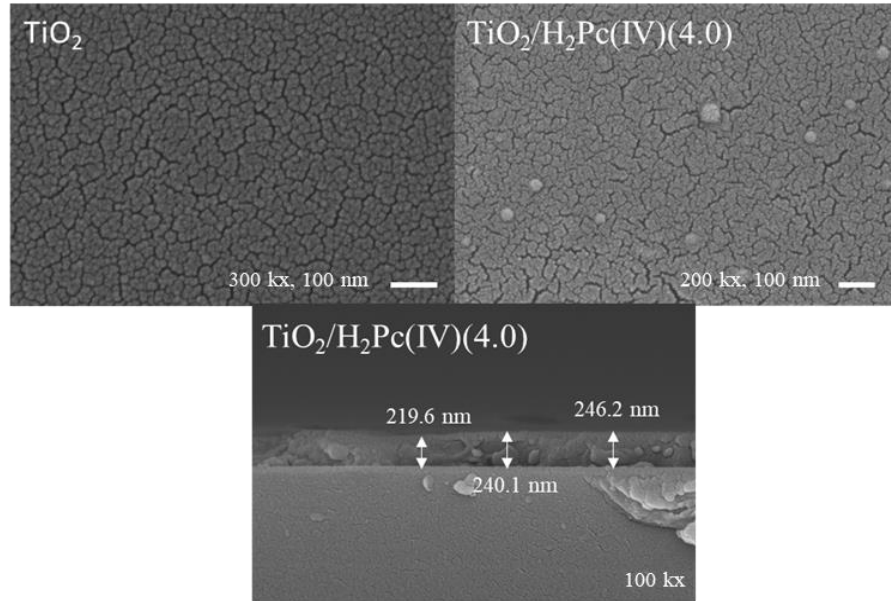
Şekil 4.16. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(x) (x=0.5-8.0) filmlerine ait XRD grafikleri

Çizelge 4.14. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV) x) (x=0.5-8.0) filmlerin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe verileri

İnce Film Adı	2θ (°)	FWHM	D	δx10 <sup>-3</sup> (nm <sup>2</sup> )	εx(10 <sup>3</sup> )	d (Å)
TiO <sub>2</sub>	25,32	0,45	18,09	3,05	8,74	3,51
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(0.5)	25,27	0,54	15,08	4,10	10,51	3,52
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(1.0)	25,27	0,85	9,58	10,90	16,54	3,52
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(2.0)	25,32	0,50	16,28	3,77	9,71	3,51
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(3.0)	25,34	0,56	14,54	4,73	10,87	3,51
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(4.0)	25,27	0,56	14,54	4,73	10,90	3,52
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(6.0)	25,30	0,55	14,80	4,56	10,69	3,52
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(8.0)	25,34	0,60	13,57	5,43	11065	3,51

#### 4.5.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri

Şekil 4.17’ de TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0) filmlerine ait yüzey SEM görüntüleri ve kesit SEM görüntüleri yer almaktadır. Filmlerin büyötmeleri TiO<sub>2</sub> filmi için 300 kX, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0) filmi için 200 kX’ tir. Sağ alt köşede yer alan ölçek ise 100 nm’ yi göstermektedir. Filmlerin homojen olarak kaplandığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır ve H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0) filmi üzerinde ara ara küreciklerin oluştuğu belirlenmiştir. H<sub>2</sub>Pc(IV) katkısının film morfolojisini değıştirdiğı gözlenmiştir. H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0) filminin kalınlığı kesit-SEM görüntülerinden ölçülmüştür ve ortalama 235 nm bulunmuştur.



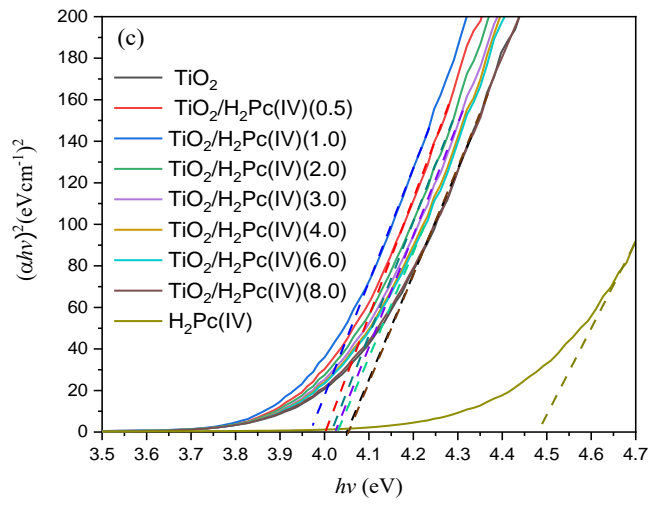
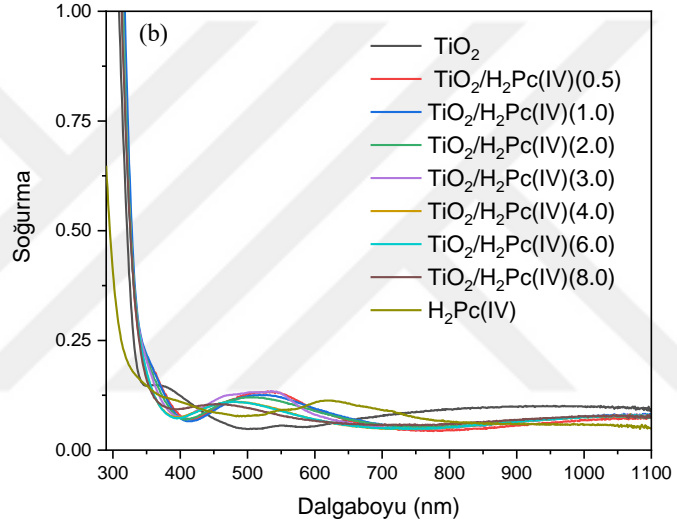
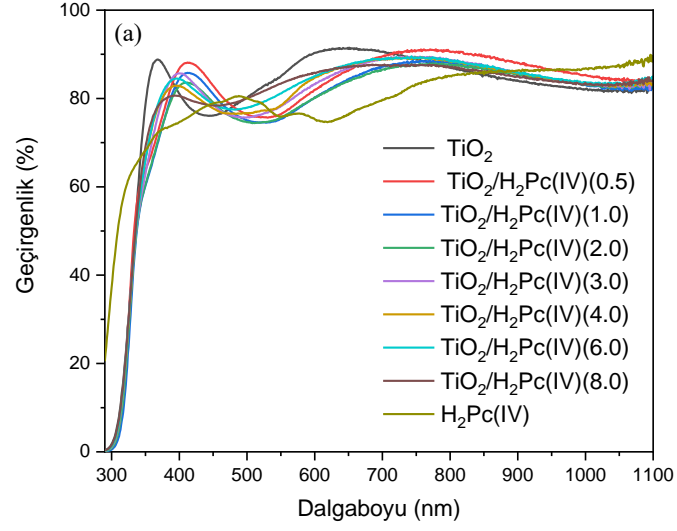
Şekil 4.17. Üst panellerde TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0) filmlerinin SEM görüntüleri ve alt panelde ise TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0) filminin kesit görüntüsü yer almaktadır.

### 4.5.3. Filmlerin Optik Özellikleri

Çalışmada hazırlanan H<sub>2</sub>Pc(IV) katkılı filmlerin UV-Vis grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.18.). Filmler ilk katkılamayla beraber (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(0.5)) TiO<sub>2</sub> filmlerinin optik özelliklerini değiştirdiği gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV) filmleri ilk katkılamayla (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(0.5)) beraber geçirgenliğin 500-700 nm aralığında azaldığı ve H<sub>2</sub>Pc(IV) katkısının hem Q-bandında hem de B-bandında kaymalara sebebiyet verdiği görülmüştür. Kızılötesi bölgede TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(x) filmler saf TiO<sub>2</sub> filmlere göre daha fazla geçirgenliğe sahip olmuşlardır.

Diğer MPC'lerin aksine metalsiz ftalosiyanın içeren filmlerde katkı miktarı arttıkça önce geçirgenliğin azaldığı yüksek katkılamalarda ise geçirgenliğin arttığı gözlemlendi. H<sub>2</sub>Pc(IV) katkılamasıyla herhangi Pc spesifik soğurma piki gözlenmemiştir. Literatürde H<sub>2</sub>Pc(IV) ince filmleri ile yapılmış olan çalışmada saf H<sub>2</sub>Pc(IV) filmlerinin geçirgenlik grafiklerinde 615 nm' de tek pik gözlemlenmiş ve yasak enerji aralığının 4.54 eV civarında olduğunu belirtmiştir (Özçesmeci ve ark., 2018). Yaptığımız bu çalışmada ise 615 nm' de pik gözlemlenmiş olup yasak enerji aralığının 4.48 eV civarında olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiş olup ortaya çıkan küçük farkların çalışmaların farklı deney koşulları ve çözücülerle gerçekleştiğinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Hazırlanan filmlere ait hesaplanan yasak enerji aralıkları Çizelge 4.15' te belirtilmiştir.

H<sub>2</sub>Pc(IV) katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yasak enerji aralıklarında önce azalma daha sonra katkı miktarına bağlı olarak artış görülmüştür. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(0.5), TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(1.0), TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(2.0), TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(3.0), TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0), TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(6.0) ve TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(8.0) filmleri için hesaplanan kalınlıklar sırasıyla 191, 255, 257, 257, 240, 242, 243 ve 256 nm' dir.



Şekil 4.18.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(x)$  ( $x=0.5-8.0$ ) ve  $\text{H}_2\text{Pc(IV)}$  filmlerin (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri

Çizelge 4.15. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV) (x) (x=0.5-8.0) ve H<sub>2</sub>Pc(IV) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri

Film Adı	Yasak Enerji Aralığı (eV) ( $\pm 0.02$ )
TiO <sub>2</sub>	4,04
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(0.5)	3,99
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(1.0)	3,96
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(2.0)	4,00
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(3.0)	4,01
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(4.0)	4,02
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(6.0)	4,03
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(8.0)	4,04
H <sub>2</sub> Pc(IV)	4,48

#### 4.6. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi)] Çinko(II) Ftalosiyanın İçeren Filmlerin Hazırlanması

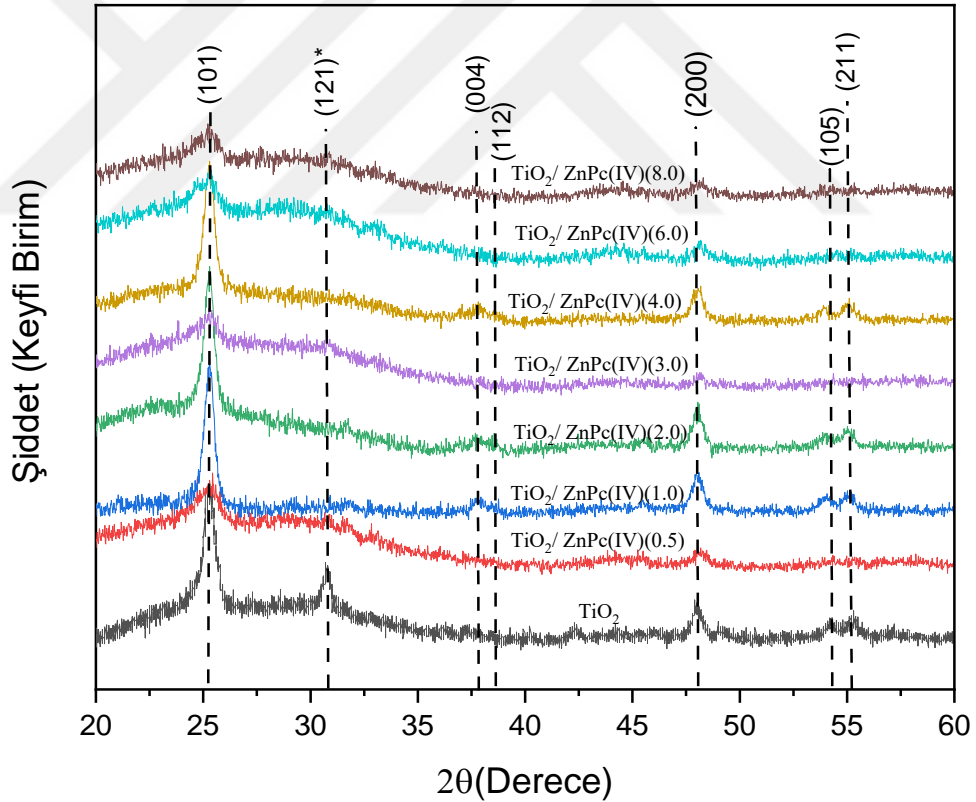
TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodlar Çizelge 4.16.' da gösterilmiştir. Kaplama aşamasında 10 mg içeren TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)/DMF çözeltileri de denendi ancak homojen film elde edilemediğinden çalışmadan çıkarılmışlardır.

Çizelge 4.16. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV) ve ZnPc(IV) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları

Çözelti Adı	TiO <sub>2</sub> Çözelti Miktarı (ml)	ZnPc(IV) Miktarı (mg)	DMF Miktarı (µl)
TiO <sub>2</sub>	5	-	-
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(0.5)	5	0.5	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(1.0)	5	1	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(2.0)	5	2	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(3.0)	5	3	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(4.0)	5	4	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(6.0)	5	6	100
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(8.0)	5	8	100
ZnPc(IV)	-	4	100

#### 4.6.1. Filmlerin Yapısal Özellikleri

Tavlanan  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}$  filmlerin anataz yapıda olduğu ve ICDD' nin 01-075-2544 kart numarasıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Filmlerin (101), (004), (112), (200), (105) ve (211) düzlemlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.19.).  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}(x)$  ( $x=0.5-8.0$ ) brokit yapısı göstermediği gibi anataz pik şiddetlerinin  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}$  filmlerine kıyasla düşük olduğu görülmüştür. En şiddetli pik (101) düzleminde oluşmuştur. Ayrıca  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}(6.0)$  ve  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(8.0)$  filmlerinde sadece (101) ve (200) düzlemleri belirlenmiştir. Filmlere ait XRD verileri, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe değerleri Çizelge 4.17' de yer almaktadır. Filmlerin kristal boyutunun 7,54-18,09 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Filmlerin dislokasyon yoğunluğu  $3,05-17,60 (x10^{-3}) \text{ nm}^2$  arasında, gerilmelerin ise  $8,74-21,06 (x10^3)$  arasında değiştiği belirlenmiştir.



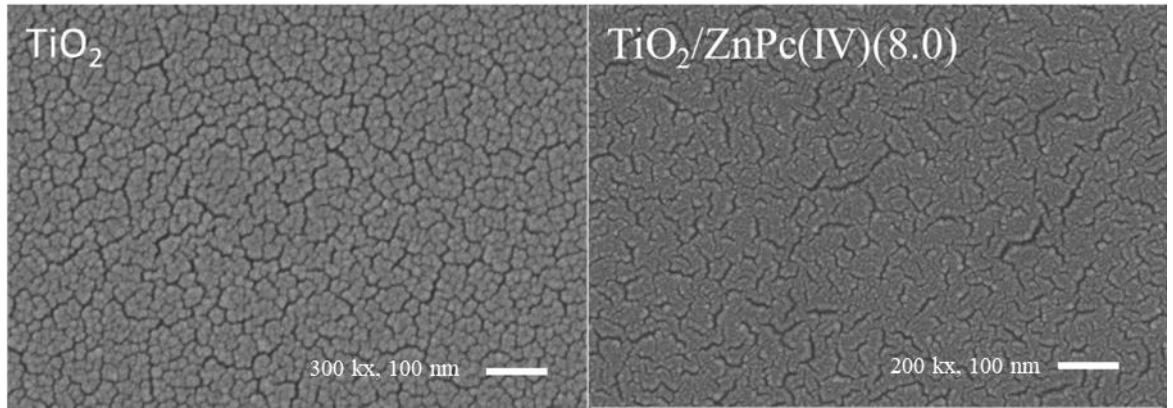
Şekil 4.19.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}(x)$  ( $x=0.5-8.0$ ) filmlerinin XRD grafikleri

Çizelge 4.17. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(x) (x=0.5-8.0) filmlerinin XRD, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe verileri

İnce Film	2θ(°)	FWHM	D	δx10 <sup>-3</sup> (nm <sup>2</sup> )	εx(10 <sup>3</sup> )	d (Å)
TiO <sub>2</sub>	25,32	0,45	18,09	3,05	8,74	3,51
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(0.5)	25,29	0,93	8,68	13,26	18,24	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(1.0)	25,30	0,52	15,66	4,08	10,11	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(2.0)	25,30	0,48	16,96	3,48	9,33	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(3.0)	25,26	0,85	9,58	10,90	16,55	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(4.0)	25,30	0,55	14,80	4,56	10,69	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(6.0)	25,28	1,07	7,61	17,27	20,82	3,52
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(8.0)	25,22	1,08	7,54	17,60	21,06	3,53

#### 4.6.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri

Şekil 4.20’ de TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(4.0) filmlerine ait yüzey SEM görüntüleri ve yer almaktadır. (Şekil 4.19.). Filmlerin büyütmeleri TiO<sub>2</sub> filmi için 300 kX, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(8.0) filmi için 200 kX’ tir. Sağ alt köşede yer alan ölçek ise 100 nm’ yi göstermektedir. Filmlerin SEM görüntülerinden homojen kaplandığı ve ZnPc(IV) moleküllerinin herhangi bir agregasyon yapmadığı görülmüştür. Ayrıca, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(8.0) filmlerinin saf TiO<sub>2</sub> filmlerinden farklı morfolojik özellik gösterdiği ve daha çatlaklı bir yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.20. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(8.0) filmlerinin SEM görüntüsü

#### 4.6.3. Filmlerin Optik Özellikleri

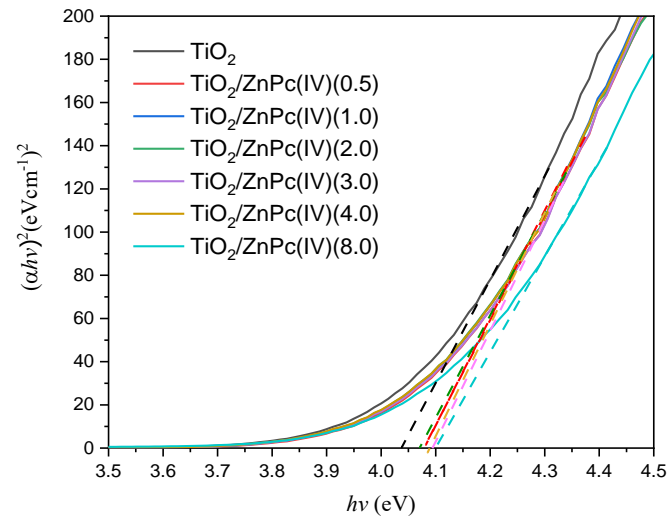
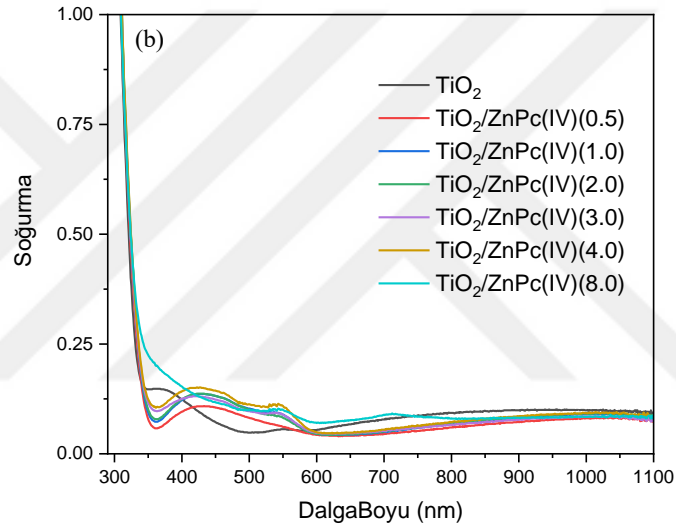
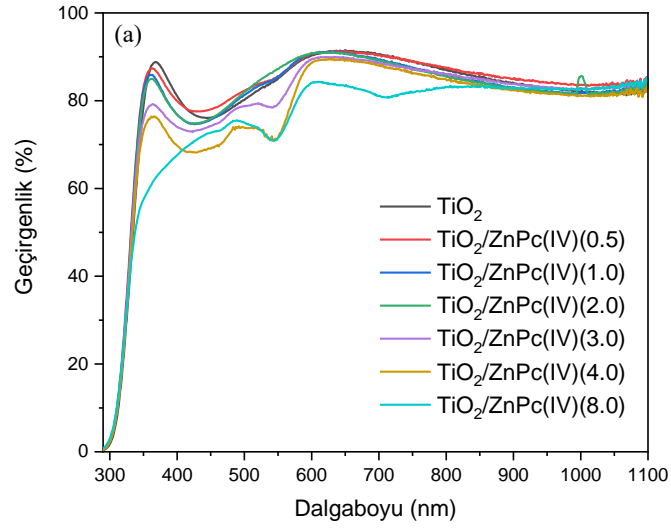
TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(x) filmleri hazırlandıktan sonra UV-Vis ölçümleri alınmıştır. Filmlerin ZnPc(IV) katkısının artması ile 350-450 nm arasında geçirgenlikleri azalmış

ve tepe noktaları kaymıştır. Saf ZnPc(IV) filmi DMF ile hazırlanamamıştır. Filmlerin katkı oranı artıkça B-bandında soğurmaların arttığı belirlenmiştir. Filmlerin 800 nm ve sonrasında ortalama %83 geçirgenlik göstermiştir. Yüksek ZnPc(IV) katkısı içeren TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(3.0), TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(4.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(8.0) filmleri 543' nm de yüksek soğurma gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 4.21.).

TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(6.0) filmlerinin Q-bandında 625 nm ve 685 nm' de iki adet pik gözlemiştir. Ayrıca filmlerin yasak enerji aralığının 4,04-4,10 eV arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.18.). Çalışmada DMF kullanılarak saf ZnPc(IV) filmleri üretilmemiştir. Bu sebepten dolayı literatürle karşılaştırma yapılamamış ancak filmlerin katkılama miktarı artıkça yasak enerji aralığında arttığı belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(0.5) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(1.0) filmleri için hesaplanan kalınlıklar sırasıyla 191 nm, 199 nm ve 192 nm' dir. Diğer filmlerin geçirgenlik spektrumları PARAV programı için uygun olmadığından kalınlıkları hesaplanamamıştır.

Çizelge 4.18. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(x) (x=0.5-6.0) ve ZnPc(IV) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri

<b>Film Adı</b>	<b>Yasak Enerji (eV) (<math>\pm 0.02</math>)</b>
TiO <sub>2</sub>	4,04
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(0.5)	4,08
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(1.0)	4,08
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(2.0)	4,07
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(3.0)	4,09
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(4.0)	4,09
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(8.0)	4,10



Şekil 4.21.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}(x)$  ( $x=0.5-6.0$ ) ve  $\text{ZnPc(IV)}$  filmlerine ait (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri

#### 4.7. Tetrakis ({1-[(Z/E)-fenilazo]-2-naftil}oksi) Kobalt(II) Ftalosiyenin İçeren Filmlerin Hazırlanması

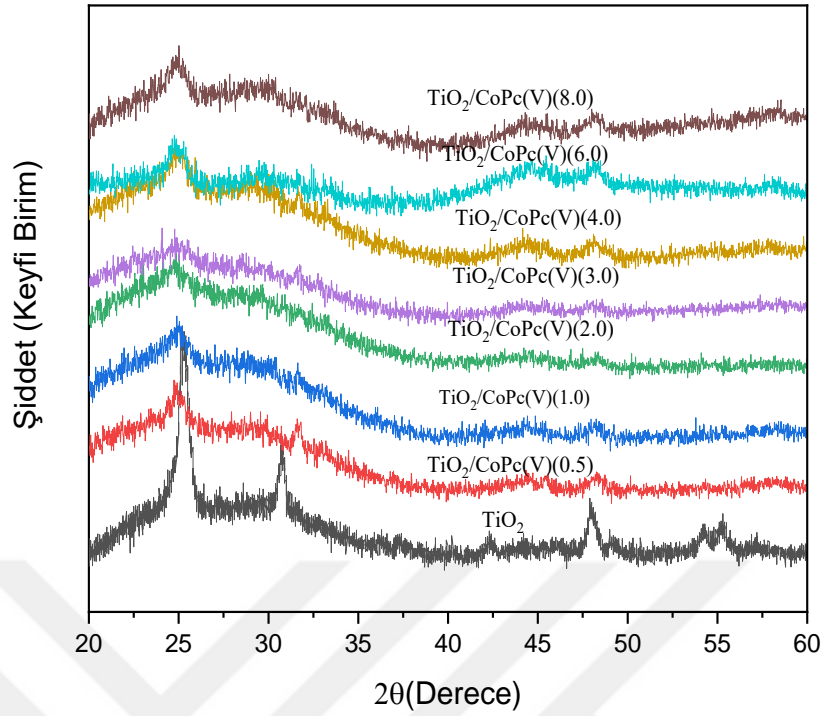
TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)(x) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodlarına Çizelge 4.19.' da yer verilmiştir. Filmler kaplama aşamasında saf CoPc(V) ve 10 mg içeren TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)/DMF çözeltileri de denendi ancak filmler homojen oluşmadığından çalışmadan çıkarılmışlardır.

Çizelge 4.19. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/CoPc(V) ve CoPc(V) filmlerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler, çözücü miktarları ve hazırlanan filmlerin numune kodları

Çözelti Adı	TiO <sub>2</sub> Çözelti Miktarı (ml)	CoPc(III) Miktarı (mg)	DMF Miktarı (µl)
TiO <sub>2</sub>	5	-	-
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(0.5)	5	0.5	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(1.0)	5	1	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(2.0)	5	2	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(3.0)	5	3	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(4.0)	5	4	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(6.0)	5	6	100
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(8.0)	5	8	100

##### 4.7.1. Filmlerin Yapısal Analizi

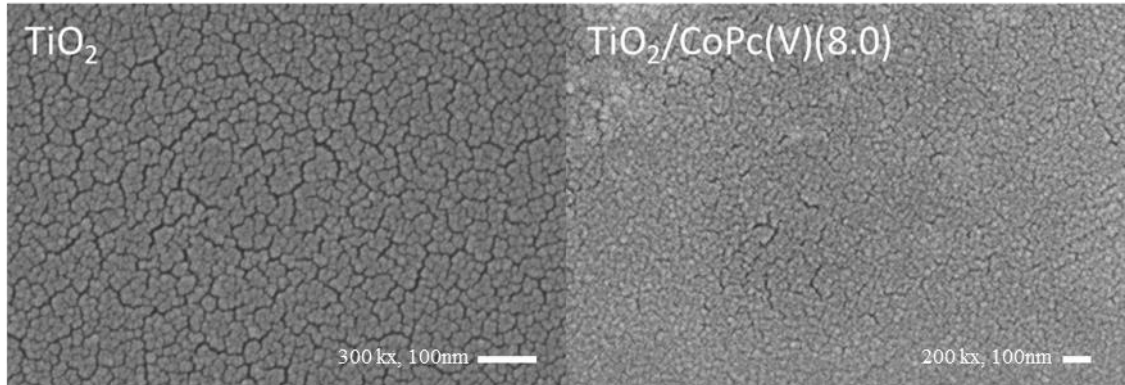
Tavlanan TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)(x) filmlerine ait XRD grafiklerinden yeterli kristal yapıya sahip olmadıkları ve pik şiddetlerinin oldukça zayıf oldukları belirlenmiştir (Şekil 4.22.). Bu nedenden dolayı filmlere ait veri olmadığından kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe hesaplanamamıştır.



Şekil 4.22.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(x)$  ( $x=0.5-8.0$ ) filmlerine ait XRD grafikleri

#### 4.7.2. Filmlerin Morfolojik Özellikleri

Şekil 4.23' te  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(IV)}(4.0)$  filmlerine ait yüzey SEM görüntüleri yer almaktadır. Filmlerin büyütmeleri  $\text{TiO}_2$  filmi için 300 kX,  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(8.0)$  filmi için 200 kX' tir. Sağ alt köşede yer alan ölçek ise 100 nm' yi göstermektedir. Filmlerin SEM görüntülerinden homojen kaplandığı ve CoPc(V) moleküllerin herhangi bir agregasyon yapmadığı görülmüştür.  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(8.0)$  filmlerinin  $\text{TiO}_2$  filmlere göre daha küçük tanecikli bir yapı ve daha az çatlaklı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

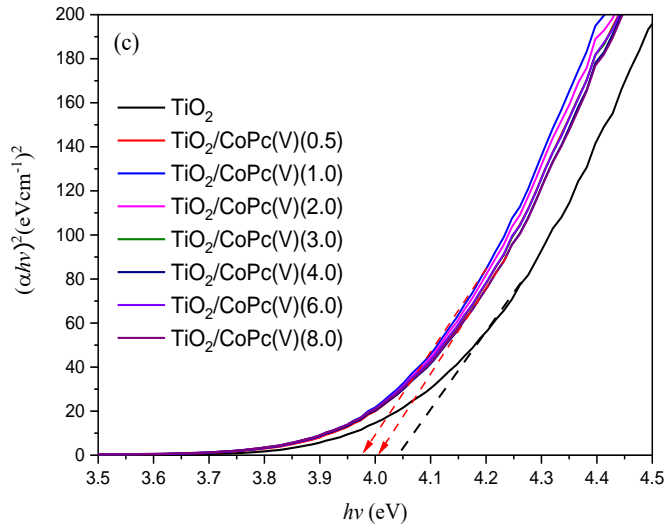
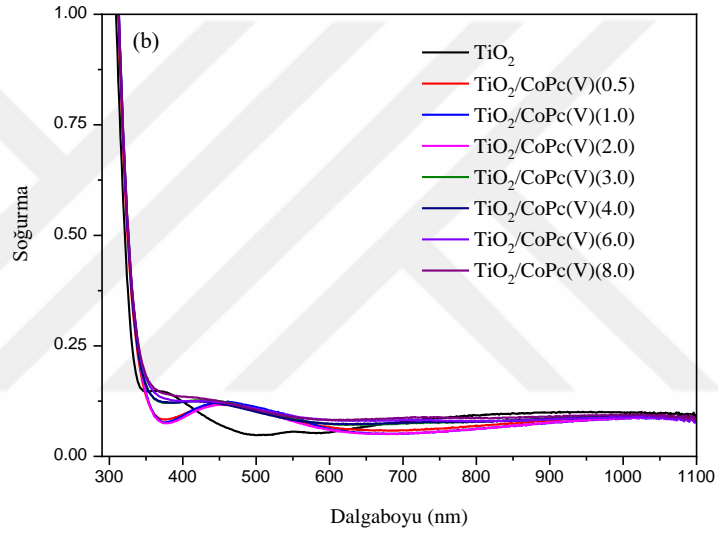
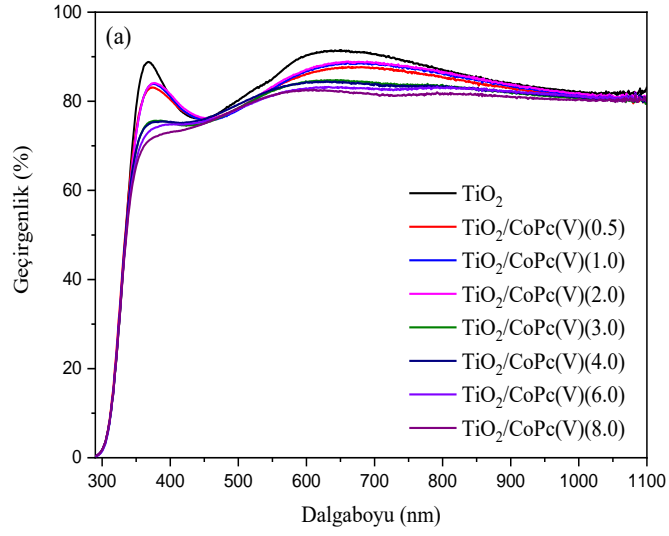


Şekil 4.23 . $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(8.0)$  filmlerinin SEM görüntüleri

### 4.7.3. Filmlerin Optik Özellikleri

TiO<sub>2</sub>/CoPc(V) filmler hazırlandıktan sonra UV-Vis ölçümleri alınarak Şekil 4.24.' de yer alan geçirgenlik grafiği çizilmiştir. TiO<sub>2</sub>/CoPc(V) katkılı filmlerin katkı oranının artması ile beraber hem spektrumun neredeyse tamamında geçirgenlikte azalma meydana gelmiştir. TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)(0.5), TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)(1.0) ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)(2.0) filmleri için geçirgenlik değerleri benzer olmuştur. TiO<sub>2</sub>/CoPc(V) (3.0) ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)(4.0) için ise kısmı olarak bir fark gözlenmiş olup geçirgenlikte azalma meydana gelmiştir. TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)(3.0) ve daha fazla katkılama oranları içeren TiO<sub>2</sub>/CoPc(V) filmlerde saf TiO<sub>2</sub>' de görülen tepe noktaları kaybolmuştur. Artan CoPc(V) konsantrasyonuyla beraber geçirgenlik Q-bandında %91' den %81' e kadar azalma göstermiştir. Katkı konsantrasyonunun artmasıyla beraber geçirgenlik B-bandında da azalma göstermiştir. Filmlerdeki B-bandındaki azalma %89' dan %82' e kadardır. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)(x) filmleri 339 nm' den küçük dalgalarda aynı geçirgenlik değerlerine sahiptirler.

Filmlerin soğurma spektrumlarında CoPc(IV) katkı miktarının artmasıyla beraber değişimler belirlenmiştir. Ancak yasak enerji aralığında ilk katkılama ile beraber bir miktar düşüş göstermiş olup katkı miktarının artmasıyla çok az bir değişim görülmüştür (Çizelge 4.20.). Filmlerinin yasak enerji aralığı saf TiO<sub>2</sub> filmleri için 4,04 eV, TiO<sub>2</sub>/CoPc(V) filmlerinin yasak enerji aralığı ise 3,96-3,98 eV aralığında değişmektedir.



Şekil 4.24. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)(x) (x=0.5-8.0) filmlerinin a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri

Çizelge 4.20. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(V)(x) (x=0.5-8.0) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri

Film Adı	Yasak Enerji Aralığı (eV) ( $\pm 0.02$ )
TiO <sub>2</sub>	4,04
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V) (0.5)	3,98
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(1.0)	3,96
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(2.0)	3,97
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(3.0)	3,97
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(4.0)	3,98
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(6.0)	3,98
TiO <sub>2</sub> /CoPc(V)(8.0)	3,98

#### 4.8. Katkılı Filmlerin Karşılaştırılması

MPc katkıli filmlerin birbirleri ile kıyaslanabilmesi için tez çalışmasında hazırlanan bütün filmlerin optik özellikleri incelendi ve TiO<sub>2</sub>/MPc(I-V)(4.0) katkıli filmlerin kıyaslanması uygun görüldü. Bunun sebebi düşük katkılamalarda Pc' ye ait spesifik piklerin görülmemesi ve/veya optik ölçümlerinde belirgin bir farkın görülmemesi olarak belirtilebilir.

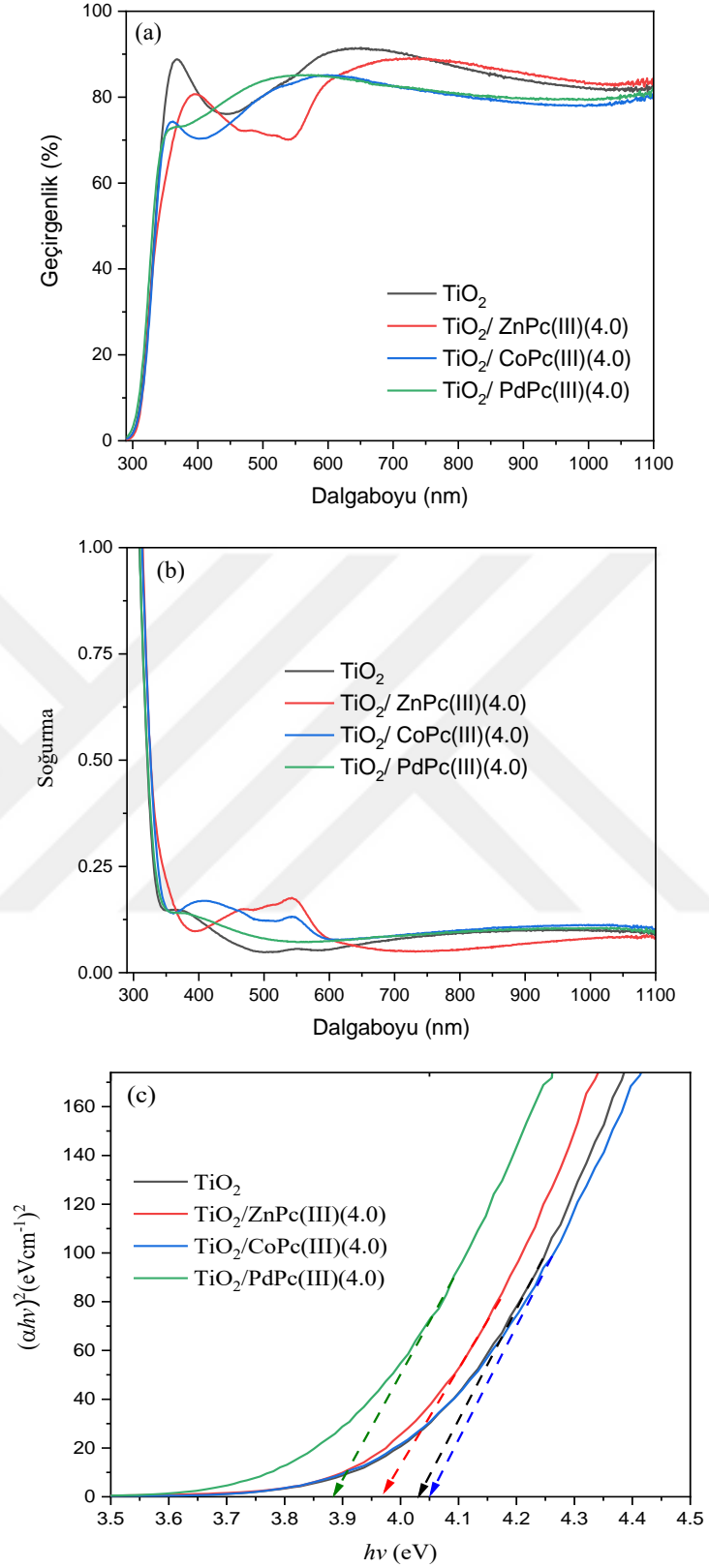
Filmlerin kıyaslanmasında aynı Pc molekül grubundaki farklı merkezi metal içeren MPc' ler kullanıldığı gibi, aynı Pc iskeletine sahip fakat farklı yan bağları olan MPc' ler de kıyaslanmıştır.

##### 4.8.1. Aynı Süstitüe Grup İçeren Farklı MPc Katkılı TiO<sub>2</sub> Filmler

###### 4.8.1.1 2,9/10,16/17,23/24 – Tetrakis [(2', 3', 5', 6' – tetraflor o- 4'- heksiltiyo - benziloksi)] Metalli Ftalosiyeninlerin Karşılaştırılması

MPc(III) serisi ftalosiyeninlerin sadece merkezi atomları farklıdır. Tez çalışmasına zenginlik katması amacıyla TiO<sub>2</sub>/PdPc(III)(4.0) filmi sadece kıyaslama yapmak için hazırlanmış ve UV-Vis ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.25.).

Pc' lerde sadece merkezi atomun farklı olmasının optik özellikleri değiştirdiği literatürde bilinmektedir. Katkılı olarak üretilen filmlerde de benzer durum geçerli olduğu yapılan bu çalışmada tekrar vurgulanmıştır. Filmlerin B bandı altındaki dalga boylarında benzer geçirgenlik ve soğurma özelliklerine sahip oldukları gözlenmiştir.



Şekil 4.25. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/MPc(III) filmlerinin a) geçirgenlik, b) soğurma ve c) yasak enerji aralığı grafikleri

Filmlerde asıl farklılık Q bandında ortaya çıkmıştır. Filmlerde MPc' ye ait spesifik pik sadece TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(4.0) filminde gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(4.0) filmi 540 nm' de %70 geçirgenlikte bir pik göstermiştir. Film 740 nm civarında TiO<sub>2</sub> filmlerle benzer geçirgenlik ve soğurma değerlerine sahiptir.

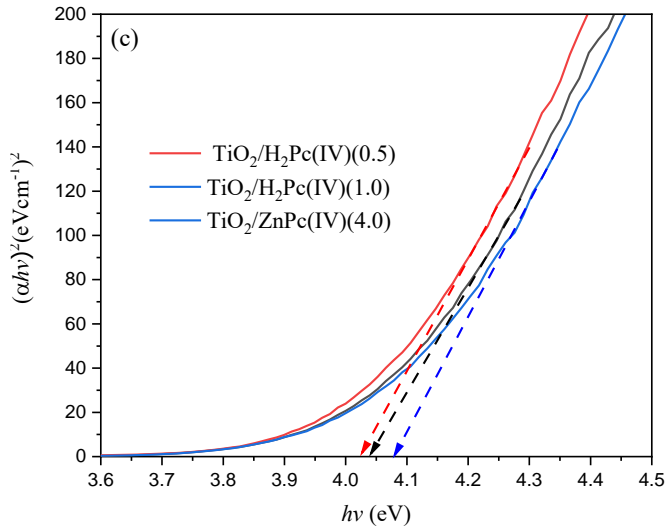
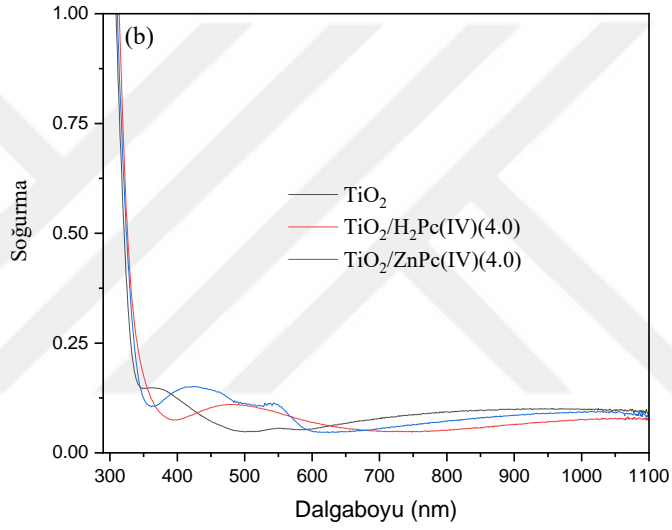
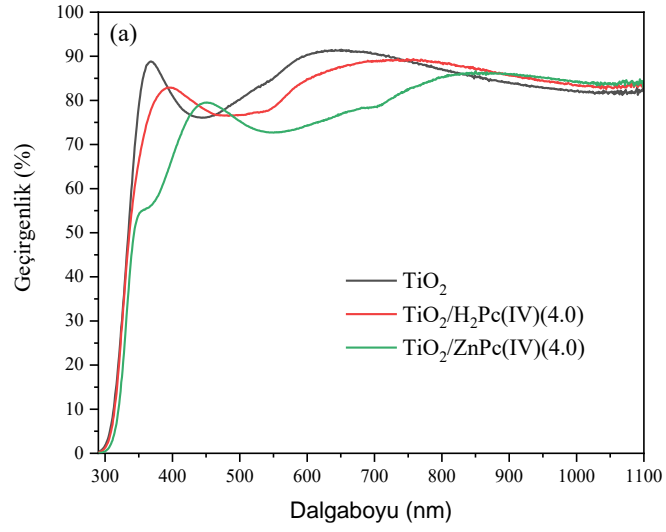
TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(4.0) ve TiO<sub>2</sub>/PdPc(III)(4.0) filmleri 550 nm'de sırasıyla %85 ve %84 geçirgenlik değerleri ile birbirine yakın geçirgenlik değerleri göstermiştir. Aralarındaki bu fark 740 nm civarında kapanmış ve neredeyse aynı geçirgenlik ve soğurma göstermiştir. Filmlerin bu bölgede sahip olduğu optik özellikler TiO<sub>2</sub> ve spesifik pik gösteren TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(4.0) filmlerden farklıdır. Çizelge 4.21'de görüldüğü gibi yasak enerji aralıkları Pc' lerin merkezinde yar alan atomun türüne göre değişmektedir.

Çizelge 4.21. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/MPc(III)(4.0) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri

Film Adı	Yasak Enerji Aralığı (eV) ( $\pm 0.02$ )
TiO <sub>2</sub>	4,04
TiO <sub>2</sub> / ZnPc(III)(4.0)	3,96
TiO <sub>2</sub> / CoPc(III)(4.0)	4,07
TiO <sub>2</sub> / PdPc(III)(4.0)	3,83

#### 4.8.1.2 (2',3',5',6'-Tetrafloro-4'-pentoksi-benziloksi) Grupları Taşıyan Tetra Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Karşılaştırılması

Pc(IV) serisi merkez oyuğunda metal atomu içermeyen H<sub>2</sub>Pc(IV) tek seridir. Çalışmaya dahil edilmesinin sebebi ise ZnPc(IV) serisi ile kıyaslanmak istenmesidir. Filmler birbirlerinden farklı optik özellikler göstermişlerdir (Şekil 4.26.). Pc(IV) katkısı filmlerin optik özelliklerini büyük oranda değiştirmiştir. TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(4.0) filmleri, B bandı ve Q bandında TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(4.0) filmlerine göre daha fazla geçirgenlik göstermiştir. Ayrıca UV-Vis grafiklerinde yer alan B bandı maksimum geçirgenlik tepeleri farklı dalgalı boylarında oluşmuştur. B bandı maksimum geçirgenlik değeri TiO<sub>2</sub> filmler için 368 nm' de %55 geçirgenlikte, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0) filmleri için 395 nm' de %81 geçirgenlikte ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(4.0) filmleri için 449 nm' de %79 geçirgenlikte olduğu tespit edilmiştir. TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(4.0) filmleri kızıl ötesi bölgede birbirine yakın ve TiO<sub>2</sub> filmlere göre ortalama %85 ile daha yüksek geçirgenlik göstermişlerdir. Filmlerin yasak enerji aralıkları TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV)(4.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(4.0) filmleri için 4,04, 4,02 ve 4,09 eV olmuştur (Çizelge 4.22).



Şekil 4.26. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/Pc(IV) filmlerinin (a) geçirgenlik (b)soğurma ve (c) yasak enerji aralığı grafikleri

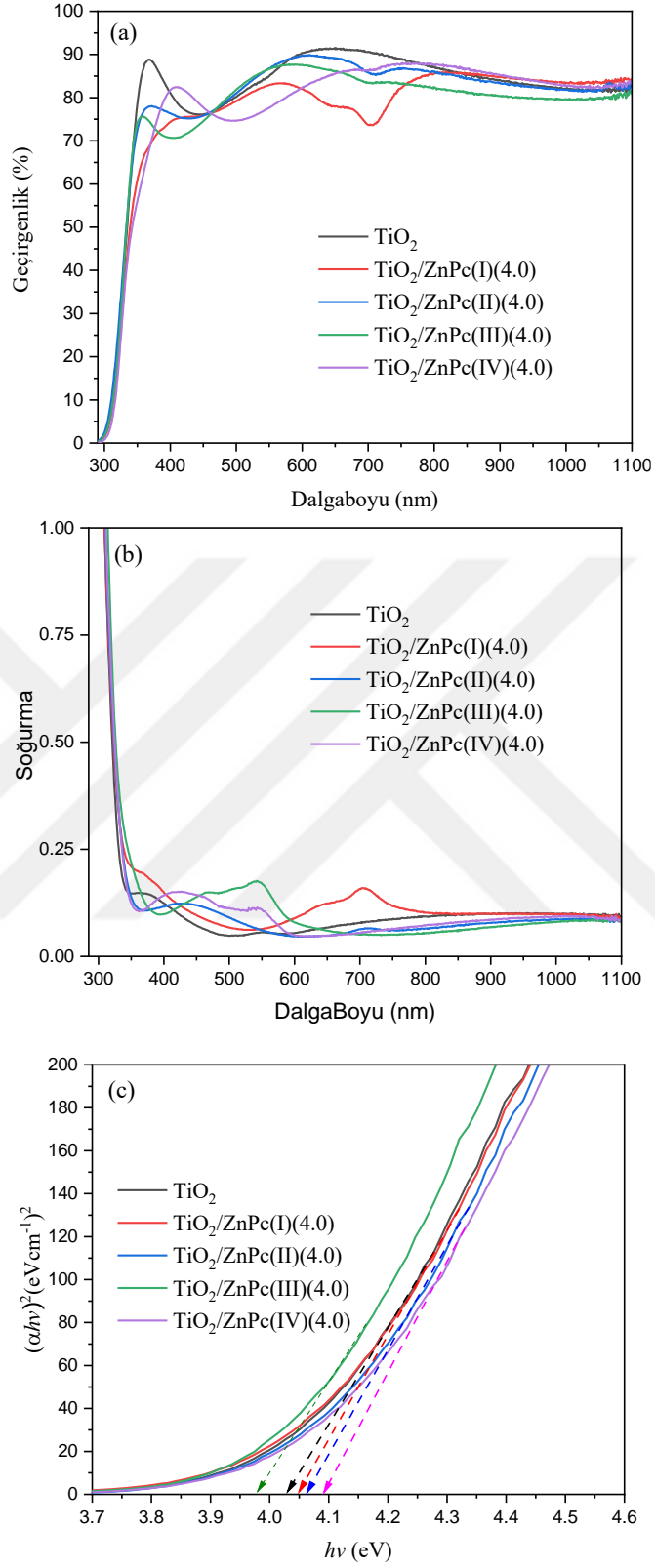
Çizelge 4.22. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/Pc(IV)(4.0) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri

Film Adı	Yasak Enerji Aralığı (eV) (±0.02)
TiO <sub>2</sub>	4,04
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Pc(IV)(4.0)	4,02
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(4.0)	4,09

#### 4.8.2. Farklı Süstitüe Grup İçeren Ftalosiyanın Katkılı TiO<sub>2</sub> Filmler

##### 4.8.2.1 Farklı Süstitüe Grup İçeren Çinko Ftalosiyanınlar

Temel iskeleti aynı fakat yan bağları farklı olan ZnPc(I-IV)' lerle hazırlanan TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I-IV)(4.0)' filmlerinin optik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir (Şekil 4.27.). Filmlerin B bandı ve Q bandında farklı optik özellikler taşıdığı belirlenmiştir. Filmlerde ZnPc' ye özgü spesifik pikler zayıf soğurma göstermişlerdir ve bu pikler TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(4.0) filmi için 707 nm' de %73 geçirgenlikte, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(4.0) filmi için 712 nm' de %85 geçirgenlikte, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(4.0) filmi için 700 nm' de %80 geçirgenlikte, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(4.0) filmi için ise 695 nm' de %86 geçirgenlikte olduğu tespit edilmiştir. Filmler farklı yapılarda olsa da 800 nm ve daha uzun dalgaboylarında benzer geçirgenlik davranışı göstermiştir. Filmlerin B ve Q bandındaki davranışı birbirlerinden farklı oluşu Pc makro molekülünün filmin optik özelliklerine farklı bir yapı oluşturduğunun bir kanıtı olarak nitelendirilebilir. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(4.0), TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(4.0), TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(4.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(IV)(4.0) filmlerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla 4.04, 4.06, 4.08, 3.96 ve 4.09 eV olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.23.). Filmlerin yasak enerji aralıklarının farklı süstitüe grup içermesine bağlı olarak değişik değerler aldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.27. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I-IV) filmlerinin (a) geçirgenlik (b)soğurma (c) yasak enerji aralığı grafikleri

Çizelge 4.23. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I-IV)(4.0) filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri

<b>Film Adı</b>	<b>Yasak Enerji Aralığı (eV) (±0.02)</b>
TiO <sub>2</sub>	4,04
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(I)(4.0)	4,06
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(II)(4.0)	4,08
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(III)(4.0)	3,96
TiO <sub>2</sub> /ZnPc(IV)(4.0)	4,09

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

MPc katkısıyla hazırlanan TiO<sub>2</sub> filmlerin optik özellikleri ile ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma yer almaktadır. Bu tez çalışmasında teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyeli yüksek olan MPc katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir.

DeneySEL çalışma bölümünde ilk önce periferel ve non-periferel konumlarda farklı süstitüe grup ve farklı merkezi metal atomu içeren toplam 7 adet MPc ve 1 adet H<sub>2</sub>Pc kullanılmıştır. Bunlar; ZnPc(I), ZnPc(II), ZnPc(III), ZnPc(IV), CoPc(III), CoPc(V), PdPc(IV) ve H<sub>2</sub>Pc(IV)' dir.

TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/MPc filmlerini hazırlamak için belirli oranlarda asetik asit, etanol ve titanyum (IV) bütoksit kullanılmıştır.

Filmlerin kaplanmasında ekonomik oluşu ve basit cihazlar gerektirmesi gibi özelliklerle dikkat çeken sol-jel döndürülerek kaplama yöntemi kullanılmıştır. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/MPc filmler cam taşıyıcı üzerine 5 katman olarak kaplanmıştır.

Filmlerin kullanım alanlarını belirlemede filmlerin yapısal, optik ve yüzey özellikleri büyük önem taşır. Bu amaçla kaplanan filmlerin özelliklerini belirlemede XRD, UV-Vis ve SEM analiz teknikleri kullanılmıştır. Hazırlanan filmlerin optik, yapısal ve morfolojik özelliklerine MPc türü ve MPc katkı oranının etkisi araştırılmıştır.

Hazırlanan saf TiO<sub>2</sub> filmlerin anataz ve brokit yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Filmlerin kristal boyutu ise 18.09 nm olarak hesaplanmıştır. Tercihli yönelimin anataz (101) düzleminde olduğu tespit edilmiştir. Filmde oluşan brokit yapısının yöneliminin ise (121) düzleminde olduğu belirlenmiştir. Filmlerde TiO<sub>2</sub>' nin rutil yapısı görülmemiştir. Bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüş ve (Kayani ve ark., 2020; Sarıgül, 2015) kaynağında yer alan çalışmayla benzer özellikleri taşıdığı gözlenmiştir. Filmler UV-Vis analizinde yüksek geçirgenlik ve düşük soğurma gösterdiği belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub> filminin direk geçişli yasak enerji aralığının 4.04 eV olduğu belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub> filmlerin SEM görüntüsünden homojen kaplandığı ve çatlaklı bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu çatlaklı yapının ayrıca (Ömer, 2019) kaynağındaki yapıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Çeşitli konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub>/MPc/DMF, TiO<sub>2</sub>/MPc/THF, TiO<sub>2</sub>/MPc/Aseton, TiO<sub>2</sub>/MPc/kloroform ve Pc çözeltileri hazırlanmıştır. Kloroform, aseton, THF ve DMF

çözücüleri kıyaslandığında ince film oluşturmada DMF' in daha verimli olduğu gözlenmiştir.

Çözeltilerin stabil ve filmlerin homojen oluşmasında DMF çözücüsünün etkili oluşu ve çalışmada kullanılan MPc' lerin ortak çözücüsü olduğundan tez çalışması MPc/DMF ve TiO<sub>2</sub>/MPc/DMF çözeltileri ile hazırlanan filmler üzerine durulmuştur.

ZnPc(I) kodlu ftalosiyanınle hazırlanan filmlerden TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(6.0)/DMF, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(8.0)/DMF ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(10.0)/DMF çözeltileri stabil olmalarına rağmen bu çözeltilerle hazırlanan filmlerin homojen olmadığı belirlendi. Filmlerde en düşük konsantrasyonla (ZnPc(I)(0.5) hazırlanmasıyla beraber TiO<sub>2</sub> filmine ait brokit (121) düzleminin kaybolduğu, kristal boyutunun azaldığı belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(4.0) filminin amorf olduğu gözlenmiştir. ZnPc(I) katkı miktarının artmasıyla filmlerin kristal boyutunun 15,6 nm' den 11,8 nm' ye doğru azaldığı tespit edilmiştir. Filmlerin Q bandındaki geçirgenliği katkı oranının artmasıyla azalmakta ve ZnPc(I) ait spesifik pikin 698 nm' de belirlediği gözlenmiştir. Katkı oranının artmasıyla 646 nm' de ikinci bir pik belirmektedir. Katkılı filmlerin 698 nm' de geçirgenliği %90' dan %73' e azalmakta ve saf ZnPc(I) filminin geçirgenlik değeri %63 olmaktadır. Benzer şekilde TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I) filmlerin B bandındaki geçirgenlik değerlerinin %88' den %63' e azaldığı ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I)(4.0) filminde B bandındaki pikin yok olduğu gözlenmiştir. Filmler bu aralıklarda TiO<sub>2</sub> filmlere göre daha yüksek soğurma göstermişlerdir. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(I) filmlerine ait yasak enerji aralığının 4.06-4.10 eV arasında değiştiği belirlenmiştir. PARAV yazılımı ile TiO<sub>2</sub>, ZnPc(I)(0.5) ve ZnPc(I)(1.0) katkılı filmlerin kalınlıkları sırasıyla 191, 193 ve 211 nm olarak bulunmuştur. Filmlerin SEM görüntülerinden homojen kaplandığı ve çatlaklı bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir.

ZnPc(II) kodlu ftalosiyanınle hazırlanan filmlerden TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(10.0) çözeltileri stabil olmalarına rağmen bu çözeltilerle hazırlanan filmlerin homojen olmadığı belirlendi. Filmlerin XRD grafiklerinde en düşük konsantrasyonla (ZnPc(II)(1.0) hazırlanmasıyla beraber brokit yapının kaybolduğu ve en şiddetli pik olan (101) anataz düzleminin tüm filmler için  $2\theta=25.3^\circ$  da belirlediği tespit edildi. Saf ZnPc(II)' in geçirgenlik spektrumunda Q-bandında geçirgenlik değerlerine bakıldığında 695 nm ve 639 nm' de sırasıyla %79 ve %80 geçirgenlik gösteren iki pik gözlemlendi. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(4.0), TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(6.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(8.0) numunelerinde ise Q-bandı 710 nm' de spesifik bir pikin varlığı görülmüştür. Pikin oluştuğu dalgaboyunun

ZnPc(II)'den farklı olması TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II) filmlerin elektron durumunun değişmesinden kaynaklanmaktadır. B-bandında ZnPc(II) konsantrasyonunun artmasıyla filmlerin geçirgenliğinin %89' dan %64' e kadar gerilediği belirlenmiştir. Kızıl ötesi bölgede saf ZnPc(II) filmler ortalama %91, TiO<sub>2</sub> filmler ortalama %83 geçirgenlik göstermişlerdir. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II) filmler ise artan ZnPc(II) konsantrasyonu ile beraber geçirgenlik değerlerinin %83' ten %78' e kadar azaldığı belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(0.5), TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(1.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(3.0) filmleri için hesaplanan kalınlıkları sırasıyla 192, 190, 190 ve 185 nm' dir. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II) filmlerinin yasak enerji aralığı birbirine çok yakın bir değerde yaklaşık 4.08 eV olmuştur. Filmlerin SEM görüntülerinden homojen kaplandığı ve çatlaklı bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca; TiO<sub>2</sub>/ZnPc(II)(8.0) filmlerinde yer yer küresel yapılar gözlenmiştir.

ZnPc(III) kodlu ftalosiyanimle hazırlanan filmlerden TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(8.0), TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(10.0) çözeltileri stabil olmalarına rağmen bu çözeltilerle hazırlanan filmlerin homojen olmadığı belirlendi. Filmlerin XRD analizlerinde TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(0.5) brokit yapıya ait (121) düzleminin pik şiddetinin TiO<sub>2</sub> filmlerden daha zayıf olduğu gözlemlendi. Brokit yapının daha yüksek katkılama oranı içeren filmlerde ise görülmediği belirlendi. Saf ZnPc(III) filmlerinin Uv-Vis analizleri incelendiğinde Q bandında 543 nm ve 463 nm civarında ise düşük bir ikinci pik gözlemlenmiştir. ZnPc(III)' e ait spesifik olan bu iki pikler TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(4.0) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(6.0) filmlerinde de tespit edilmiş ve geçirgenlik değerleri sırasıyla %69 ve %63 olarak belirlenmiştir. B-bandında ZnPc(III) konsantrasyonunun artmasıyla filmlerin geçirgenliğinin %89' dan %77' ye kadar gerilediği belirlenmiştir. Ayrıca bu bölgede yer alan maksimum geçirgenlik tepesinin TiO<sub>2</sub> filmleri için 368 nm' de ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III) filmleri için 398 nm' ye oluştuğu tespit edilmiştir. Kızılötesi bölgede ise TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III) filmleri saf TiO<sub>2</sub> filmlere göre daha yüksek geçirgenlik göstermişlerdir. TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(0.5) ve TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III)(1.0) filmleri için hesaplanan kalınlıklar sırasıyla 191, 242 ve 256 nm dir. Saf ZnPc(III) filminin enerji aralığının 4,48 eV gibi yüksek bir değer olduğu belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III) filmlerine ait yasak enerji aralığının ise 3,96-3,99 eV arasında değişen birbirlerine oldukça yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. TiO<sub>2</sub>/ZnPc(III) filmler homojen kaplanmış olup TiO<sub>2</sub> filmlere göre daha az çatlaklı bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

TiO<sub>2</sub>/CoPc(III) filmlerinin XRD verileri kıyaslandığında TiO<sub>2</sub> filmine ait (121) brokit düzlemi tespit edilmemiştir. Filmlerin anataz polikristal yapıda olduğu ve en şiddetli olan (101) düzleminin  $2\theta=25.3^\circ$  ve  $2\theta=25.29^\circ$  da olduğu belirlenmiştir. Filmlerin kristal boyutunun 13.80 nm ve 20.88 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub>/CoPc(III) filmlerin UV-Vis spektrumlarında CoPc(III)' e ait spesifik pik görülmemiştir. Fakat artan CoPc(III) konsantrasyonuyla beraber B-bandı, Q-bandı ve kızıl ötesi bölgede geçirgenliğin azaldığı gözlenmiştir. Geçirgenlik değerleri her dalga boyu için TiO<sub>2</sub> filminden daha azdır. TiO<sub>2</sub>/CoPc(III) filmlerine ait geçirgenliğin Q-bandında %88' den %67' ye kadar azaldığı tespit edilmiştir. CoPc(III) filminin Q-bandı absorpsiyonu yaklaşık 613 nm ve 675 nm civarında pik göstermiştir. Bu pik değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Özçeşmeci ve ark., 2017). TiO<sub>2</sub>/CoPc(III) filmlerinin kızıl ötesi bölgede katkılamaıyla azalan ve yaklaşık %89 ila %70 civarında değerler alan geçirgenliklere sahiptirler. Ayrıca, filmlerin ortalama kalınlığının 205 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Filmlerde ilk katkılamaıyla (TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(0.5)) beraber yasak enerji aralığı önce azalmış sonrasında ise artmıştır. Bu artış TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)(6.0) filmlerde daha belirgin olarak gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub>/CoPc(III) ince filmlerin yasak enerji aralığının 4.00–4.19 eV arasında, saf CoPc(III) filminin yasak enerji bant aralığı değerinin ise 4.45 eV olduğu tespit edilmiştir ve bu değerlerin literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir (Özçeşmeci ve ark., 2017; Sarıgül ve ark. 2021). Filmlerin SEM görüntülerinden, TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/CoPc(III)' nin, kümelenmiş TiO<sub>2</sub> partiküllerini çevreleyen homojen olarak dağılmış nano boyutlu gözeneklerle homojen olarak kaplandığını ve CoPc(III) filmlerinin yüzeyinde küresel yapılar olduğu belirlenmiştir.

H<sub>2</sub>Pc(IV) kodlu ftalosiyanınle hazırlanan TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV) filmlerin yapısal analizinden bütün filmlerin anataz polikristal yapıda olduğu ve oluşan (101) düzlem pikinin katkı miktarına bağlı olarak  $2\theta=25.27^\circ$ - $25.34^\circ$  de olduğu belirlenmiştir. Filmlerin kristal boyutunun 9.58 nm ile 16.28 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Filmlerin UV-Vis analizlerinde B-bandı ve Q-bandında H<sub>2</sub>Pc(IV) katkısıyla beraber TiO<sub>2</sub> filmlere göre Q-bandındaki geçirgenliğin azaldığı; ancak kızıl ötesi bölgede TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV) filmlerinin geçirgenlik değerlerinin birbirine yakın ve TiO<sub>2</sub> filmlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV) filmlerin B-bandındaki maksimum geçirgenlik tepeleri artan H<sub>2</sub>Pc(IV) konsantrasyonuyla beraber 418 nm' den 388 nm' ye

doğru kaymıştır. Ayrıca,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}$  filmlerinin yasak enerji aralığı ilk katkılamayla ( $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(0.5)$ ) beraber 3.99 eV değerinden 4.04 eV değerine doğru artmıştır. PARAV programıyla hesaplanan kalınlık değerleri  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(0.5)$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(1.0)$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(2.0)$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(3.0)$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(4.0)$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(6.0)$  ve  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(8.0)$  filmleri için sırasıyla 191, 255, 257, 257, 240, 242, 243 ve 256' dir. Ayrıca,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(4.0)$  filminin kalınlığının kesit-SEM analizlerinden 235 nm olduğu tespit edilmiştir. Bu durum teorik olarak PARAV programıyla hesaplanan kalınlıkların deneysel SEM analizi ile örtüştüğünü göstermektedir.

ZnPc(IV) kodlu ftalosiyanimle hazırlanan  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}$  filmlerin yapısal analizinden bütün filmlerin anataz yapıda olduğu; filmlerin (101), (004), (112), (200), (105) ve (211) düzlemlerine sahip olduğu belirlenmiştir.  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}$  filmlerinin brokit yapısı göstermediği tespit edilmiştir. Filmlerin kristal boyutunun 7.54-18.09 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Filmlerin dislokasyon yoğunluğunun  $3.05-17.60(\times 10^{-3}) \text{ nm}^2$  arasında, gerilmelerin ise  $8.74-21.06(\times 10^3)$  arasında değiştiği hesaplanmıştır.  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}$  filmlerin SEM görüntülerinden homojen kaplandığı ve ZnPc(IV) moleküllerinin herhangi bir agregasyon yapmadığı görülmüştür. Ayrıca,  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}(8.0)$  filmlerin  $\text{TiO}_2$  filminden farklı morfolojik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Filmlerin ZnPc(IV) katkısının artması ile 350-450 nm arasında geçirgenliğin azaldığı ve tepe noktalarının kaydığı tespit edilmiştir. Saf ZnPc(IV) filmi DMF ile hazırlanamamıştır. B-bandında filmlerin katkı oranı artıkça soğurmaların artığı belirlenmiştir. Filmler 800 nm ve daha büyük dalgaboylarında ortalama %83 geçirgenlik göstermiştir. Yüksek ZnPc(IV) katkısı içeren  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}$  filmlerin 543' nm de yüksek soğurma gösterdiği gözlenmiştir.  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}(6.0)$  filmlerine ait Q-bandında 625 nm ve 685 nm' de iki adet pik gözlenmiştir.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}(0.5)$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}(1.0)$  filmleri için hesaplanan kalınlıklar sırasıyla 191, 199 ve 192 nm' dir.

Tavlanan  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(x)$  filmlerine ait XRD grafiklerinde yeterli kristal yapıya sahip olmadıkları ve pik şiddetlerinin oldukça zayıf oldukları belirlenmiştir. Bu nedenden dolayı filmlere ait veri olmadığından kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerilme ve düzlemler arası mesafe hesaplanamamıştır. Filmlerin SEM görüntülerinden ise filmlerin homojen kaplandığı ve CoPc(V) moleküllerinin herhangi bir agregasyon

yapmadığı görülmüştür.  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(8.0)$  filmlerinin  $\text{TiO}_2$  filmlere göre daha küçük tanecikli ve daha az çatlaklı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}$  katkılı filmlerin katkı oranının artmasıyla beraber spektrumun neredeyse tamamında geçirgenlikte azalma meydana gelmiştir.  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(0.5)$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(1.0)$  ve  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(2.0)$  filmleri için geçirgenlik değerleri benzer olmuştur.  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(3.0)$  ve  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(4.0)$  için ise kısmı olarak bir fark gözlenmiş olup geçirgenlikte azalma meydana gelmiştir  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}(3.0)$  ve daha fazla katkılama oranları içeren  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}$  filmlerde  $\text{TiO}_2$ ' ye ait tepe noktaları kaybolmuştur. Geçirgenliğin Q-bandında artan  $\text{CoPc(V)}$  konsantrasyonu ile beraber %91' den %81' e kadar azaldığı gözlenmiştir. Katkı konsantrasyonunun artması ile B-bandında geçirgenliğin %89' dan %82' e kadar azaldığı belirlenmiştir.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}$  filmlerinin 339 nm' den küçük dalgalarda aynı geçirgenlik değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(V)}$  filmlerinin yasak enerji aralığının 4.04 eV-3.96 eV aralığında olduğu belirlenmiştir.

Aynı substitüe grup içeren farklı  $\text{MPc(III)}$  filmlerinin optik özellikleri kıyaslandığında sadece  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(III)}(4.0)$  filminde Q-bandında pik görülmüştür. Filmler; B-bandında ve Q-bandında birbirinden farklı geçirgenlik değerlerine sahiptirler. Fakat 800 nm' den daha büyük dalgalarda  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(III)}(4.0)$  ve  $\text{TiO}_2$  filmleri benzer geçirgenlik, soğurma değerleri gösterirken;  $\text{TiO}_2/\text{CoPc(III)}(4.0)$  ve  $\text{TiO}_2/\text{PdPc(III)}(4.0)$  filmleri benzer geçirgenlik değerleri göstermiştir. Filmlerin fiziksel üretim koşullarının aynı olmasına karşın bu değişiklik Pc'lerin optik özelliklerinin merkezde yer alan atomla değiştiğini göstermektedir.

Merkezinde metal içeren  $\text{ZnPc(IV)}$  ve metal içermeyen  $\text{H}_2\text{Pc(IV)}$  filmlerinin optik özellikleri kıyaslandığında  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}(4.0)$  filminin geçirgenlik değerlerinin  $\text{H}_2\text{Pc(IV)}$  filmlere göre daha az olduğu ve  $\text{ZnPc(IV)}$  spesifik pikini gösterdiği belirlenmiştir.  $\text{Pc(IV)}$ ' le hazırlanan  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Pc(IV)}(4.0)$  ve  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(IV)}(4.0)$  filmleri B-bandı ve Q-bandında farklı geçirgenlik ve soğurma değerleri gösterirken filmlerin hepsi 800 nm' den büyük dalga boylarında saf  $\text{TiO}_2$  filmleriyle benzer özellik göstermişlerdir.

Farklı substitüe gruplara sahip olan ve temel iskeleti  $\text{ZnPc}$  olan ftalosiyanimlerle hazırlanan  $\text{TiO}_2/\text{ZnPc(I-IV)}(4.0)$  filmler kıyaslandığında filmlerin hepsinin 300 nm' den büyük dalga boylarında birbirinden farklı yüksek geçirgenlik ve soğurma değerlerine

sahip oldukları görülmüştür. Filmlerin farklı yan gruplara sahip olması filmlerin optik özelliklerini değiştirmiştir.

TiO<sub>2</sub>, MPc, H<sub>2</sub>Pc, TiO<sub>2</sub>/MPc(I-V) ve TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc(IV) filmlerinin sol-jel döndürerek kaplamayla yöntemiyle homojen olarak hazırlanabileceği gösterilmiştir. Pc'lerin yapısının (aynı substitüe grup yada farklı metal iyonu içeren) ve katkı miktarı oranının filmlerin optik, yapısal ve yüzey özelliklerini değiştirdiği belirlenmiştir. Hazırlanan filmlerin optik pencere, optik filtre, elektromik cihaz, güneş pilleri vb. organik-inorganik malzeme gerektiren alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir ve araştırmalar için öncü bir çalışma olmuştur.



## KAYNAKLAR

- Akkaya Arıer, Ü.Ö. ve Tepehan, F.Z., 2011. Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO<sub>2</sub> thin films produced by sol-gel method. **Surface and Coatings Technology**, 206:37-42.
- Aksoy, S., 2017. Sol jel spin kaplama yöntemiyle elde edilen nano yapıları metal oksit filmlerinin fiziksel karakterizasyonu **Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Doktora Tezi.
- An, H., Bradshaw, J. S., Izatt, R. M., Yan, Z., 1994. Bis- and Oligo (benzocrown ether) s. **Chemical Reviews**, 94(4): 939-991.
- Arslandoğlu, Y., Mert Sevim, A., Hamuryudan, E.,Gül, A., 2006. Near-IR absorbing phthalocyanines. **Dyes and Pigments**, 68(2):129-132.
- Attia, S., Wang, J., Shen, J., Wu, G., Zhang, Q., Lai, Z., ve Yang, T., 2000. Influence of some physical parameters on sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> thin films. Fourth International Conference on Thin Film Physics and Applications.
- Balaban, M., 2006. ZrO<sub>2</sub> ince filmlerinin elde edilmesi, daldırma-kaplama yöntemi ile biriktirilmesi ve karakterizasyonu. **İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü** Bitirme Çalışması.
- Bardakçı, S., 2007. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin optik özelliklerinin belirlenmesi. **Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi.
- Bayir, Z. A., Hamuryudan, E., Gürek, A. G., Bekaroğlu, Ö., 1997. Synthesis and characterization of octakis (hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**. 1(4):349-353.
- Bayliss, N. S., 1950. The effect of the electrostatic polarization of the solvent on electronic absorption spectra in solution. **The Journal of Chemical Physics**, 18(3):292-296.
- Brinker, C.J. and Scherer, G.W., 1990. **Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic Press Inc., 908 s, London.
- Bsiri, N., Zrir, M. A., Bardaoui, A., & Bouaïcha, M. 2016. Morphological, structural and ellipsometric investigations of Cr doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel and spin coating. **Ceramics International**, 42(9), 10599-10607.
- Boglea, K. A., Morea, K. D., Dadgec, J.W., Mahabolea, M. P., Khairnara R.S., 2018, Nano-crystalline TiO<sub>2</sub> thin film: Synthesis and investigation of its optical switching characteristics, **Thin Solid Films**, 653:62-66.
- Bao, Y., Kang, Q.L., Liu, C., Maa, J. Z., 2018, Sol-gel-controlled synthesis of hollow TiO<sub>2</sub> spheres and their photocatalytic activities and lithium storage properties, **Materials Letters**, 214: 272-275.
- Cullity, B. D., 1978. Answers to problems: Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company.
- Çelebican, Ö., 2009. Sol-jel yöntemiyle biyoaktif cam malzemelerin üretimi. **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi.
- Day, V. W., Marks, T. J., Wachter, W. A., 1975. Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline). **Journal of the American Chemical Society**. 97(16):4519-4527.
- De Freitas, L. V., De Freitas, A. P. B. R., 2013. **Multivariate Analysis in Advanced Oxidation Process**. Engineering and The Sciences., 264 s, London.

- del Valle, J. C., Turek, A. M., Tarkalanov, N. D., Saltiel, J., 2002. Distortion of the fluorescence spectrum of anthracene with increasing laser pulse excitation energy. **The Journal of Physical Chemistry A**, 106(20):5101-5104.
- Demirtaş, A., 2012. İnce TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> filmlerin sol-jel yöntemi ile CoCrMo alaşımının yüzeyine kaplanması. **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi**.
- Denes, G., 1998. Phthalocyanines: Properties and applications, **Journal of the American Chemical Society**, 120(1):241-242.
- Diebold, U., 2017. Perspective: A controversial benchmark system for water-oxide interfaces: H<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>(110). **The Journal of Chemical Physics**, 147(4):040-901.
- Diesbach, H. de, Weid, E. von der., 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. **Helvetica Chimica Acta**, 10(1):886-888.
- Dislich H., 1984. Coatings on glass, in glass science and technology. Uhlmann, D.R. Kreidl, N.J., **Academic Press**, 2:252-282,
- Duran, N. E., 2018. Spin kaplama yöntemi ile üretilen bakır katkılı ftalosiyanın organik ince filmlerinin gaz etkileşimi ve optik özelliklerinin incelenmesi. **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi**
- Efendiler, H., 2006. TiO<sub>2</sub> İnce filmler ile kaplanmış yüzeylerin *staphylococcus aureus*' a karşı fotokatalitik bakterisidal etkilerin incelenmesi. **Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi**.
- El-Maghraby, E. M., Nakamura, Y., & Rengakuji, S., 2008. Composite TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by spin-coating with high photocatalytic performance. **Catalysis Communications**, 9(14), 2357-2360.
- Elfanaoui, A., Elhamri, E., Boukaddat, L., Ihlal, A., Bouabid, K., Laanab, L., Taleb, A., Portier, X., 2011, Optical and structural properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol gel spin coating, **International Journal of Hydrogen Energy**, 36:1430-1433.
- Erkantar, H.B., 2007, ZnO:Cu Kaplanmış Amorf Camların Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Ersoy, S., 2017. Flor grupları içeren yeni ftalosiyanınların sentezi metali ve çinko ftalosiyanınin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi. **Karadeniz teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi**.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., 1999. **TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Fundamentals and Applications**. BKC Inc Publishers, 176 s, Japan.
- Ganjoo, A., Golovchak, R., 2008. Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, 10(6):5.
- Gao, Y., Ma, P., Chen, Y., Zhang, Y., Bian, Y., Li, X., Jiang, J., Ma, C., 2009. Design, synthesis, characterization, and OFET properties of amphiphilic heteroleptic tris(phthalocyaninato) europium(III) complexes. The effect of crown ether hydrophilic substituents. **Inorganic Chemistry**, 48(1):45-54.
- Garip, E. Ö., Özçeşmeci, M., Nar, I., Özçeşmeci, İ., Hamuryudan, E., 2018. Novel phthalocyanines containing azo chromophores; synthesis, characterization, photophysical, and electrochemical properties. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, 22:198-206.
- Ghods, F.E., 1999. CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) İnce filmlerinin oluşturulması, optik, yapısal ve bazı elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi. **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi**.

- Gökgöz, E.E., 2010. Renklendirilmiş organik-TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış camların yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi.
- Gregory, P., 1991. High-Technology Applications of Organic Colorants. Springer US, 293 s, New York.
- Gün, M., 2002. Yapı malzemelerinin sol-jel yöntemi ile su itici kaplanması. **Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi.
- Hamdi, A., Boufi, S., Bouattour, S., 2015. Phthalocyanine/chitosan-TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, 339:128-136.
- Hosseini, A., Icli, K. C., Güllü, H. H., 2013. Preparation and characterization of porous TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method for Extremely Thin Absorber-ETA solar cell applications. **Turkish Journal of Science ve Technology**, 8(2):69-79.
- Hou, Y.Q., Zhuang, D.M., Zhang, G., Zhao, M., Wu, M.S., 2003. Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. **App. Surface Sci.** 218:97-105.
- Hu, Y., Yuan, C., 2005. Low-temperature preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films from anatase sols. **Journal of Crystal Growth**, 274:563–568.
- Huang, T. H., Rieckhoff, K. E., ve Voigt, E. M., 1982. Shpol'skii effect and vibronic spectra of the phthalocyanines. **The Journal of Chemical Physics**, 77(7):3424-3441.
- Hummel, R. E., Guenther, K. H., 1995. **Handbook of Optical Properties: Thin Films for Optical Coatings**. CRC Press, 361 s, New York.
- Işık, N., 2019. Fotokatalizör özellik gösteren yeni ftalosiyenin-titanyumdioksit nanokompozitler, **Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Doktora Tezi.
- Ji, S., Wang, X., Liu, C., Wang, H., Wang, T., Yan, D., 2013. Controllable organic nanofiber network crystal room temperature NO<sub>2</sub> sensor. **Organic Electronics**, 14(3):821-826.
- Kajitvichyanukul, P., Amornchat, P., 2005. Effects of diethylene glycol on TiO<sub>2</sub> thin film properties prepared by sol-gel process. **Sci. And Tech. of Mater**, 6:344-347.
- Kaliwoh, N., Zhang, J.-Y., Boyd, I. W., 2000. Titanium dioxide films prepared by photo-induced sol-gel processing using 172 nm excimer lamps. **Surface and Coatings Technology**, 125(1):424-427.
- Karvinen, S., Hirva, P. ve Pakkanen, T.A., 2003. Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, 626:271–277.
- Kaya, Ö., 2002. Characterization of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel processing. **Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi.
- Kaya, T., 2006. Sol-Jel Yöntemi ile ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik kompozit oksit üretimi, karakterizasyonu ve ZrO<sub>2</sub>'nin parametrik etkilerinin incelenmesi. **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi.
- Kayani, Z.N., Maria, Riaz, S., Naseem, S., 2020. Magnetic and antibacterial studies of sol-gel dip coated Ce doped TiO<sub>2</sub> thin films: Influence of Ce contents. **Ceramics International**, 46, 381–390.
- Klein, L. C., 1988. **Sol-gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms Electronics and Specialty Shapes**, Noyes Publication, 407 s, New Jersey.

- Klug, H. P., 1974. X-ray diffraction procedures: For polycrystalline and amorphous materials. Wiley, 962 s, New York.
- Koç, M., 2012. Sol-Jel yöntemiyle elde edilen alüminyum, antimon ve bakır katkılı nano tanecikli TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin optiksel, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi**.
- Lavallee, D. K., 1982. A review of: "Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines, Wiley ve Sons, Chichester, 286 s, New York.
- Law, W.-F., Liu, R. C. W., Jiang, J., Ng, D. K. P., 1997. Synthesis and spectroscopic properties of octasubstituted (phthalocyaninato) titanium(IV) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, 256(1):147-150.
- Lodi Rizzini, A., Krull, C., Mugarza, A., Balashov, T., Nistor, C., Piquerel, R., Klyatskaya, S., Ruben, M., Sheverdyeva, P. M., Moras, P., Carbone, C., Stamm, C., Miedema, P. S., Thakur, P. K., Sessi, V., Soares, M., Yakhou-Harris, F., Cezar, J. C., Stepanow, S., Gambardella, P., 2014. Coupling of single, double, and triple-decker metal-phthalocyanine complexes to ferromagnetic and antiferromagnetic substrates. **Surface Science**, 630:361-374.
- Mennig, M. and Schmidt, H., 2000. **Wet Coating Technology For Glass, Short Course, 3<sup>rd</sup> International Conference On Coatings On Glass, Maastricht, October 29-November 2**.
- Miles, J. R., Willis, M. R., Jones, R. P. O., 2012. Photoconduction properties of some monomeric phthalocyanines and dibromoanthrone. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 15(1):61-72.
- Mitra, K., T. Hartman, M. C., 2021. Silicon phthalocyanines: Synthesis and resurgent applications. **Organic ve Biomolecular Chemistry**, 19(6):1168-1190.
- Mo, S. D. ve Ching, W. Y., 1995. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide; rutile, anatase, and brookite **Physical Review B**, 51:23-32.
- Mooney, J. R., Choy, C. K., Knox, K., Kenney, M., 1975. Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO(PcSiO)<sub>x</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(x =1-5) by an induced shift technique and determination of the structure of PcSi[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> by x-ray crystallography. **Journal of the American Chemical Society**, 97(11):3033-3038.
- Mukherjee, B., Mukherjee, M., 2009. Programmable memory in organic field-effect transistor based on lead phthalocyanine. **Organic Electronics**, 10(7):1282-1287.
- Novak, B. H., Lash, T. D., 1998. Porphyrins with Exocyclic Rings. 11.1 Synthesis and characterization of phenanthroporphyrins, a new class of modified porphyrin chromophores. **The Journal of Organic Chemistry**, 63(12):3998-4010.
- Ohmukai, M., Kubota, H., Tsutsumi, Y., 2007. The absorption band at 1.128 eV of copper phthalocyanine films. **Applied Physics A**, 88(2):315-317.
- Orman, E. B., 2017. Değişik Ftalosiyenin Komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonu, elektrokatalitik ve elektrokromik uygulamaları. 235s, **Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi**.
- Ortí, E., Brédas, J. L., Clarisse, C., 1990. Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals. **The Journal of Chemical Physics**, 92(2):1228-1235.
- Ough, E. A., Stillman, M. J., 1993. Analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectra of iron(II) phthalocyanine. **Inorg. Chem**, 33:573-583.
- Ozoemena, K., Kuznetsova, N., Nyokong, T., 2001. Photosensitized transformation of 4-chlorophenol in the presence of aggregated and non-aggregated

- metallophthalocyanines. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 139(2):217-224.
- Ömer, B., 2019. Mn katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerin antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi. **Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi.
- Özbey, P.E., 2004. Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Esaslı Yansıtımayıcı Kaplamalar. İ T Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ., Gül, A., 2007. New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities. **Dyes and Pigments**, 75(3):761-765.
- Özçeşmeci, İ., Güney, O., Okur, A.İ., Gül, A., 2009. New phthalocyanines containing bulky electron rich substituents. **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 13, 753–759.
- Özçeşmeci, İ., Özçeşmeci, M., Gül, A., Hamuryudan, E., 2016. Synthesis and spectroscopic investigation of boronic esters of metal-free fluorinated and non-fluorinated phthalocyanines. **Synthetic Metals**, 222:344-350.
- Özçeşmeci, M., Özçeşmeci, İ., Sorar, İ., Hamuryudan, E., 2017. Thin films of fluorinated groups substituted metallophthalocyanines as an optical material. **Inorganic Chemistry Communications**, 86:209-212.
- Özçeşmeci, M., 2010. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Özçeşmeci, M., Özkan, E., Hamuryudan, E., 2013. Synthesis, characterization, and aggregation properties of functionalized polyfluorinated metallo-phthalocyanines. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, 17(10):972-979.
- Özçeşmeci, M., Sancar-Baş, S., Akkurt, B., Hamuryudan, E., Bolkent, Ş., 2018. Synthesis and biological uses of A<sub>3</sub>B type water-soluble phthalocyanine alternate to alcian blue. **Chemistry Select**, 3(45):12805-12812.
- Özçeşmeci, M., Sorar, I., Özçeşmeci, I., Hamuryudan, E., 2018. Synthesis, characterization, and optical studies of pentoxy-substituted tetrakis(pentafluorobenzyloxy) phthalocyanines. **Journal of Coordination Chemistry**, 71(15):2281-2292.
- Pehlivan, E., 2007. Saf ve katkılı Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ince filmlerin optik, yapısal, elektriksel ve elektrokromik özellikleri. **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü** Doktora Tezi.
- Pfeiffer, M., Leo, K., Zhou, X., Huang, J. S., Hofmann, M., Werner, A., Blochwitz-Nimoth, J., 2003. Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. **Organic Electronics**, 4(2):89-103.
- Pourteimoor, S., Azim-Araghi, M. E., 2014. Optical studies of TiO<sub>2</sub>-lead phthalocyanine nanocomposite thin films prepared by electron beam evaporation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 18:97-104.
- Rino, J.P., Studart, N., 1999. Structural correlations in titanium dioxide. **Physical Review**, 59(2):6643-6649.
- Robertson, J. M., Woodward, I., 1937. An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, 219-230.
- Sakka, S., 1996. Sol-gel coating for optical and electronic application in structure and bonding, in optical and electronic phenomena in sol-gel glasses and modern application, pp.1-49, Jorgensen, R. & Reisfeld, R., **Springer**.
- Sarıgül, H., 2015. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> filmlerin elektrokromik özellikleri. Mustafa Kemal Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.

- Sarigül, H., Özçeşmeci, M., Sorar, İ., 2021. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan kobalt ftalosiyanın katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin optik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi. **El-Cezeri**, 8(1), 299-308.
- Sonawane, R.S., Hegde, S.G., Dongare, M.K., 2002. Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. **Mater.Chem. Phys.** 77:744-750.
- Sorar, İ., 2008. Katkılı ve katkısız çinko oksit (ZnO) ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü** Doktora Tezi.
- Sorar, İ., Pehlivan, E., Niklasson, G. N., Granqvist, C. G., 2013. Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO<sub>2</sub> thin films: role of deposition parameters. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 115:172-180.
- Stokes, A. R., ve Wilson, A. J. C., 1944. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates—I. **Proceedings of the Physical Society**, 56(3):174-181.
- Şam, E.D., 2007. Saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin optik, yapısal ve fotoaktivite özellikleri. **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi.
- Şener, M. K., Gül, A., Koçak, M. B., 2003. Synthesis of tetra(tricarbethoxy)- and tetra(dicarboxy)- substituted soluble phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 07(09):617-622.
- Takada, J., Awaji, H., Koshioka, M., Nakajima, A., Nevin, W. A., 1992. Organic–inorganic multilayers: A new concept of optoelectronic material. **Applied Physics Letters**, 61(18):2184-2186.
- Tanaka, F., Mase, N., ve Barbas, C. F., 2004. Design and use of fluorogenic aldehydes for monitoring the progress of aldehyde transformations. **Journal of the American Chemical Society**, 126(12):3692-3693.
- Taşkın, D., 2006. Sol-gel metoduyla hazırlanan metaloksit filmlerin yapısal ve elektriksel karakterizasyonu. **Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi.
- Templeton, D. H., Fischer, M. S., Zalkin, A., Calvin, M., 1971. Structure and chemistry of the porphyrins. Crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex. **Journal of the American Chemical Society**, 93(11):2622-2628.
- Thomas, A. L., 1990. Phthalocyanine research and applications. Boca Raton, Fla. : CRC Press.
- Thomas, I.M., 1994. Optical coating fabrication, in sol-gel optics processing and applications. (Klein, L.C.), **Kluwer Academic Publishers**, 592 s, London.
- Tıgılı, S., 2000. ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin oluşturulması ve karakterizasyonu. **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi.
- Timoumi, A., Albetran, H. M., Alamri, H. R., Alamri, S. N., Low, I. M., 2020. Impact of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of GO-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by spin coating technique. **Superlattices and Microstructures**, 139:106423.
- Ting, C.C., Chen, S.Y., 2001. Influence of ligand groups in Ti precursors on phase transformation and microstructural evolution of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the wet chemical process, **J. of Mater. Research**, 16:1712- 1719.
- Vigil, O., Vaillant, L., Cruz, F., Santana, G., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., 2000. Spray pyrolysis deposition of cadmium–zinc oxide thin films. **Thin Solid Films**, 361-362, 53-55.
- Wang, W., Placencia, D., ve Armstrong, N. R., 2011. Planar and textured heterojunction organic photovoltaics based on chloroindium phthalocyanine (ClInPc) versus

- titanyl phthalocyanine (TiOPc) donor layers. **Organic Electronics**, 12(2):383-393.
- Wood, D.L., Tauc, L., 1972. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, 5 (8):3144-3151.
- Wöhrle, D., 1993. Phthalocyanines: Properties and applications, volume 3. **Advanced Materials**, 5(12):943-944.
- Yanık, H., Aydın, D., Durmuş, M., Ahsen, V., 2009. Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry. **Journal of Photochemistry ve Photobiology, A: Chemistry**, 1(206):18-26.
- Yenilmez, Y., H., Özçeşmeci, İ., İhsan Okur, A., Gül, A., 2004. Synthesis and characterization of metal-free and metallo phthalocyanines with four pendant naphthoxy-substituents. **Polyhedron**, 23(5): 787-791.
- Zayim, E.O., 2002. Tungsten oksit ve katkılı tungsten oksit ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi**.