# ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME (ALD) İLE CAM KUMAŞ YÜZEYİNDE OLUŞTURULAN Al KATKILI METAL OKSİT İNCE FİLMLERİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ

**Sena ÖZKAN**

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Sena ÖZKAN
0000-0001-7507-6374

Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
**Her Hakkı Saklıdır**

# ÖZET

Yüksek Lisans

ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME (ALD) İLE CAM KUMAŞ YÜZEYİNDE OLUŞTURULAN Al KATKILI METAL OKSİT İNCE FİLMLERİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ

**Sena ÖZKAN**

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ

Bu çalışmada ALD yöntemini kullanılarak yüksek yüzey alanına sahip alttaş malzemede farklı kompozisyonlara sahip AZO ve ATO filmler oluşturarak, farklı katkı oranlarının ve tavlamanın fotokatalitik aktivite üzerindeki etkinlikleri belirlenmiştir. Filmlerin karakterizasyon ve fotokatalitik aktivite çalışmalarında kullanılmak üzere dört farklı alttaş (Si Wafer, Kuartz, Cam Lamel ve Cam kumaş) malzemesi kullanılmıştır. Tavlama işleminin üretilen filmin yapısı ve performansı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla her alttaştan iki adet üretim gerçekleştirilerek birine 450 °C'de tavlama işlemi uygulanmıştır. Al katkısının ZnO ve $TiO_2$ ALD filmlerin fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla %0, %5, %10 ve %20 olmak üzere dört farklı katkı oranı ile film üretimi yapılmıştır. Fotokatalitik aktivitenin belirlenmesi için dört saat boyunca metilen mavisi boyar maddesinin solar simülatör altında bozulmasının ölçümü yaklaşımı tercih edilmiştir. AZO ve ATO ALD ince filmlerin morfolojisinin incelenmesi amacıyla FESEM analizleri, kristal yapısının incelenmesi amacıyla XRD ve XPS analizleri, optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla UV-Vis ve PL analizleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmler arasında tavlanmış %20 Al katkılı ZnO filmler (%20 AZO) en yüksek fotokatalitik aktiviteyi göstermiş, hemen ardından sadece ZnO (%0 AZO) kaplı filmler gelmiştir. %5 ve %10 Al katkılı ZnO filmler ise daha zayıf fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Bu durum katkı oranının belirli bir değerin üzerine çıktıktan sonra AZO filmin bant yapısında değişimlere sebep olduğunu göstermektedir. ATO filmler içerisinde en yüksek fotokatalitik aktiviteyi tavlanmış olan yalnızca $TiO_2$ kaplı film göstermiştir ve $AlO_2$ katkısının $TiO_2$ filmlerin fotokatalitik aktivitesi üzerinde pozitif etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** ALD (Atomik Katman Biriktirme), Al katkılı ZnO (AZO), Al katkılı $TiO_2$ (ATO), Fotokatalitik Aktivite

## ABSTRACT

MSc Thesis

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Al DOPED METAL OXIDE THIN FILMS FORMED VIA ATOMIC LAYER DEPOSITION (ALD) ON GLASS FABRICS

**Sena ÖZKAN**

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering

**Supervisor:** Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ

In this study, AZO and ATO films with different compositions were formed on the substrate material with high surface area by using the ALD method and the effects of different doped ratios and annealing on the photocatalytic activity were determined. Four different substrate materials (Si Wafer, Quartz, Cover Glass and Glass fabric) were used for the characterization and photocatalytic activity studies of the films. In order to determine the effect of the annealing process on the structure and performance of the produced film, two productions were made from each substrate and annealing was applied to one of them at 450 °C. In order to evaluate the effect of Al doped on the photocatalytic activity of ZnO and $TiO_2$ ALD films, films were produced with four different doped ratios as 0%, 5%, 10% and 20%. In order to determine the photocatalytic activity, the approach of measuring the degradation of the methylene blue dyestuff under a solar simulator for four hours was preferred. The morphology of the AZO and ATO ALD thin films were analyzed with FESEM, XRD and XPS analyzes were performed to examine the crystal structure of the films, and UV-Vis and PL analyzes were performed to determine optical properties of the produced films. Among the produced films, the annealed 20% Al doped ZnO films showed the highest photocatalytic efficiency, only ZnO (0% AZO) coated films came right after that. 5% and 10% Al doped ZnO films showed weaker photocatalytic activity. This shows that after the doped ratio exceeds a certain value, it causes changes in the band structure of the AZO film. Only (annealed) $TiO_2$ coated films showed the highest photocatalytic activity among ATO films. It was also determined that the doped of $AlO_2$ did not have a positive effect on the photocatalytic activity of $TiO_2$ films.



**Key words:** ALD (Atomic Layer Deposition), Al-doped ZnO (AZO), Al-doped $TiO_2$ (ATO), Photocatalytic Activity

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her türlü desteği ve tavsiyeleri için Dr. Öğr. Üyesi Halil İ. AKYILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım. Hocamıza yüksek lisans öğrenimim boyunca bana öğrettikleri ile beraber öğrenmeyi sevdirmesi, çalışma disiplini ve ilmi çalışmalar hususunda yeni bir bakış açısı kazandırması dolayısı ile de teşekkürlerimi sunarım.

Üyesi olmaktan onur duyduğum ARG ekibindeki tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Özellikle de çalışmam boyunca bana verdikleri destek ve yapıcı eleştirileri için Shafiqul İSLAM'a, Sümeyye DİLER'e ve Asife Büşra ÖZNAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Arkadaşım Hümeyra EROĞLU'na arkadaşlığı ve manevi desteği için teşekkürlerimi sunarım.

Hayat boyunca tamamladığım her işten sonra beni yeni bir işe teşvik eden, dinlenmenin yeni bir iş ile meşgul olmakla mümkün olduğunu gösteren anneme ve hem iyi bir insan hem de iyi bir mühendis olmak adına kendisini en çok örnek aldığım insan babam Mürsel ÖZKAN'a tüm sevgi ve anlayışları sebebiyle teşekkür ederim. Yine akademik tecrübelerini çekinmeden paylaşan, ilk öğretmenim ablam Dr. Fatma DEMİRCİ'ye ve eşi Dr. Emre DEMİRCİ'ye teşekkür ederim. Her türlü sevgi ve destekleri için kardeşim Seda ÖZKAN'a ve abim Emre ÖZKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

118M617 numaralı proje ile çalışmama maddi destekleri dolayısıyla TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Sena ÖZKAN
07/07/2022

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa**

ÖZET……..i
ABSTRACT ..... ii
TEŞEKKÜR ..... iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... v
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... vi
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... ix
1.GİRİŞ……..1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI ..... 3
2.1. Fotokataliz ..... 3
2.2. İnce Film Fotokatalist Malzemeler ..... 4
2.3. İnce Film Büyütmek için Kullanılan Yöntemler ..... 6
2.4. Atomik Katman Biriktirme Yöntemi (ALD) ..... 7
2.5. Tekstil Malzemelerin ALD ile İşlenmesi ..... 10
3. MATERYAL ve YÖNTEM ..... 12
3.1. MATERYAL ..... 12
3.2.YÖNTEM ..... 12
3.2.1. ALD Filmlerin Üretimi ..... 13
3.2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu ..... 16
3.2.3. Film Malzemelerin Fotokatalitik Aktivite Testleri ..... 17
4. BULGULAR ve TARTIŞMA ..... 19
4.1. ALD ile Al Katkılı ZnO Film Kaplanmış Kumaş Malzemelerin Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Etkinlikleri ..... 19
4.2 ALD ile Al Katkılı $TiO_2$ Film Kaplanmış Kumaş Malzemelerin Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Etkinlikleri ..... 40
5. SONUÇ…. ..... 64
KAYNAKLAR ..... 65
ÖZGEÇMİŞ ..... 72

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| **Simgeler** | **Açıklama** |
|---|---|
| A | Absorbans Katsayısı |
| H | Plank Sabiti |
| υ | Frekans |
| $E_g$ | Foton Enerjisi |
| λ | Dalga Boyu |

| **Kısaltmalar** | **Açıklama** |
|---|---|
| ALD | Atomik Katman Biriktirme |
| AZO | Al Katkılı ZnO |
| ATO | Al Katkılı $TiO_2$ |
| TMA | Trimetilalüminyum |
| DEZ | Dietil Çinko |
| $TiCl_4$ | Titanyum Tetraklorür |
| MB | Metilen Mavisi |
| FESEM | Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu |
| XRD | X-Işını Kırınım Yöntemi |
| XPS | X-Ray fotoelektron Spektroskopisi |
| UV-vis | Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi |
| PL | Foto-Luminesans |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

**Sayfa**


| | | |
|---|---|---|
| Şekil 2.1. | Fotokataliz ile organik kirleticilerin bozunması mekanizması (Marlina Samsudin ve ark. 2015)……... | 4 |
| Şekil 2.2. | İnce film kaplama yöntemleri (Pakkala ve Putkonen 2010)…… | 7 |
| Şekil 2.3. | Bir ALD döngüsünün şematik gösterimi (George 2010)…… | 8 |
| Şekil 3.1. | İşlem akış şeması……. | 13 |
| Şekil 3.2. | Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarında bulanan flow-tube Atomik Katman Biriktirme (ALD) cihazının şematik çizimi…….. | 13 |
| Şekil 3.3. | Dört farklı alttaşın plakaya yerleşimi ve plakanın yerleştirildiği reaktör…….. | 14 |
| Şekil 3.4. | a) AZO ve b) ATO filmler için bir ALD süper döngüsünün şematik gösterimi…….. | 16 |
| Şekil 3.5. | Fotokatalitik etkinliğin belirlenmesi çalışmalarında kullanılan deneysel düzenek……. | 18 |
| Şekil 4.1. | ALD ile a, e) %0, b, f) %5, c, g) %10 ve d, h) %20 katkılı ZnO filmler ile kaplanmış cam liflerinin düşük ve yüksek magnifikasyon FESEM görüntüleri…….. | 20 |
| Şekil 4.2. | ALD ile a, e) %0, b, f) %5, c, g) %10 ve d, h) %20 katkılı ZnO filmler ile kaplanmış ve 450 °C'de tavlanmış cam liflerinin düşük ve yüksek magnifikasyon FESEM görüntüleri…… | 21 |
| Şekil 4.3. | ALD ile ZnO ve AZO kaplanarak a) ısıl işlem görmemiş ve b) ısıl işlem görmüş numunelerin referans numuneler ile kıyaslamalı olarak XRD patternleri…… | 23 |
| Şekil 4.4. | Kumaş numunelere kaplandıkları gibi %0, 5, 10 ve 20 Al katkılı ZnO filmlerin XPS survey spektrumları…….. | 23 |
| Şekil 4.5. | Kumaş numunelere kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış %0, 5, 10 ve 20 Al katkılı ZnO filmlerin XPS survey spektrumları……... | 24 |
| Şekil 4.6. | Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı ZnO filmlerin detaylı C 1s XPS spektrumları…….. | 25 |
| Şekil 4.7. | Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı ZnO filmlerin detaylı C 1s XPS spektrumları……. | 26 |
| Şekil 4.8. | Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı ZnO filmlerin detaylı O 1s XPS spektrumları…….. | 27 |
| Şekil 4.9. | Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı ZnO filmlerin detaylı O 1s XPS spektrumları……. | 28 |
| Şekil 4.10. | Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılıZnO filmlerin detaylı Zn 2p XPS spektrumları……. | 29 |
| Şekil 4.11. | Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı ZnO filmlerin detaylı Zn 2p XPS spektrumları……. | 30 |
| Şekil 4.12. | Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %5, b) %10 ve c) %20 ve katkılı ZnO filmlerin detaylı Al 2p XPS spektrumları…… | 31 |
| Şekil 4.13 | Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %5, | |

| | | |
|---|---|---|
| | b) %10 ve c) %20 ve katkılı ZnO filmlerin detaylı Al 2p XPS spektrumları……..... | 32 |
| Şekil 4.14. | a) Tavlama öncesi ve b) 450 °C'de tavlama sonrası referans kuartz, ZnO, %5, %10, %20 AZO filmlerin UV-Vis spektrumları……. | 33 |
| Şekil 4.15. | a) Tavlama öncesi ve b) 450°C'de tavlama sonrası ZnO, %5, %10, %20 AZO filmlerin Tauc grafikleri……. | 34 |
| Şekil 4.16. | Referans Si ve kaplandıkları gibi b) ZnO, c) %5AZO, d) %10AZO, e) %20 AZO kaplı Si numunelerden elde edilmiş olan fotolüminesans (PL) spektrumları……... | 35 |
| Şekil 4.17. | a) Referans Si ve 450 °C'de tavlanmış b) ZnO, c) %5 AZO, d) %10 AZO, e) %20AZO kaplı Si numunelerden elde edilmiş olan fotolüminesans (PL) spektrumları……... | 36 |
| Şekil 4.18. | (a) Referans cam kumaş, (b) ZnO ALD, (c) AZO%5, (d) AZO%10, (e) AZO%20 (PL) spektrumları……..... | 37 |
| Şekil 4.19. | 450°C'de tavlanmış (a) Referans cam kumaş, (b) ZnO ALD, (c) AZO%5, (d) AZO%10, (e) AZO%20 (PL) spektrumları…… | 38 |
| Şekil 4.20. | Kontrol, ZnO ve AZO kaplı cam elyaf kumaş numunelerin solar simülatör altında metilen mavisi ile fotokatalitik etkinlikleri……. | 39 |
| Şekil 4.21. | 450 °C'de tavlanmış kontrol, ZnO ve AZO kaplı cam elyaf kumaş numunelerin solar simülatöraltında metilen mavisi ile fotokatalitik etkinlikleri…… | 40 |
| Şekil 4.22. | ALD ile a, e) %0, b, f) %5, c, g) %10 ve d, h) %20 katkılı $TiO_2$ filmler ile kaplanmış cam liflerinin düşük ve yüksek magnifikasyon FESEM görüntüleri……. | 42 |
| Şekil 4.23. | ALD ile a, e) %0, b, f) %5, c, g) %10 ve d, h) %20 katkılı $TiO_2$ filmler ile kaplanmış ve 450 °C'de tavlanmış cam liflerinin düşük ve yüksek magnifikasyon FESEM görüntüleri…… | 44 |
| Şekil 4.24. | ALD ile $TiO_2$ ve ATO kaplanarak ısıl işlem görmemiş (a) ve ısıl işlem görmüş (b) numunelerin referans numuneler ile kıyaslamalı olarak XRD patternleri…… | 45 |
| Şekil 4.25. | Kumaş numunelere kaplandıkları gibi %0, 5, 10 ve 20 Al katkılı $TiO_2$ filmlerin XPS survey spektrumları……. | 46 |
| Şekil 4.26. | Kumaş numunelere kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış %0, 5, 10 ve 20 Al katkılı $TiO_2$ filmlerin XPS survey spektrumları…….. | 47 |
| Şekil 4.27. | Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı C 1s XPS spektrumları……. | 48 |
| Şekil 4.28. | Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı C 1s XPS spektrumları……. | 49 |
| Şekil 4.29. | Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı O 1s XPS spektrumları…… | 51 |
| Şekil 4.30. | Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı O 1s XPS spektrumları……. | 52 |
| Şekil 4.31. | Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı Ti 2p XPS spektrumları…… | 53 |
| Şekil 4.32. | Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı Ti 2p XPS | |

spektrumları……. 54
Şekil 4.33. Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %5, b) %10 ve c) %20 ve katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı Al 2p XPS spektrumları…… 55
Şekil 4.34. Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %5, b) %10 ve c) %20 ve katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı Al 2p XPS spektrumları……..... 56
Şekil 4.35. Şekil a) Tavlama öncesi ve b) 450 °C'de tavlama sonrası referans kuartz, $TiO_2$ , %5,%10,%20 ATO filmlerin UV-Vis spektrumları…. 57
Şekil 4.36. ALD ile $TiO_2$ ve ATO kaplanarak a) ısıl işlem görmemiş ve b) ısıl işlem görmüş numunelerin Tauc grafikleri…….. 58
Şekil 4.37. Referans Si wafer ve %0, 5, 10 ve 20 oranında Al katkılı $TiO_2$ film kaplanmış Si waferların PL spektrumları…… 58
Şekil 4.38. Referans Si wafer ve %0, 5, 10 ve 20 oranında Al katkılı TiO2 film kaplanmış Si waferların 450 °C de tavlandıktan sonra elde edilen PL spektrumları……. 59
Şekil 4.39. a) Ham kumaş ve kaplandıkları gibi b) $TiO_2$, c) %5 ATO, d) %10 ATO, e) %20 ATO kaplı kumaş numunelerden elde edilmiş olan fotolüminesans (PL) spektrumları……... 60
Şekil 4.40. a) Ham kumaş ve 450 °C'de tavlanmış b) $TiO_2$, c) %5 ATO, d) %10 ATO, e) %20 ATO kaplı kumaş numunelerden elde edilmiş olan fotolüminesans (PL) spektrumları……..... 61
Şekil 4.41. Kontrol, $TiO_2$ ve ATO kaplı cam elyaf kumaş numunelerin solar simülatör altında metilen mavisi ile fotokatalitik etkinlikleri…….. 62
Şekil 4.42. 450 °C'de tavlanmış kontrol, $TiO_2$ ve ATO kaplı cam elyaf kumaş numunelerin solar simülatör altında metilen mavisi ile fotokatalitik etkinlikleri…… 63

# ÇİZELGELER DİZİNİ

**Sayfa**

Çizelge 3.1. Al katkısız ve katkılı olarak hazırlanmış olan $TiO_2$ ve ZnO filmlerin hazırlanma koşulları……... 15

# 1. GİRİŞ

Çevre kirliliğindeki artışa bağlı olarak çevrenin korunmasına yönelik uygulamalara olan ilgi artmıştır (Jiang ve ark. 2017). Işığın etkisiyle ortaya çıkan elektron ve boşlukların harekete geçmesi sonucu organik maddelerin oksitlenmesi ve zararsız türlere dönüştürmesiyle meydana gelen fotokatalitik bozunma yöntemi çevre için son derece tercih edilen bir yöntemdir (Zhang ve ark. 2017a). Bu işlemin gerçekleştirilebilmesi için ışığa duyarlı yarı iletken yapıda malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Malzemenin yapısı ve optik özellikleri fotokatalitik aktivite üzerinde etkilidir (Nasr ve ark. 2018). Bu durum göz önüne alınarak fotokatalitik etkinliğin arttırılması için farklı yollar denenmiştir. Parçacık boyutunun optimize edilerek fiziksel özelliklerin değiştirilmesi yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Diğer bir yol ise fotakatalitik aktivitenin iyileştirilmesi için daha etkili ve homojen bir yöntem olan farklı elementler ile katkılayarak kimyasal özelliklerin değiştirilmesidir (Zhang ve ark. 2017a). ZnO ve $TiO_2$ yüksek etkinlikleri nedeniyle fotokatalitik uygulamalarda yaygın kullanılan foto katalizörlerdir (Lee ve ark. 2015b). Ancak Fotokatalizör olarak yaygın kullanılan ZnO birçok avantajının yanında elektron-boşluk çiftlerinin hızlı rekombinasyonu gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Lee ve ark. 2015a). Farklı elementler ile katkılama yoluyla bu dezavantajların kaldırılması ve fotokatalitik aktivitenin geliştirilmesi sağlanabilir.

Atomik Katman Biriktirme (ALD) yöntemi alttaş malzeme üzerine kaplanacak malzemelerin (öncüllerin) öncelikle birinin gönderilmesi ve yüzey doygunluğa ulaştığında bir diğer öncülün gönderilmesi ile sıralı olarak kendi kendini sınırlayan reaksiyonlar ile ince film oluşturma yöntemidir (Brozena ve ark. 2016). Malzeme sıralı olarak öncüllere maruz bırakılmakta bu sayede yüzeye ulaşmadan gaz fazında oluşabilecek reaksiyonlar engellenmektedir (Uğur & Ay, 2018). ALD yönteminin en önemli özelliklerinden birisi film kalınlık kontolünün sağlanabiliyor olması ve konformal bir kaplamanın gerçekleştirilebilmesidir. Bu özelliği sayesinde tekstil yüzeyleri gibi girintili çıkıntılı, pürüzlü yüzeyler ile uyumluluk göstermekte ve homojen bir kaplama oluşturulabilmektedir (Gönüllü ve Ateş 2019a). Tekstil yüzeyleri fotokatalitik aktivite için de önemli olan yüksek yüzey alanları sebebiyle tercih edilmektedir. Bu nedenlerle ALD sistemi katkılı metal oksit filmlerin geniş yüzey alanına sahip tekstil yüzeyleri üzerine homojen biriktirilmesi için etkin bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

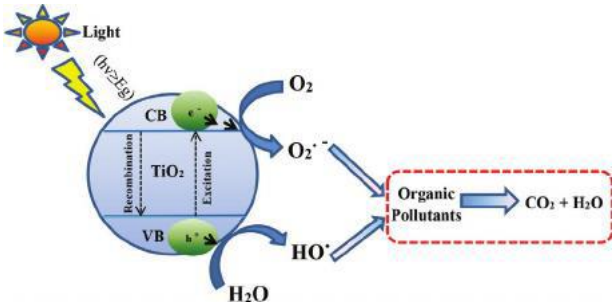
Bu çalışmada katkılı ALD filmlerin üretimindeki optimum şartlar tespit edilerek filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda Al katkılı filmler ile yalnızca ZnO ve yalnızca $TiO_2$ kaplı filmlerin üretimi de gerçekleştirilerek katkısız filmlere nazaran katkının ve katkı oranındaki değişimin fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Ayrıca tavlama işleminin fotokatalitik etkinlik üzerindeki rolü çalışılmıştır.

# 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

## 2.1. Fotokataliz

Su kirliliğindeki artış ile beraber temiz suya olan ihtiyaç her geçen gün daha önemli hale gelmiştir. Tekstil atıkları ve boyar maddeler su kirliliğinde büyük bir pay sahibidir. Bu sebeple bu boyarmaddelerin bozundurulması ve temiz suya ulaşılabilmesi adına birçok arıtma yöntemi çalışılmıştır. Bu arıtma yöntemleri kimyasal, biyolojik ve fiziksel arıtma yöntemleri olarak sınıflandırılabilir (Gupta & Suhas, 2009; Sarıoğlu Cebeci & Selçuk, 2020). Ancak bu arıtma yöntemlerinin geneli boyar maddelerin çıkarılması hususunda yetersiz kalmaktadırlar, maliyetli işlemlerdir ve işlem sonunda ek bir kirliliğe neden olmaktadırlar (Sarıoğlu Cebeci & Selçuk, 2020). Bu durumun üstesinden gelebilmek için çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Bant aralığı 2.0-3.3 eV aralığında olan bir çok yarı iletkenin kullanılması ile redoks mekanizmalarıyla ilerleyen fotokataliz yöntemi bu çalışmalardan biridir (Natarajan ve ark. 2018).

Şekil 2.1'de yaygın kullanılan fotokatalizörlerden biri olan $TiO_2$ üzerinden fotokataliz ile organik kirleticilerin bozunma mekanizmasının şematik bir gösterimi verilmiştir. Fotokatalitik aktivite işleminin gerçekleşebilmesi için temelde bir yarı iletken ve ışık kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Yarı iletkenler bant boşlukları sebebiyle tercih edilmektedirler. Fotokaliz mekanizmasının gerçekleşebilmesi için ilk koşul foton enerjisinin yarı iletken fotokatalistin bant enerji boşluğu seviyesine eşit ya da daha büyük olması gerekliliğidir (Srikanth ve ark. 2017). Bant boşluğuna eşit ya da daha fazla olan foton enerjisi bant yapısında bir uyarılma durumu oluşturur ve böylelikle elektron değerlik bandından iletkenlik bandına taşınır (Srikanth ve ark. 2017). Değerlik bandından iletkenlik bandına taşınan bu elektronlar değerlik bandında bir boşluk oluşumuna sebep olur (Srikanth ve ark. 2017). Değerlik bandındaki boşluklar oksitleyici, iletkenlik bandındaki elektronlar indirgeyici görevi üstlenirler ve elektron-boşluk çiftleri su ve boya molekülleri ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerin oluşmasına sebebiyet verirler (Marlina Samsudin ve ark. 2015, Srikanth ve ark. 2017).




**Şekil 2.1.** Fotokataliz ile organik kirleticilerin bozunması mekanizması (Marlina Samsudin ve ark. 2015)

Fotokataliz işleminin etkinliğinin arttırılabilmesi için en önemli etkenlerden biriside yüzey alanı fazlalığıdır. Bu nedenle yüksek yüzey alanına sahip olmaları gerekçesiyle nanoparçacık ve nanatüp formunda nano yapılar ile fotokatalistlerin etkinlikleri arttırılmaya çalışılmıştır. Ancak nanaparçacıklar ile yapılan bu çalışmaların hem işlem sırasında suda bulanıklık yapmaları sebebiyle penetrasyon düşüşü hem de işlem sonrasında sudan uzaklaştırma işleminin gerçekleştirilmesinin gerekmesi gibi bir takım dezavantajları bulunmaktadır. Ancak ince film uygulamaları ile malzemenin yüzeye immobilize edilmesi (hareketsiz hale getirilmesi) ile bu dezavantajlar ortadan kaldırılmıştır (Pedanekar ve ark. 2020).

## 2.2. İnce Film Fotokatalist Malzemeler

İnce film fotokatalizörler, toz formundaki fotokatalizörlere nazaran malzemenin yapıya immobilize edilmesi yani malzemenin yüzeyde hareketsiz hale getirilmesi sayesinde fotokatalitik uygulamalar için daha elverişlidir (Pedanekar ve ark. 2020). $TiO_2$ (titanyum oksit) , ZnO (çinko oksit), $WO_3$ (tungsten trioksit), $Bi_2O_3$ (bizmut oksit), $SnO_2$ (kalay oksit), $Cu_2O$ (bakır oksit), $Fe_2O_3$ (demir oksit), $BiVO_4$ (bizmut vanadat), $Bi_2WO_6$ (bizmut tungstat) yaygın kullanılan metal oksit fotokatalizörlere; CdS (kadmiyum sülfür) ve ZnS (çinko sülfür) ise yaygın kullanılan metal sülfür fotokatalizörlere örnek olarak verilebilir (Pedanekar ve ark. 2020). Metal sülfür fotokatalizörler ışık absorbsiyon geniş bir aralıkta olması ve iletim bantlarının konumunun yüksek olması nedeniyle; metal oksitler ise kararlı olmaları, biyouyumlu olmaları ve uygun yük taşıma özellikleri ile tercih edilmektedirler (Pedanekar ve ark. 2020).

Fotokatalist yarı iletken malzemelerin elektron bant aralıkları ve bu bant yapısındaki değişiklikler fotokatalitik aktivite açısından son derece önemlidir. Yarı iletken

fotokatalist malzemelerin performansını değerlendirirken üç önemli noktadan bahsedebiliriz. Bunlardan birincisi yarı iletkenlerdeki bant boşluğu ve bu boşluğun arttırılıp azaltılmasıdır. İkinci önemli nokta elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına yükselmesi ve üçüncü nokta ise elektronun rekombinasyon süresinin malzeme yüzeyinde oluşmasını beklediğimiz radikallerin oluşmasına izin verecek kadar yeterli bir süre olması gerekliliğidir. Yukarıda isimleri sayılmış olan, herhangi bir katkı yapılmamış ve tek olarak kullanılan yarı iletkenler kendi başlarına bazı avantajlara sahip olsalar dahi bant yapıları ile alakalı bir takım dezavantajları da barındırmaktadırlar. Katkılama yoluyla bu yarı iletkenlerin bant yapısı, bant aralığının değiştirilmesi ve bant aralığına yeni seviyeler dahil edilmesi ile rekombinasyon süresinin arttırılması ile modifiye edilebilmektedir. UV ışınları, spektrumda güneş ışınlarının yalnızca belli bir bölgesini oluşturmaktadır. Bir tek yarı iletken kullanımı yerine katkılama vb. yollarla görünür ışık ve kızılötesi bölgeye kayma sağlanabilerek spektumda güneş ışığından absorblanabilecek ışın aralığı arttırılabilir (Humayun ve ark. 2022) . Bant yapılarındaki bu modifikasyonlar sayesinde yarı iletken fotokatalistlerin fotokatalitik aktiviteleri arttırılabilir. Bu çalışmanın da odak noktalarından olan ZnO ve $TiO_2$ yüksek etkinlikleri, kararlı yapıları, düşük maliyetleri, toksik olmamaları vb. özellikleri ile fotokatalitik uygulamalarda yaygın bir kullanım alanına sahiptirler (Zhu & Zhou, 2019). Ancak yine her ikisi içinde fotokataliz uygulamalar için zorluk oluşturabilecek geniş bant aralığı ve elektron-boşluk çiftlerinin hızlı rekombine olması durumu söz konusudur (Zhu & Zhou, 2019). Bu dezavantajlarının giderilebilmesi için literatürde çeşitli çalışmalar uygulanmıştır. Örnek olarak 2019'da yayınlanan bir makale ZnO yarı iletkenin modifiye edilebilmesi için atomik katman biriktirme yöntemi kullanılarak o tarihe kadar yirmiden fazla elementin katkılama yoluyla ZnO'in yapısına dahil edildiğini bildirmiştir (Gao & Banerjee, 2019). Ancak katkılama işleminin gerçekleşitirilebilmesi için ALD'nin kendi çalışma parametrelerinin yanında katkılanacak malzemenin de durumu göz önüne alınarak yeni parametreler ortaya çıkmıştır (Gao & Banerjee, 2019). Bu da bu alanda ki çalışma sahasını genişletmektedir. Fotokatalist uygulamalarında yarı iletken malzemelerin tek başına kullanımlarındaki dezavantajının ortadan kaldırılabilmesi için katkılamanın önemi açıktır. Bu durum göz önüne alındığında ALD yöntemi yarı iletkenlerin katkılama çalışmaları için oldukça uygun bir yöntemdir. Çünkü ALD yöntemi çok çeşitli malzeme ile çalışabilmeye imkan vermektedir ve

katkılı filmlerde süper döngüler sayesinde bu çok çeşitli malzemelerin kombine edilebilme olasılığı arttırmaktadır.

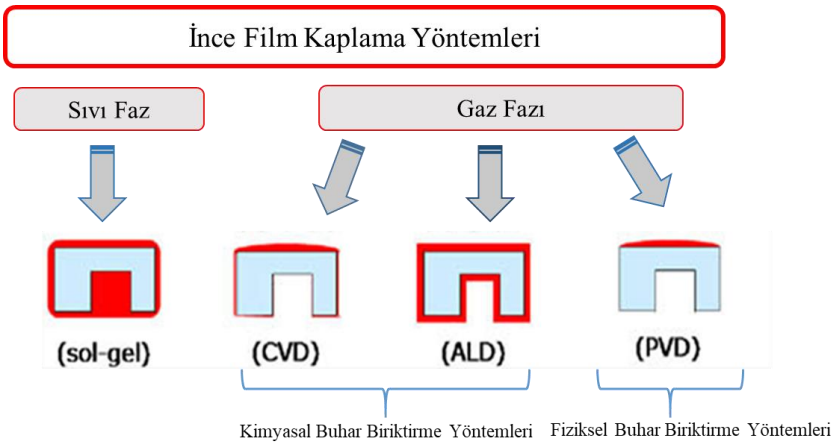
Bütün bu durumlar göz önüne alınarak bu çalışmada da ZnO ve $TiO_2$ yarı iletken fotokatalist malzemelere ALD yöntemi ile $Al_2O_3$ katkılanmasıyla bant yapılarının modifiye edilmesi ve fotokatalitik aktivitelerinin arttırılması amaçlanmıştır.

### 2.3. İnce Film Büyütmek için Kullanılan Yöntemler

Son zamanlarda özellikle de optik ve elektronik alanında ki gelişmeler ile ince film teknolojilerine olan rağbet artmıştır (Crowell, 2003). İnce filmlerin kullanımı elektonik uygulamalarda yaygın olsa da bu alan ile sınırlı değildir. Antibakteriyel uygulamalarını da kapsayan tıbbi uygulamalar, havacılık, otomotiv, bariyer uygulamaları, gaz sensör uygulamaları gibi çeşitli alanlar da ince filmlere ihtiyaç duyulmaktadır (Pakkala ve Putkonen 2010, Shahidi ve ark. 2015).

Şekil 2.2'de ince film kaplama yöntemlerine dair bir sınıflandırılma verilmiştir. Bu yöntemlerden sol jel, sıvı faz ince film kaplama yöntemi; CVD (Kimyasal Buhar Biriktirme), ALD (Atomik Katman Biriktirme) ve PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) ise gaz fazında ince film kaplama yöntemlerindendir. Kendi içinde farklı alt yöntemleri de içinde bulunduran PVD yöntemi buhar halindeki malzemenin kaynaktan alttaş üzerine yoğunlaştırılmasıyla ince film kaplamanın gerçekleştirildiği bir yöntemdir (Gutpa ve ark. 2022, Shahidi ve ark. 2015). Gaz formundaki malzemenin kaynaktan direk olarak film üzerine biriktirildiği PVD yönteminde filmde büyümü kusurlarının oluşması yaygın görülen bir problem olup benzer problemler CVD yöntemi içinde geçerlidir (Panjan ve ark. 2020). Nanometrik boyutlarda gerçekleştirilen bu çalışmalarda büyüme sırasında oluşan kusurlar nihai film üzerinde büyük bir etki oluşturmaktadır (Panjan ve ark. 2020). Kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinden olan CVD ve ALD yöntemleri özellikle yarı iletken malzemelerin üretimi için son derece önemli ve yaygın kullanılan yöntemlerdir (Yanguas-Gil, 2017). CVD ve ALD yöntemleri arasındaki en temel fark reaktanların gönderim sürecidir. CVD yönteminde gönderilen öncüllerin alttaşın üzerinde birikmeden önce reaktanların gaz fazında bir reaksiyon vermesi ve bu şekilde

film üzerine birikmesi söz konusudur. ALD yönteminde ise reaktanlar alttaş üzerine sıralı olarak gönderilirler ve yüzey dışında reaksiyonlar engellenir. ALD yönteminde film biriktirilmesi kendi kendini sınırlayan reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. ALD yönteminin bu kendi kendini sınırlayan doğası konformal filmlerin üretilmesine sebebiyet verir. Şekil 2.2'de ALD'nin diğer yöntemlere kıyasen konformal özelliği açık bir şekilde görülmektedir. PVD, CVD ve ALD yöntemlerinin konformal özellikleri kıyaslandığında ALD yöntemi mükemmel konformalite özelliği ile öne çıkmaktadır. CVD yöntemi proses koşullarında göre değişiklik gösterirken PVD yöntemi ise oldukça zayıf bir konformaliteye sahiptir (Pakkala & Putkonen, 2010; Yanguas-Gil, 2017). ALD yönteminin başka bir avantajı ise düşük sıcaklıklarda çalışmaya imkan vermesidir (Johnson ve ark. 2014). Ancak bu noktada 'ALD penceresi', oluşacak filmlerin kalitesi için önemli bir parametredir bu pencerenin dışında kalan sıcaklıklarda filmin büyümesi ile ilgili sorunlar oluşabilmektedir (Johnson ve ark. 2014). Tüm bu durumlar göz önüne alındığında ALD yöntemi bu çalışmanın da konusu olan yarı iletken filmlerin üretimi için son derece avantajlı bir yöntemdir. Düşük sıcaklıklar ile çalışılabilmesi nedeniyle tekstil malzemeliyle son derece uyumludur. Ve yine yüksek yüzey alanının önemli olan yarı iletken uygulamalar için konformal kaplamalar ile öne çıkmaktadır.



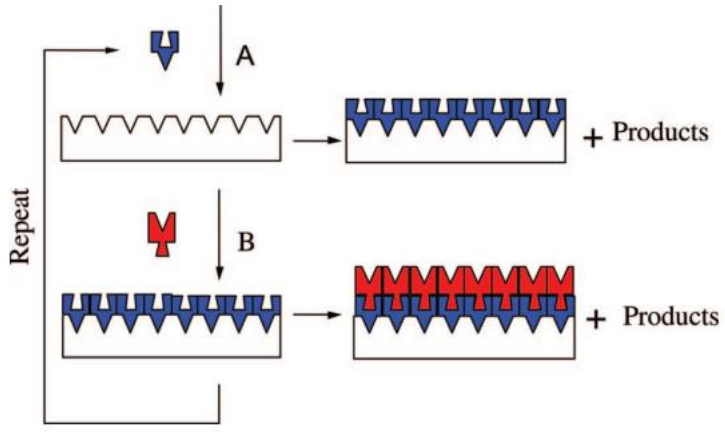

**Şekil 2.2.** İnce film kaplama yöntemleri (Pakkala & Putkonen, 2010)

### 2.4. Atomik Katman Biriktirme Yöntemi (ALD)

ALD yöntemi gaz fazında gerçekleşen ince film biriktirme yöntemlerinden biridir (Pakkala & Putkonen, 2010). En genel tanımı ile ALD yöntemi seçilen reaktif kimyasal

öncüllerin kendi aralarında gaz fazında bir reaksiyona izin vermeyecek şekilde substrat üzerine sıralı olarak gönderilmesiyle kaplamanın yüzeyde biriktirildiği bir yöntemdir (Uğur & Ay, 2018). ALD'nin kendi kendini sınırlayan reaksiyonlar ile ince film büyütme özelliği, filmlerin, alttaşın şekillerinden etkilenmeyecek şekilde tüm yüzeyde kalınlığın atomik seviyede kontrolü ile tekdüze biriktirilmesini sağlar (George 2010, Polat Gönüllü ve Ateş 2019b).

Atomik katman biriktirme ile film üretimi temel olarak dört adımdan oluşmaktadır. Bunlardan ikisi gönderilecek öncüllerin doz edilmesi adımıdır, diğer ikisi ise temizleme adımıdır. Şekil 2.3'de bir ALD döngüsünün şematik gösterimi verilmiştir. Şekilde görülebileceği gibi öncelikle A olarak isimlendirilen birincil prekürsör yüzeye gönderilmektedir. Gönderilen bu ilk prekürsör yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girmektedir. Yüzey doygunluğa ulaştıktan sonra bir inert gaz yardımıyla oluşan yan ürünler ve reaksiyona girmeyen prekürsörler temizlenir. Yüzeyin doygunluğa ulaşması yeterli miktarda öncül yüzeye gönderildikten ve tüm yüzey aynı kalınlıkta olacak şekilde kaplandıktan sonra daha fazla gaz öncül gönderilse dahi kaplama kalınlığının değişmeyeceği anlamına gelmektedir (Bishop, 2011). Bu sayede bir yarım ALD döngüsü tamamlanmış olur. Daha sonra Şekil 2.3'de B ile gösterilen ikincil prekürsör reaktöre dozajlanır ve ilk yarım döngüde yüzeyde birikmiş olan birincil öncül ile reaksiyona girer ve yüzey doygunluğa ulaştığında ikinci yarım döngüde tamamlanmış olur. Bir ALD döngüsünün ne kadar tekrarlanacağı istenen film kalınlığına göre belirlenebilir.




**Şekil 2.3.** Bir ALD döngüsünün şematik gösterimi (George 2010)

Bir ALD döngüsü göz önüne alındığında ALD için doz edilecek uygun reaktanların tespiti, bu reaktanların doz edilme süresi, yan ürünlerin ve artık reaktanların temizlenme süresinin belirlenmesi ve çalışma sıcaklığı ile çalışma basıncının belirlenmesi gibi deneysel parametrelerden bahsedilebilir (Gönüllü ve Ateş 2019b). ALD reçetesinde ki her bir değişiklik, bununla beraber üretilen film kalınlığının tekrar edilecek ALD döngüsü ile belirlenmesi ve ardından üretilen filmlere uygulanabilecek tavlama işlemi vb. gibi birçok işlem ve değişken, oluşturulacak nihai filmin performansını etkilemektedir. Pham ve ark.'nın bir substrat üzerinde farklı yarı iletkenlerin farklı kalınlıklar ile biriktirilmesi sonucu filmlerin fotokatalitik aktvitelerindeki değişimi gösterdiği çalışma parametrelerdeki bir değişimin filmlerin performansını nasıl değiştirdiğini gösteren örneklerden biridir (Pham ve ark. 2022). Bu durum ALD için geniş bir çalışma alanı sunmaktadır.

Geniş çalışma alanı, yüksek konformalite, düşük sıcaklık, yüzeyin iniş çıkışlarından gözeneklerinden ve kıvrımlarından bağımsız olarak yüzey üzerinde tekdüze film biriktirebilme ve atomik seviyede kalınlık kontrolü ALD'nin temel avantajları olarak sayılabilir (Leskelä ve ark. 2014). Bunların yanında ALD yöntemi çeşitli malzemeler ile çalışılabilme ve hibrit malzeme üretilebilmesi gibi birçok avantaja sahiptir (Leskelä ve ark. 2014). Ancak bir yöntemin avantajından gerçek manada bahsedilebilmesi için oluşturulacak nihai üründen beklenen performans ile uyumu göz önüne alınmalıdır. Bir yöntemin avantajı bu üründen beklenen performansı desteklemesi ile rasyonalize edilebilir. Bahsedildiği gibi ALD'nin yarı iletken film uygulamaları, gaz sensörleri, bariyer uygulamaları, elektronik uygulamalar, antibakteriyel ve medikal uygulamalar, fotakatalist uygulamaları vb. gibi çeşitli alanlarda geniş bir uygulama alanı söz konudur. Esnek elektonik uygulamaları içinde ALD yönteminin yaygın olarak kullanıldığı kapsülleme alanında önemli olan bariyer özelliği için biriktirileceği yüzeyin şekillerinden bağımsız olarak homejen bir kaplamaya imkan vermesi ve aşağıdan yukarıya bir uygulama olması hasebiyle herhangi bir boşluğa ve deliğe sebebiyet vermemesi gibi avantajlarıyla öne çıkmaktadır (S. Lee ve ark. 2019, Pakkala ve Putkonen 2010). Yine bu alanda yeni nesil uygulamalardan biri olan mikro elektronik uygulamaları için de film kalınlığının atomik seviyelerde kontrolü ile büyütülebilmesi avantajıyla beklenen performans açısından son derece uyumludur (Poodt ve ark. 2012).

Özetle çalışmadan beklenen performans doğrultusunda seçilen malzeme, seçilen yöntem ve uygulama arasında bir uyum olması gerekmektedir. Bu çalışmanın temel motivasyonu olan fotokatalist malzemeler için ise yüzey alanının fazlalığı son derece önemlidir. Bu durum göz önüne alınarak Atomik Katman Biriktirme yöntemi kullanılarak tekstil malzemeleri yüzeyinde tüm lifli yapı boyunca kalınlık aynı olacak şekilde, yüksek konformalite sağlanarak malzemenin performansının arttırılması sağlanmıştır.

## 2.5. Tekstil Malzemelerin ALD ile İşlenmesi

Tekstil malzemeleri kolay ulaşılabilirlik, düşük maliyet, esnek yapı, geniş ürün yelpazeleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Ancak yarı iletken film üretimi için esas önemli olan avantajları yüksek yüzey alanına sahip olmalarıdır. Özellikle de esnek elektronik teknolojisinin ilerlemesiyle yalıtkan tekstil malzemeleri esneklikleriyle ve yine mikro elektronik uygulamaları için yüksek yüzey alanları sebebiyle önemli bir kullanım alanına sahip olmuşlardır. Ancak tekstil malzemeleri kıvrımlı ve gözenekli yapıları nedeniyle karmaşık şekillere sahiptirler. ALD yönteminin konformal kaplama özelliği tekstil malzemelerinin bu inişli çıkışlı, kıvrımlı doğası ile uyumluluk oluşturabilmektedir. Bununla beraber tekstil kumaşları için bir diğer zorluk ise sınırlı sıcaklık dayanımlarıdır. ALD yöntemi makul düşük sıcaklıklarda çalışılan bir yöntem olması dolayısıyla tekstil malzemeleriyle bu yönleri ile de uyumlu bir çalışma oluşturabilmektedir. Literatürde ALD'nin tekstil malzemeleriyle uyumlu konformal yapısına atıfta bulunan birçok çalışma mevcuttur. Hyde ve ark., ALD yöntemi ile PP (Polipropilen) dokusuz yüzey üzerine $Al_2O_3$ biriktirdikleri çalışma da kaplanmış dokusuz yüzey malzemeyi birkaç parçaya ayırarak FTIR analizlerini gerçekleştirmişler ve Al-O piklerininin aynı olduğunu göstererek ALD'nin konformal özelliğini kanıtlamışlardır (Hyde ve ark. 2010). Yine naylon lif üzerine ALD ile tungsten biriktirilmek suretiyle yapılan bir iletkenlik çalışmasında ALD kaplı lifin TEM analizi ile morfolojisi incelemiş ve konformal bir birikme kaydedilmiştir (Kalanyan ve ark. 2013). McClure ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise naylon nanolifler üzerine farklı prekürsörler kullanarak $TiO_2$ ALD kaplama yapılmış ve $TiCl_4$'ün öncül olarak kullanıldığı kaplamaların TIP'ın öncül olduğu kaplamalara nazaran daha

konformal ve tek düze olduğunu bildirilmiştir (McClure ve ark. 2013). Yine bu çalışmada farklı öncüller ile $TiO_2$ biriktirilmiş naylon nanoliflerin mekanik özelliklerinde de değişimler olduğu görülmüştür (McClure ve ark. 2013). Pamuk ve viskon kumaşlar üzerine ZnO ve $Al_2O_3$ kaplanarak antibakteriyel aktvitenin değerlendirildiği bir çalışmada ise ZnO ile kaplanmış viskon kumaşlarda sonuçların daha iyi olduğu kaydedilmiştir (Popescu ve ark. 2019). Bu durum ALD ile tekstil yüzeyine yapılan kaplamalarda başka bir önemli hususu da ortaya çıkarmaktadır. ALD için önemli olan parametrelerden biride seçilen prekürsörlerdir ve yine seçilen bu prekürsörlerin kulllanılan alttaş malzemenin yüzeyinin yapısı ile uyumu da göz önüne alınmalıdır. ALD ile tekstil yüzeylerine kaplama yapma süreci fonksiyonel gruba sahip olan ve fonksiyonel gruba sahip olmayan polimerlere göre farklılık göstermektedir. Pamuk vb. gibi hidroksil grupları bulunan yüzeylerde kaplama, yüzeyde birikme şeklinde gözlemlenirken, reaktif fonksiyonel gruplardan yoksun olan yüzeyler de ise (örn. PP v.b.) sıcaklığa da bağlı olarak kaplamanın yüzeyde kalmayıp difüzyon olması söz konusu olabilmektedir (Brozena ve ark. 2016, Jur ve ark. 2010).

Literatürde yapılan çeşitli çalışmalardan da anlaşılabileceği üzere ALD, tekstil malzemeleri üzerine uyumlu kaplamaların yapılabilmesi için elverişli bir yöntemdir. Tekstil malzemelerin çok geniş bir ürün yelpazesinin olması farklı alanlarda istenilen performansa yönelik çalışma kolaylığı sağlarken, ALD yöntemi de çeşitli malzemeler ile çalışabilme imkanı sağlayarak alanı genişletmektedir. Tekstil mazlemelerinin yüksek yüzey alanlarına sahip olması ve ALD'nin konformal ve tekdüze kaplamalar ile yüzey alanının efektif kullanımını sağlaması ile yarı iletkenler için oldukça avantajlı bir kombinasyon sağlanabilir.

# 3. MATERYAL ve YÖNTEM

## 3.1. MATERYAL

Çalışmada, Si Wafer, Kuartz, Cam Lamel ve Cam kumaş olmak üzere 4 farklı alttaş kullanılmıştır. Fotokatalitik aktivite değerlendirilmesi için (Hexel, Stamford, Connecticut, Amerika Birleşik Devletleri'nden tedarik edilen) gramajı 200 $g/m^2$ olan 0,15 mm kalınlığındaki bezayağı (5 atkı/cm, 7 çözgü/cm) cam kumaşlar kullanılmıştır. Karakterizasyon analizi amacıyla 1 x 1 cm Si wf (Naografi, Undoped), 2 x 2 cm Kuartz (Technical Glass Products, ABD) ve 2 x 2 cm Cam Lamel kullanılmıştır. ALD ile kaplama işlemi öncesinde Si wf, Kuartz ve Cam Lamellerin temizliği için sırasıyla aseton, metanol ve DI su kullanılmıştır.

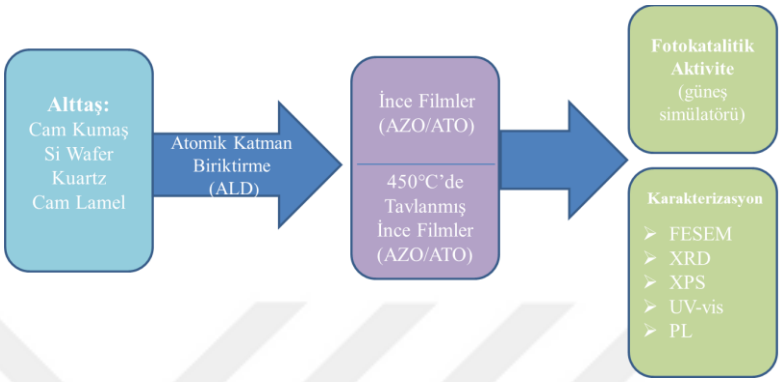
Al katklı ZnO (AZO) filmlerin biriktirilmesinde sırasıyla, $Al_2O_3$ için trimetilalüminyum{(TMA), Al $(CH_3)_3$, %97} ve $H_2O$, ZnO'in biriktirilmesi için Dietil Çinko (DEZ) (CAS # 557-20-0, Sigma Aldrich ve $H_2O$ öncülleri kullanılmıştır. Al katklı $TiO_2$ (ATO) filmlerin biriktirilmesinde, $TiO_2$ için Titanyum Tetraklorür ($TiCl_4$) (CAS # 7550-45-0, Sigma Aldrich) ve $H_2O$ öncülleri kullanılmıştır.

Fotokatalist Al katkılı ZnO ve Al katkılı $TiO_2$ filmlerin farklı alttaşlarda büyütülmesi Bursa Uludağ Üniversitesi laboratuvarı bünyesinde bulunan flow-tube şeklindeki Atomik ve Moleküler Katman Biriktirme (ALD) sisteminde gerçekleştirilmiştir. Filmlerin tavlama işlemi Protherm ASP 11/70/500 kül fırında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin fotokatalitik aktivitesinin Metilen Mavi çözeltisinin ($5x10^{-5}$ M) (CAS # 122965-43-9, ISOLAB, Almanya ) bozunması ile tespit edilmiştir. Fotokatalitik aktivitenin değerlendirilmesinde ışık kaynağı olarak (Model: SF-300-B, Sciencetech, Kanada; 300W Xenon ark lambası USHIO Inc. Japan) solar simülatör kullanılmıştır.

## 3.2. YÖNTEM

Çalışmanın şematik olarak özeti Şekil 3.1'de verilmiştir. Öncelikle ALD yöntemi ile kumaş ve diğer substratlar üzerine %0, 5, 10 ve 20 Al katkılı ZnO ve $TiO_2$ filmler

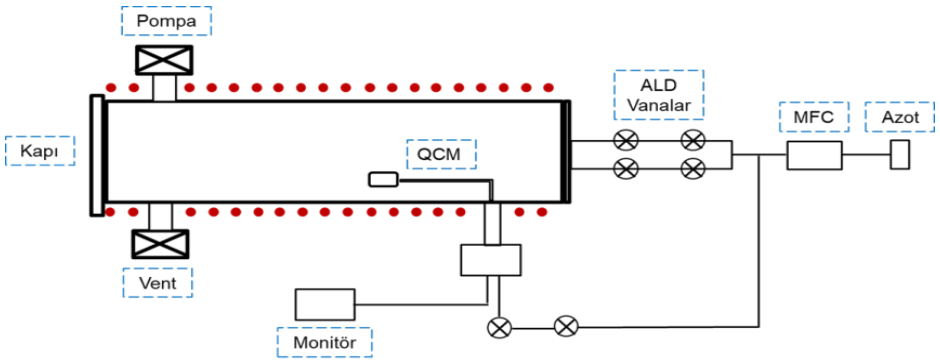
kaplanmış ve filmler 450 °C'de tavlanmıştır. Filmlerin tavlama öncesi ve sonrası yapısal karakterizasyonları SEM, XRD, XPS, UV-Vis ve PL spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Ardından filmlerin fotokatalitik etkinlikleri metilen mavisi degredasyonu yaklaşımı ile güneş simülatörü altında ölçülmüştür.




**Şekil 3.1.** İşlem akış şeması

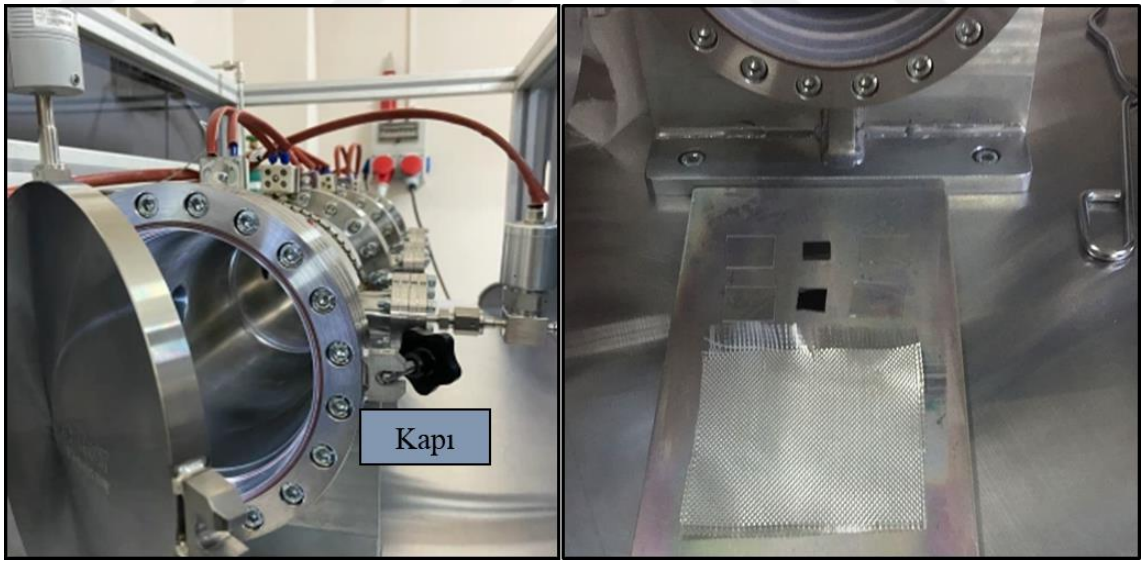
### 3.2.1. ALD Filmlerin Üretimi

%0, %5, %10 ve %20 katkılı AZO ve ATO filmlerin üretimi Şekil 3.2'de şematik çizimi verilmiş olan Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarında bulunan flow-tube şeklinde tasarlanmış Atomik ve Moleküler Katman Biriktirme (ALD) sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün ana elemanları; kapalı sızdırmaz çelik bir tüpten oluşan reaktör odası, mekanik pompa, kirlilikleri ve nem içeriğini temizleyen entegre inert gaz ($N_2$) temizleyicisi, azot akış hızının kontrolü için kullanılan MFC (mass flow controller), monitör ve beş ısıtma bölgesinden oluşmaktadır.




**Şekil 3.2.** Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarında bulanan flow-tube Atomik Katman Biriktirme (ALD) cihazının şematik çizimi

Karakterizsayon ve fotokatalitik aktivite çalışmaları sebebiyle AZO ve ATO filmlerin biriktirilebilmesi için Si Wafer, Kuartz, Cam lamel ve Cam kumaş olmak üzere 4 farklı alttaş malzeme kullanılmıştır. Cam kumaş ısıl olarak daha stabil olması ve nem vb. parametrelerden daha az etkilenmesi sebebiyle tercih edilmiştir, böylelikle ALD işlemi için gerekli olan sıcaklıklara elverişli bir kumaş seçilmiştir. Yine oluşturulan filmlerde istenen kalınlığa ulaşılıp ulaşılmadığının belirlenmesi için elipsometre analizinde tespitinin kolay olması dolayısıyla Si wafer'lar kullanılmıştır. Yine üretilen filmlere uygulanacak karakterizasyonlar göz önüne alınarak UV-Vis spektrumunda çok az ışın absorb etmeleri ve ihmal edilecek seviyelerde PL emisyonu göstermeleri sebepleriyle kuartz lamel tercih edilmiştir. Filmlerin hem yalnızca kaplanmış hali hem de 450°C'de tavlanmış hallerinin performansı değerlendirildiğinden her alttaştan 2 adet kullanılmıştır. Cam kumaş ise işlem sonrası dört parçaya ayrılmış ve ayrılan parçalardan ikisine tavlama işlemi uygulanarak daha sonra gerçekleştirilecek olan fotokatalitik aktivite ve karakterizasyon analizleri için hazırlanmıştır. Temizlenen alttaşlar Şekil 3.3'de gösterildiği gibi metal plakaya konumlandırılmış ve ardından plaka reaktörün içerisine yerleştirilmiştir.




**Şekil 3.3.** Dört farklı alttaşın plakaya yerleşimi ve plakanın yerleştirildiği reaktör

Çizelge 3.1' de döngü sıralaması ile ilgili detayları verilen Al katkılı ZnO ve $TiO_2$ filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Reçetede yüzde hesapları literatürde ki benzer

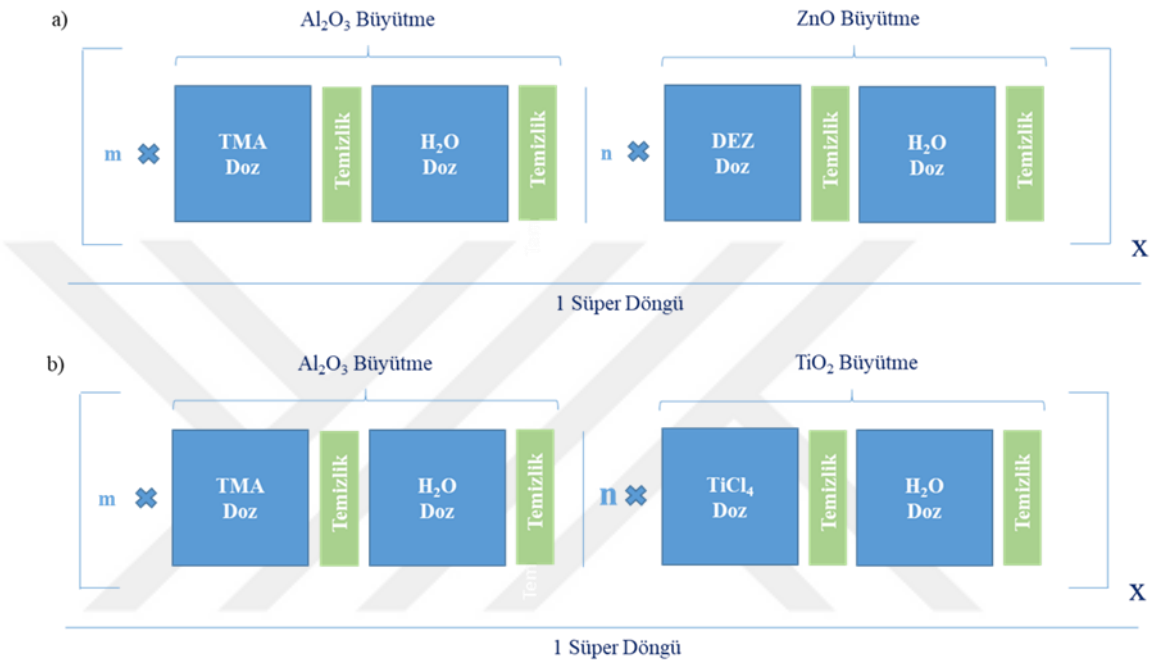
çalışmalardan esinlenerek yapılmış olup film kalınlığı 20 nm olarak hedeflenmiştir (Nasr ve ark, 2018). Al katkısının ZnO ve $TiO_2$ ALD filmlerin fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla film ağırlık olarak %0, %5, %10 ve %20'si $Al_2O_3$ olacak şekilde 4 farklı katkı oranı ile ATO ve AZO film üretimi yapılmıştır. Filmlerin üretimi ALD reaktörü içerisinde 1 Torr basınç altında 150 °C'de vakum ortamında gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Al katkısız ve katkılı olarak hazırlanmış olan $TiO_2$ ve ZnO filmlerin hazırlanma koşulları.

| Film Türü | Prekürsörler | Toplam Döngü Sayısı | Sıcaklık (°C) |
|---|---|---|---|
| ZnO ALD | DEZ/$H_2O$ | 100 | 150 |
| 5% Al katkılı ZnO ALD | TMA/$H_2O$<br>DEZ/$H_2O$ | 5*(1 $Al_2O_3$ + 20 ZnO) | 150 |
| 10% Al katkılı ZnO ALD | TMA/$H_2O$<br>DEZ/$H_2O$ | 10*(1 $Al_2O_3$ + 10 ZnO) | 150 |
| 20% Al katkılı ZnO ALD | TMA/$H_2O$<br>DEZ/$H_2O$ | 20*(1 $Al_2O_3$ + 5 ZnO) | 150 |
| $TiO_2$ ALD | $TiCl_4$/$H_20$ | 450 | 150 |
| 5% Al katkılı $TiO_2$ ALD | TMA/$H_2O$<br>$TiCl_4$/$H_20$ | 5*(1 $Al_2O_3$ + 90 $TiO_2$) | 150 |
| 10% Al katkılı $TiO_2$ ALD | TMA/H2O<br>$TiCl_4$/$H_20$ | 10*(1 $Al_2O_3$ + 45 $TiO_2$) | 150 |
| 20% Al katkılı $TiO_2$ ALD | TMA/$H_2O$<br>$TiCl_4$/$H_20$ | 20*(1 $Al_2O_3$ + 23 $TiO_2$) | 150 |

Şekil 3.4'de AZO (Şekil a) ve ATO (Şekil b) filmlerin bir ALD süper döngüsünün temsili görseli verilmiştir. Bir ALD döngüsü iki doz ve iki temizleme adımı olmak üzere dört adımdan oluşmaktadır. Oluşan yan ürünlerin ve artık reaktanların uzaklaştırılması için inert gaz olarak azot ($N_2$) kullanılmıştır. Birinci döngü tamamlandıktan sonra her bir katkılı film için Çizelge 1'de verildiği gibi belirlenen miktarda döngü tekrarlanmıştır. Ardından ikinci biriktirilmek istenen malzemenin dört adımlık bir ALD döngüsü başlatılmıştır ve bu işlem de belirlenen miktarda tekrar edilmiştir. Ve bu süper döngü katkı oranına bağlı olarak optimize edilen miktarlarda tekrar edilmiştir. Şekil 3.4a'da bir AZO filmin süper döngüsü verilmiştir. AZO filmin süper döngüsünde $Al_2O_3$ birikmesi için döngü 0,3sn/ 45sn/ 0,2sn/ 45sn (TMA doz/ $N_2$/ $H_2O$ doz/ $N_2$) şeklindedir. Yine AZO film süper döngüsünde ZnO birikmesi için döngü

0.5sn/ 60sn/ 0.3sn /60sn (DEZ doz/ $N_2$/ $H_2O$ doz/$N_2$) şeklinde uygulanmıştır. ATO filmlerin süper döngüsünün temsili bir gösterimi Şekil 3.4b'de verilmiştir. ATO filmin süper döngüsünde $Al_2O_3$ birikmesi için döngü 0.3sn /45sn /0.2sn /45sn (TMA doz/ $N_2$/ $H_2O$ doz/ $N_2$) olarak uygulanmıştır. Yine ATO film süper döngüsünde $TiO_2$ birikmesi için döngü 0.3sn /45sn /0.2sn /45sn ($TiCl_4$ doz/ $N_2$/ $H_2O$ doz/ $N_2$) olarak uygulanmıştır.




**Şekil 3.4.** a) AZO ve b) ATO filmler için bir ALD süper döngüsünün şematik gösterimi

Hazırlanan Al katkılı filmler kaplama sonrasında yapısal değişimleri ve fotokatalitik etkinlik üzerine etkisini incelemek amacıyla ısıl işleme tabi tutulmuştur. Fırın (Protherm ASP 11/70/500) içerisinde atmosfer koşullarında 2 saat tavlanmıştır. Bu tavlama işlemi iki adet üretilen her AZO ve ATO filmin bir tanesi için gerçekleştirilerek tavlamanın etkisi tavlanmamış filmler ile karşılaştırılarak yapılmıştır. Isıl işlem sonrasında filmler fırın içerisinde bırakılarak fırın kapatıldıktan sonra oda sıcaklığına gelmeleri beklenmiştir.

### 3.2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu

Cam kumaşlar üzerine biriktirilen ALD ince filmlerinin morfolojisi ve mikro yapısı Alan Emisyonlu Elektron Mikroskobu (FESEM) (Zeiss / Gemini 300) ile incelenmiştir.

FESEM analizi için 1x1 $cm^2$ numuneler hazırlanmıştır. Numuneler iletken olmadığından, FESEM analizi sırasında şarjı engellemek için püskürtme yöntemleriyle numunelerin yüzeyine 15 nm Au/Pd ultra ince filmler birikmiştir. SEM görüntüleri, 10 eV'deki voltaj kullanılarak ikincil elektron (SE) modunda çekilmiştir.

Cam kumaş üzerindeki ALD ince filmlerinin kristalliği, Cu Kα radyasyonu (Cu tüpü, 1.54 Â) kullanılarak X ışını Difraktometresi (XRD) (Yüksek çözünürlüklü Bruker/D8 Advance sistemi) kullanılarak incelenmiştir. ALD kaplı cam kumaşlar üzerinde XRD analizi yapılmıştır. Numuneleri ölçmek için θ-2θ taramaları kullanılmıştır. XRD modellerinin taban çizgisi düzeltmesi ve pürüzsüzlüğü, Origin Pro-2019 yazılımı tarafından düzenlenmiştir.

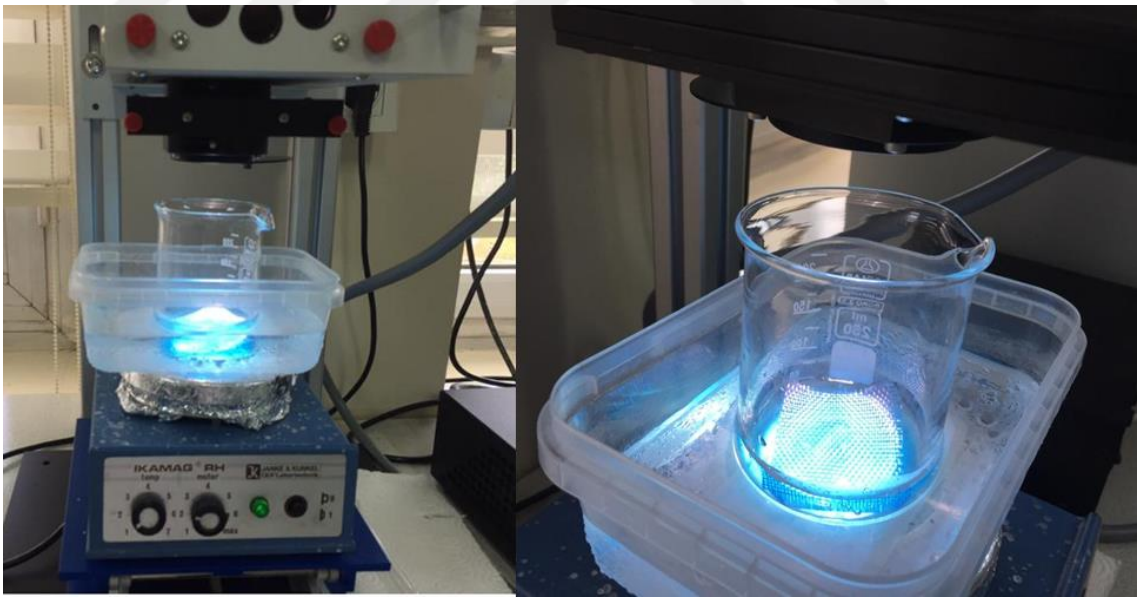
ALD ince filmlerin element bileşimi ve element bağlanma durumu, X-ışını kaynağı olarak monokromatik Al Kα kullanılarak X-ışını Fotoelektron spektroskopisi (XPS, K Alpha Thermo Scientific) analiz edilmiştir. X-ışını kaynağının foton enerjisi 1486.6 eV idi. XPS analizi için nokta boyutu olarak 400 μm kullanılmıştır ve XPS spektrumunun pikleri, XPSPeak41 yazılımı aracılığıyla Gauss-Lorentzian fonksiyonları kullanılarak fit edilmiştir.

UV-Vis analizlerinde yüksek geçirgenlik özelliği nedeniyle quartz cam alttaş üzerinde büyütülen filmler kullanılmıştır. UV-Vis analizleri Shimadzu-UV3800 UV-Vis Spekrofotometre cihazında 200-800 nm dalga boyları aralığında gerçekleştirilmiştir.
Filmlerin fotolüminesans (PL) spektrumları kaplanmış kumaşlar üzerinden ANDOR SR500i-BL PL spektrofotometresi kullanılarak çekilmiştir. Işık kaynağı olarak 349 nm dalga boyuna sahip Spectra Physics Nd:YLF marka 5 ns pulse genişliğine ve 1.3 mJ pulse enerjisine sahip lazer kullanılmıştır.

### 3.2.3. Film Malzemelerin Fotokatalitik Aktivite Testleri

Fotokatalitik aktivitenin değerlendirilmesi için cam kumaş (5cm×5cm) üzerinde biriktirilmiş filmler kullanılmıştır. Fotakatilitik aktivite Şekil 3.5'de gösterildiği gibi metilen mavisi (MB) boyarmaddesinin dört saat boyunca solar simülatör altında

degredasyonu ile değerlendirilmiştir. Çözeltinin konsantrasyonu $5\times10^{-5}$ M olacak şekilde DI su ile hazırlanmıştır. Fotodegredasyonun değerlendirilmesinde 50 ml metilen mavisi çözeltisi kullanılmıştır. ALD kaplı cam kumaş beher içindeki 50 ml'lik metilen mavisi çözeltisi içerisine yerleştirilmiş ve yarım saat karanlıkta bekletilmiştir. Yarım saaat karanlık ortamda bekletildikten sonra çözeltiden bir ölçüm alınmıştır. Ardından beher solar simülatör altına yerleştirilmiştir. Işık kaynağı ile çözelti yüzeyi arasındaki mesafe 10 cm'dir. Solar simülatör altındaki metilen mavisi çözeltisinden 20, 40, 60, 120, 180 ve 240 dk aralıklarla ölçüm alınarak boya çözeltisinin zamana bağlı degredasyonu kaydedilmiştir. Karanlıkta bekletilen çözeltiden alınan ilk konsantrasyona denk gelen maksimum absorbsiyon değeri $A_0$ olarak kaydedilmiştir. Ardından solar simülatör altında alınan her bir maksimum absorbsiyon değeri $A_0$ değeri ile oranlanmıştır. Lambert-Beer kanununa göre absorbans ve konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki bulunduğu için $A/A_0$ değeri $C/C_0$ olarak kabul edilmiştir (Soltani & Entezari, 2013). Fotokatalitik aktivite testlerinin sonuçları değerlendirilirken her bir numune için $C/C_0$ değerlerindeki değişim zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir.




**Şekil 3.5.** Fotokatalitik etkinliğin belirlenmesi çalışmalarında kullanılan deneysel düzenek

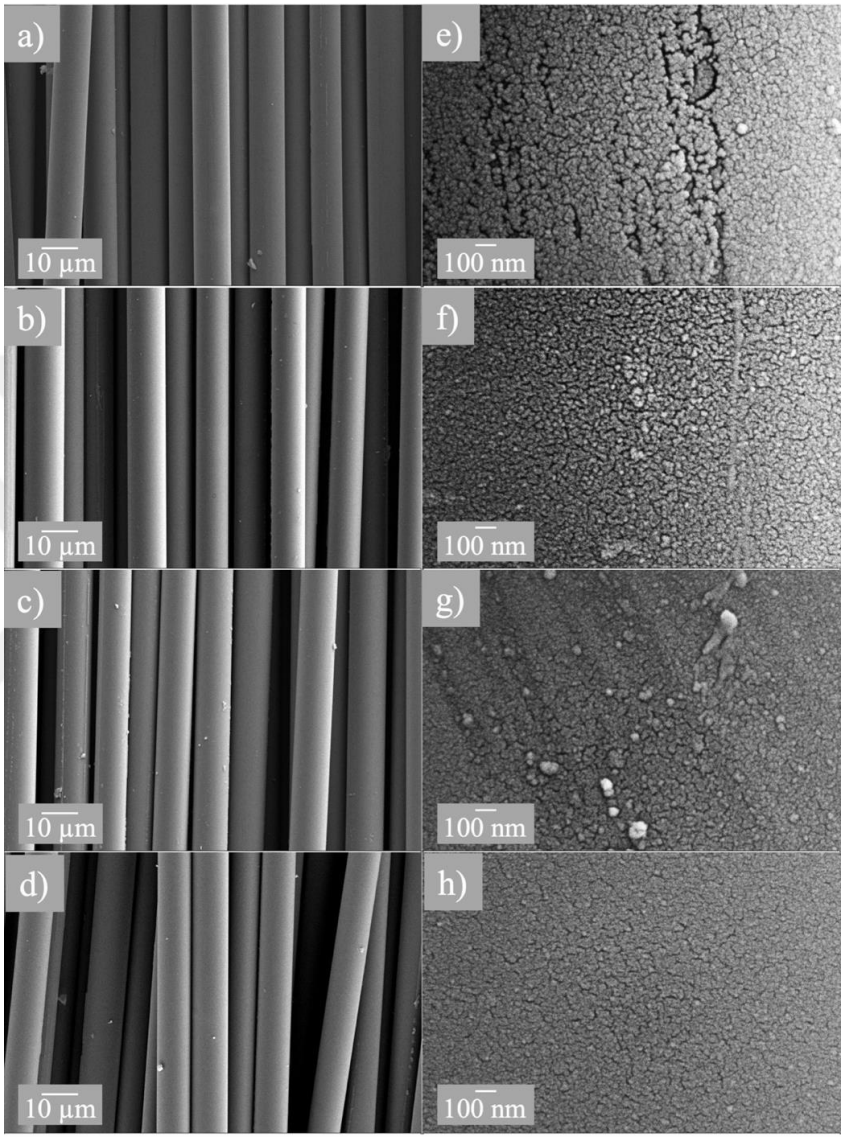
# 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

## 4.1. ALD ile Al Katkılı ZnO Film Kaplanmış Kumaş Malzemelerin Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Etkinlikleri

AZO filmlerin karekterizasyonlarının daha iyi değerlenebilmesi için film kalınlığı 20 nm olarak hedeflenmiştir. Film kalınlığının tespiti için Si wafer'lar üzerinden elipsometre analizi (UNAM'daki Savannah ALD sistemi, Bilkent Üniversitesi) yapılmıştır. Elipsometre analizi sonucunda filmlerin kalınlığının 19-27 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. %0 AZO numune için kalınlık yaklaşık 19 nm'dir. Literatürde bildirildiği üzere döngü başına 1,9 Å büyüme meydana gelmektedir (Kowalik ve ark. 2009). Bu durum göz önüne alındığında 100 ALD döngüsü ZnO birikmesi sonucu 19 nm film kalınlığı tutarlı bir sonuçtur. Ancak diğer AZO filmler için kalınlık 20 nm'den biraz daha fazladır. Bunun sebebi olarak farklı prekursörlerin peş peşe kullanılması sonucunda kimyasal olarak birbirlerinin reaksiyonunu katalizlediği ve bu sayede daha kalın filmlerin elde edildiği düşünülmektedir (Sweet ve ark. 2015). Bu durumlar göz önüne alınarak kalınlıkların 20 nm civarında olması nedeni ile filmler bu şekilde kullanılarak çalışmalara devam edilmiştir.

Şekil 4.1'de Al katkılı ZnO ile kaplanmış olan liflerin FESEM görüntüleri sunulmuştur. Şekil 4.1ad'de sırasıyla %0, 5, 10 ve 20 Al katkılanmış olan ZnO ile kaplı liflerin düşük magnifikasyon görüntüleri incelendiğinde ALD ile kaplama işlemi esnasında filmlerin liflerin bağımsızlığını etkilemediği görülmektedir. ALD'nin konformal bir yöntem olması sayesinde lifler kaplama esnasında bağımsız kalarak yüzey alanının yüksek kalmasını sağlamaktadır. Filmlere daha yakından bakıldığında Şekil 4.1e'de verilen ZnO filmin tanecikli yapısı göze çarpmaktadır. ALD esnasında ZnO malzemelerin dikey olarak hekzagonal würtzite yapısında büyüdüğü literatürde (Iqbal ve ark. 2016, Yuan ve ark. 2013) bilinmektedir. Şekil 4.1f'de %5 Al katkılanmış filme ait görüntüde taneciklerin daha az görünür oldukları görülmektedir. Yapılan katkının safsızlık olması nedeniyle kristal yapının oluşumunun baskılandığı düşünülmektedir. %10 Al katkı yapılması durumunda filmde gözlenen taneciklerin gözlenemediği Şekil 4.1g'de görülmektedir. Fakat film yüzeyinde yer yer taneciklerin de oluştuğu da gözlenmiştir. %20 Al katkı yapılan filmi Şekil 4.1h'de görüldüğü üzere oldukça pürüzsüzdür. Filmin

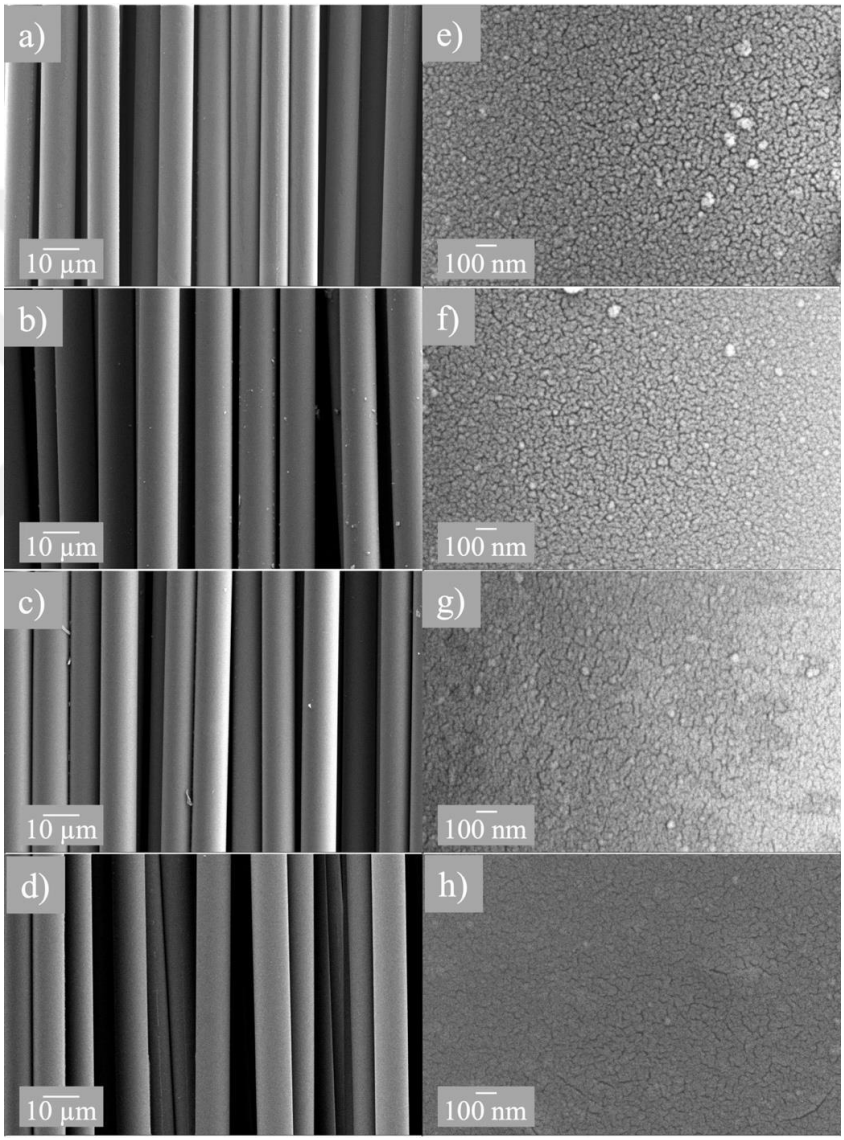
bu katkı oranında amorf bir yapıya geçtiği düşünülmektedir. Genel olarak bakıldığında artan katkı miktarı ile film yüzeyinde tanecikli yapıların daha az gözlendiği dolayısı ile kristilanitenin azaldığı söylenebilir.




**Şekil 4.1.** ALD ile a, e) %0, b, f) %5, c, g) %10 ve d, h) %20 katkılı ZnO filmler ile kaplanmış cam liflerinin düşük ve yüksek magnifikasyon FESEM görüntüleri

Al katkılı ZnO ile kaplanmış olan filmlerin 450 °C'de tavlandıktan sonra elde edilmiş olan FESEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2a-d'de sırasıyla %0, 5, 10 ve 20 Al katkılanmış olan ZnO ile kaplı numunelerin görüntüleri incelendiğinde tavlama esnasında liflerin bütünlüklerini ve bağımsız formlarını koruduğu görülebilmektedir.

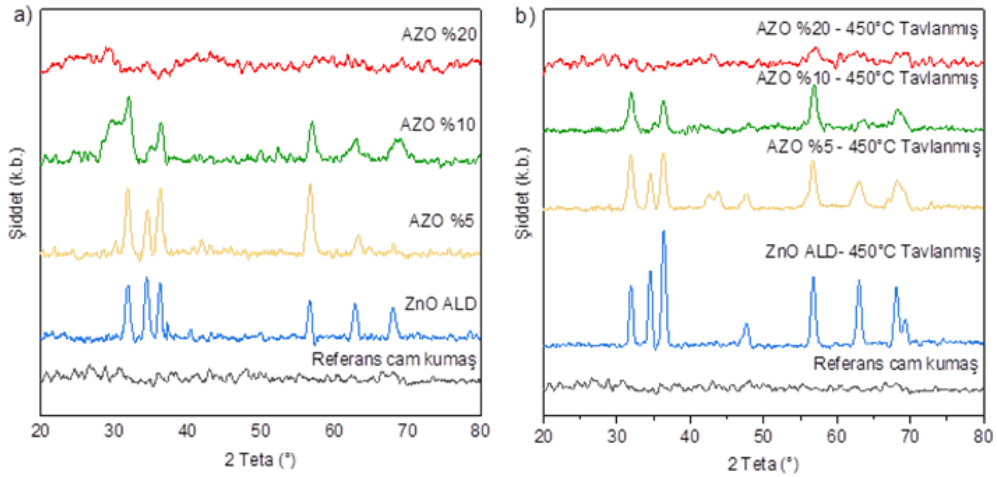
Şekil 4.2e'de verilen görüntüde katkısız ZnO filmin tavlama öncesinde olduğu gibi pürüzlü yüzey morfolojisinin koruduğu görülmektedir. Benzer şekilde Al katkılı numunelerinde Şekil 4.2f-h'de tavlama öncesi morfolojiye yakın bir morfolojik yapıya sahip oldukları görülmektedir. Tavlama öncesinde kristal bir yapıya sahip oldukları belirlenen filmlerin tavlama sonrasında ancak tanecik büyümesi şeklinde bir dönüşüm yaşadığı görülmektedir.




**Şekil 4.2.** ALD ile a, e) %0, b, f) %5, c, g) %10 ve d, h) %20 katkılı ZnO filmler ile kaplanmış ve 450 °C'de tavlanmış cam liflerinin düşük ve yüksek magnifikasyon FESEM görüntüleri

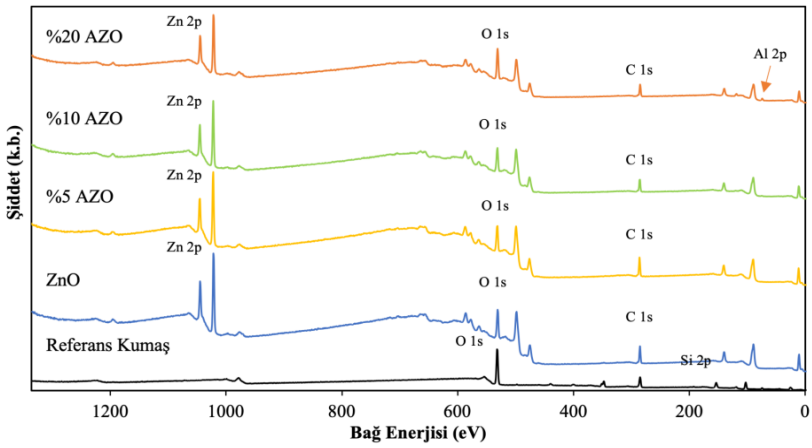
ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerin XRD analiz sonuçları Şekil 4.3a'da verilmiştir. Isıl işlem görmemiş olan ZnO filmlerden elde edilen pikler ZnO'in wurtize kristal yapısıyla uyumludur. Literatürdeki analizler ile doğrusal olarak yapıdaki Al konsatrasyonun artmasıyla beraber pikler zayıflamış ve yapı daha amorf bir hale gelmiştir (Tynell ve ark. 2013). Şekil 4.3'de görülebileceği gibi %5 Al katkılı filmlerde pikler ZnO'in wurtize yapısına benzerdir. Ancak katkı oranı %10 olduğunda pikler oldukça zayıflamış ve yapı daha amorf bir hale gelmiştir. %20 Al katkılı ZnO filmlerde ise yapı tamamen amorf halde denilebilir. 450 °C'de tavlanmış olan ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerin grafikleri Şekil (b)' de verilmiştir. XRD analizi sonucunda (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201) koordinatları için 2θ değerleri sırasıyla 31.02, 34.35, 36.15, 47.17, 56.43, 62.81, 67.85, 68.59' da pik göstermekte olup bu sonuçlar literatürdeki ZnO'in altıgen wurtzit kristal yapısıyla uyumluluk göstermektedir (Nasr ve ark. 2018). Literatürde ısıl işlem görmüş olan filmlerde ısıl işlem görmemiş olanlara nazaran FWHM değerinin düştüğü ve Scherrer eşitliğine bağlı olarak grain (tanecik) boyutunun arttığı söylenmektedir (Hsu ve ark. 2010). Tavlanmış olan numunelerde katkı oranın artmasıyla piklerin bir miktar zayıfladığı görülmektedir. Literatürdeki diğer çalışmalar katkının etkisiyle $Al_2O_3$'ün amorf yapısının ZnO'in kristal yapısının bozulmasına sebebiyet verdiğini bildirmektedir. Buna bağlı olarak Debye-Scherrer eşitliğinde D değeri (tane boyutu) artmıştır (zhang

ve ark. 2018, Zhang ve ark. 2017b). Elde ettiğimiz XRD pikleri benzer bir durum sergilemiştir. %5, %10 ve %20 katkı oranlarında literatürdeki çalışmalar ile benzer olarak pikler zayıflamış ve yalnızca ZnO biriktirilmiş filmlere göre daha amorf pikler vermiştir. Ancak bizim fotokatalitik aktivite sonuçlarımız literatürdeki bu çalışmalardan farklılık göstermiştir. Literatürdeki çalışmalar Al katkı oranın artmasıyla ZnO'in kristal kusurlarını arttırarak kristal yapıyı bozduğunu ve bu durumun elektron-boşluk çiftinin ayırma verimliliğini arttırarak fotokatalitik aktiviteyi arttırdığını söylemektedir (Nasr ve ark. 2018, Zhang ve ark. 2017b). Bu çalışmada ise en yüksek fotokatalitik etkinliği %20 Al katkılı ZnO filmler göstermiştir ve bundan hemen sonra ZnO kaplı filmler gelmektedir. %5 ve %10 Al katkılı ZnO filmler ise daha zayıf fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Bu durum son derece dikkat çekicidir. Durumun daha iyi izah edilebilmesi için sonuçlar optik analizler ile desteklenmiştir.



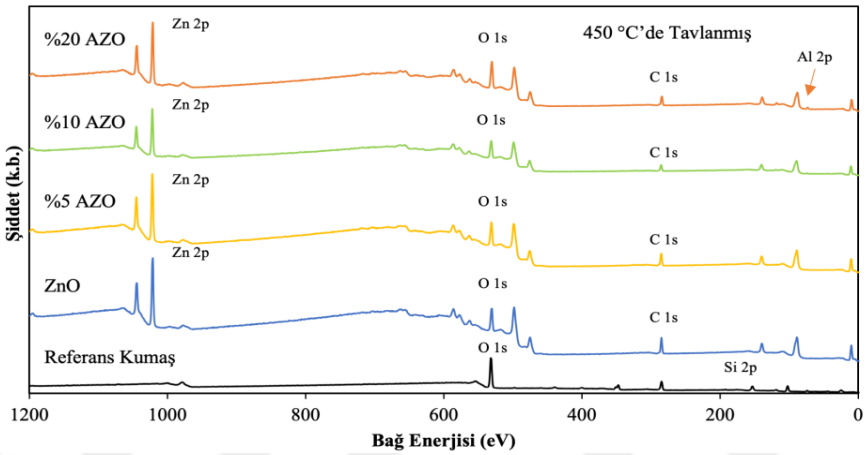

**Şekil 4.3.** ALD ile ZnO ve AZO kaplanarak a) ısıl işlem görmemiş ve b) ısıl işlem görmüş numunelerin referans numuneler ile kıyaslamalı olarak XRD patternleri

Kumaş numunelerin farklı oranlarda Al katkılanmış ZnO filmler ile kaplandıktan sonra elde edilen XPS survey spektrumları Şekil 4.4'te verilmiştir. Kumaş numuneler ZnO film ile kaplandıktan sonra referans kumaşın spektrumunda gözlenen pikler C ve O hariç tamamen kaybolmaktadır. Bununla birlikte Zn elementine ait piklerin ortaya çıktığı görülebilmektedir. Filmlerin %5 ve 10 Al katkılanması neticesinde Al piki çok zayıf bir sinyal verirken Zn, O ve C pikleri net bir şekilde yine gözlenebilmektedir. Filmin %20 Al ile katkılanması neticesinde Zn, O ve C piklerinin yanı sıra Al pikinin de daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir.



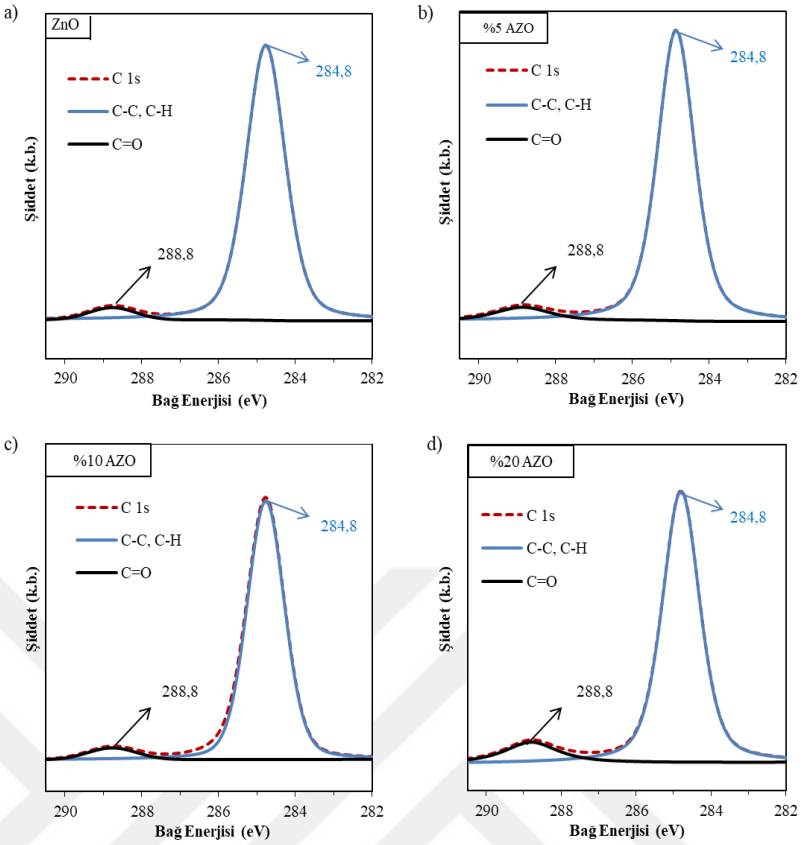

**Şekil 4.4.** Kumaş numunelere kaplandıkları gibi %0, 5, 10 ve 20 Al katkılı ZnO filmlerin XPS survey spektrumları

Cam liflerinin Al katkılı ve katkısız ZnO ALD filmler ile kaplanmasının ardından 450 °C'de tavlanmış olan numunelere ait XPS survey spektrumları Şekil 4.5'de verilmiştir. Tavlanmamış olan numunelere kıyasla spektrumlarda önemli bir değişim meydana gelmediği görülmektedir. Filmlerin elementsel kompozisyonunda bir değişim meydana gelmediğini göstermektedir. Bununla birlikte survey spektrumda filmlerde varsa herhangi bir yapısal değişimin gözlemlenmesi mümkün olmayacağından C, O, Zn ve Al elementlerine ait olan detaylı spektrumlar çekilerek aşağıda tartışılmıştır.



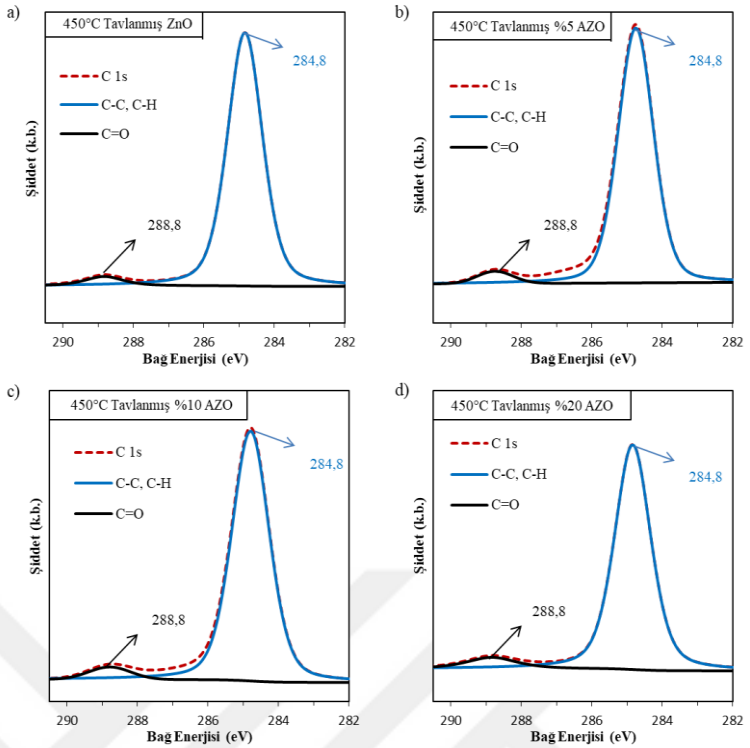

**Şekil 4.5.** Kumaş numunelere kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış %0, 5, 10 ve 20 Al katkılı ZnO filmlerin XPS survey spektrumları

Farklı oranlarda Al katkılanmış olan ZnO filmler kumaş üzerine kaplandıktan sonra elde edilen detaylı XPS C 1s spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. Film numunelerin kompozisyonunda C beklenmemekle birlikte tüm malzemelerde çevreden malzeme yüzeyine bulaşabilecek harici C nedeniyle XPS analizlerinde C pikleri de incelenmektedir. Ayrıca C pikleri XPS analizinde oluşabilecek yüzey yükü etkisinin normalize edilmesi için de önem taşımaktadır. Al katkılı ZnO filmlerin C 1s spektrumlarında iki bağlanma durumu olduğu gözlenmiştir. Bunlardan ilki C-C ve C-H bağlanma durumuna tekabül eden pik olup bütün numunelerde bu pikin pozisyonu 284,8 eV'ye kaydırılarak yük etkisi normalize edilmiştir. Ham veride bu piklerin gerçek değerleri bu değere çok yakın bulunmuş fark bütün diğer detay çekim spektrumlarda da uygulanarak analiz gerçekleştirilmiştir. C elementi için diğer bir bağlanma hali 288,8 eV'de pik veren C=O gruplarını temsil etmektedir (Bhatia,' ve ark., Stoyanov ve ark. 1990).




**Şekil 4.6.** Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı ZnO filmlerin detaylı C 1s XPS spektrumları

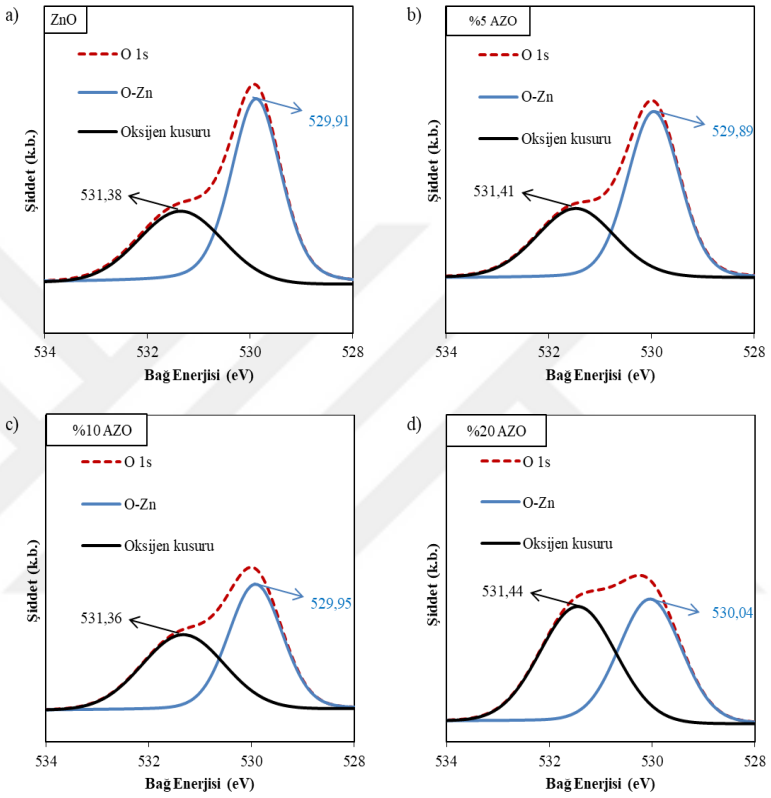
Kumaşa kaplanmış olan Al katkılı ZnO filmlerin 450 °C'de tavlandıktan sonra elde edilmiş olan detaylı XPS C 1s spektrumları Şekil 4.7'de verilmiştir. Tavlanmadan önce elde edilen spektrumlara benzer bir durum tavlanmış numunelerde de gözlenmiştir. Numunelerin Al katkı miktarından bağımsız olarak C elementi için iki farklı bağlanma hali olduğu görülmektedir. Bağ enerjisi 284,8 eV olan pik C-C ve C-H bağlanma durumlarını ve bağ enerjisi 288,8 eV olan C=O bağlanma durumudur. Piklerin konum, şekil ve bağıl şiddetleri tavlama öncesi veya sonrasında değişmemiştir. Ayrıca filmlerin kompozisyonunda piklerin şekil ve bağıl şiddetleri üzerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir. Bu durum gözlenenen C varlığının tamamen arızi olduğunu yani filmin kendisinde bir C varlığının olmadığı şekilde yorumlanmıştır. Bununla birlikte bütün diğer elementlerin analizinde yük (charge) etkisi ile olabilecek sapmaları önlemek adına C-C pikleri 284,8 eV'ye kaydırılarak ayarlama yapılmıştır.




**Şekil 4.7.** Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı ZnO filmlerin detaylı C 1s XPS spektrumları

Şekil 4.8'de Al katkılı ZnO kaplanmış olan kumaş numunelerden elde edilmiş olan XPS O 1s piklerinin detaylı çekimi verilmiştir. Kaplandığı hali katkılanmamış olan ZnO filmin O 1s piki Şekil 4.8a'da görüldüğü üzere 2 pikten meydana gelmektedir. Bu piklerden 529,91eV'de merkezlenmiş olanı Zn-O bağlarına atfedilmiştir. 531,38'de merkezlenmiş olan ikinci pik ise Zn-OH ve kafes yapı içerisinde bulunan O kusurlarına atfedilmiştir (Al-Gaashani ve ark. 2013). Şekil 4.8b'de verilmiş olan %5 Al katkılı numunenin O 1s spektrumunda aynı şekilde iki pikten oluşmaktadır. Zn-O bağlarına atanmış olan pik 529,89 eV'de O kusurlarına atanmış olan pik ise 531,41 eV'de görülmektedir. Piklerin büyüklerinin birbirine oranlarının ise bir miktar değiştiği ve O kusurlarına ait olan pikin oransal olarak büyüdüğü görülmektedir. Filmler %10 katkılandığında Şekil 4.8c'de görüldüğü üzere sırasıyla Zn-O ve O kusuru pikleri 529,95 ve 531,36 eV'de görülmektedir. Artan Al katkı oranıyla O kusurlarına ait pikin bariz bir şekilde şiddetinde artış görülmektedir. Şekil 4.8d'de Zn-O ve O kusuru pikleri sırası ile 530,04 ve 531,44 eV'de gözlenen %20 Al katkılı numunede O kusuruna ait pikin şiddeti artarak nerede ise Zn-O piki ile aynı şiddete gelmiştir. Filmlere Al katkısı

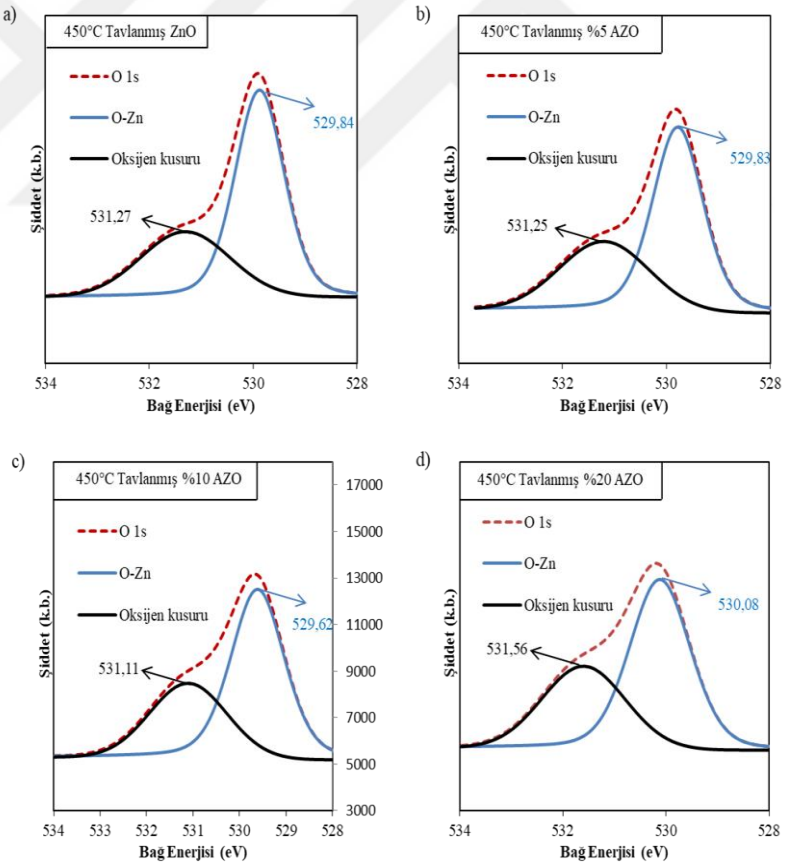
yapılması neticesinde ZnO yapısında doğal olarak kusurların artması beklenmektedir. Fakat bu artışın tek sebebi olarak O kusurlarının artışlarını değerlendirmek yanlış olabilir. Bu bağ enerjisinde $Al_2O_3$ oksijen piklerinin de çıktığı değerlendirildiğinde yapıda Al artışı ile bu piklerin Al-O bağlarının da artış gösterdiğini değerlendirmek gerekmektedir (Rotole & Sherwood, 1998a, 1998b).




**Şekil 4.8.** Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı ZnO filmlerin detaylı O 1s XPS spektrumları

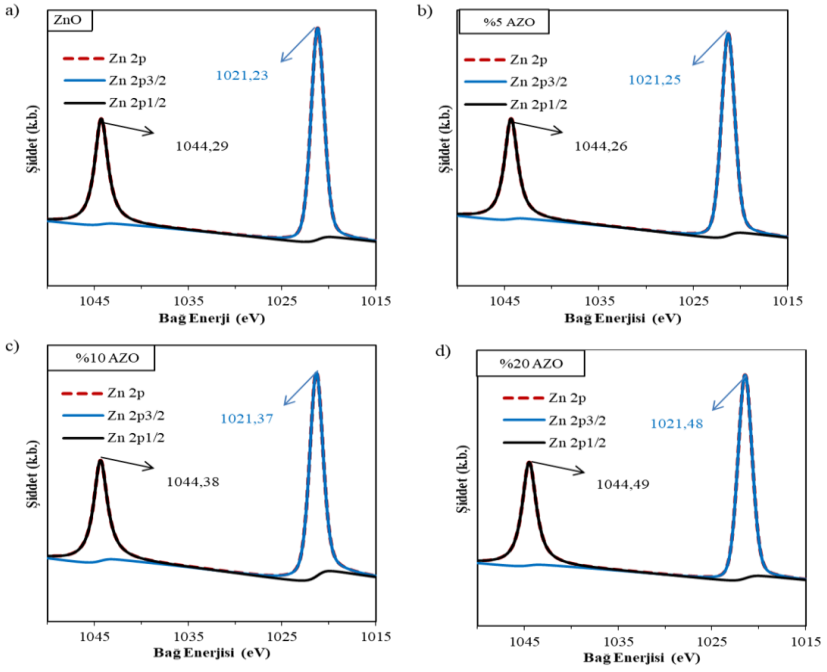
Çeşitli oranlarda Al katkılanmış olan ZnO filmlerin 450 °C'de ısıl işleme tabi tutulduktan sonra elde edilen detaylı O 1s spektrumları Şekil 4.9'te verilmiştir. Sıfır Al katkı oranına sahip olan filmin Şekil 4.9a'da iki pikten meydana gelen bir spektrum gözlenmektedir. Piklerden ilki 529,84 eV'de diğeri ise 531,27 eV'de konumlanmış olup sırası ile Zn-O ve O kusurlarına atfedilmiştir. Tavlama öncesi numune ile kıyaslandığında piklerin bağıl büyüklüklerinde büyük bir değişim görülmemektedir. Şekil 4.9b'de tavlanmış olan %5 Al katkılı numunenin iki O bağlanma hali gösterdiği görülmektedir. Zn-O bağ durumuna ait olan pik 529,83 eV'de ve O kusurlarına ait olan pik ise 531,25 eV'de görülmektedir. Tavlanmamış olan numune ile kıyaslandığında

piklerin bağıl şiddetlerinde önemli bir fark görülememektedir. Şekil 4.9c'de verilmiş olan %10 katkılı ZnO filme ait olan spektrumda Zn-O pikinin 529,62 eV'de O kusurlarına ait olan pikin ise 531,11 eV'de konumlandığı görülmektedir. Tavlanmamış numuneye kıyaslandığında bu numunede O kusurlarına ait olan pikin bağıl şiddetinde önemli bir düşüş meydana geldiği görülmektedir. Al katkı oranı %20 olan ZnO numunenin O 1s spektrumunda Şekil 4.9d'de Zn-O bağlanma durumunun 530,08 eV'de, O kusurlarının ise 531,56 eV'de konumlandığı görülmektedir. Bu numunede O kusurlarına ait olan pikin bağıl şiddetinin tavlama öncesine kıyasla kayda değer şekilde azaldığı görülebilmektedir. Tavlama sonrasında genel olarak O kusurlarının tavlama öncesinde olduğu gibi artan Al içeriği ile arttığı görülebilmektedir. Bununla birlikte tavlama öncesine kıyasla %10 ve %20 Al katkılı numunelerde O kusurlarının önemli ölçüde azaldığı da net olarak görülebilmektedir.



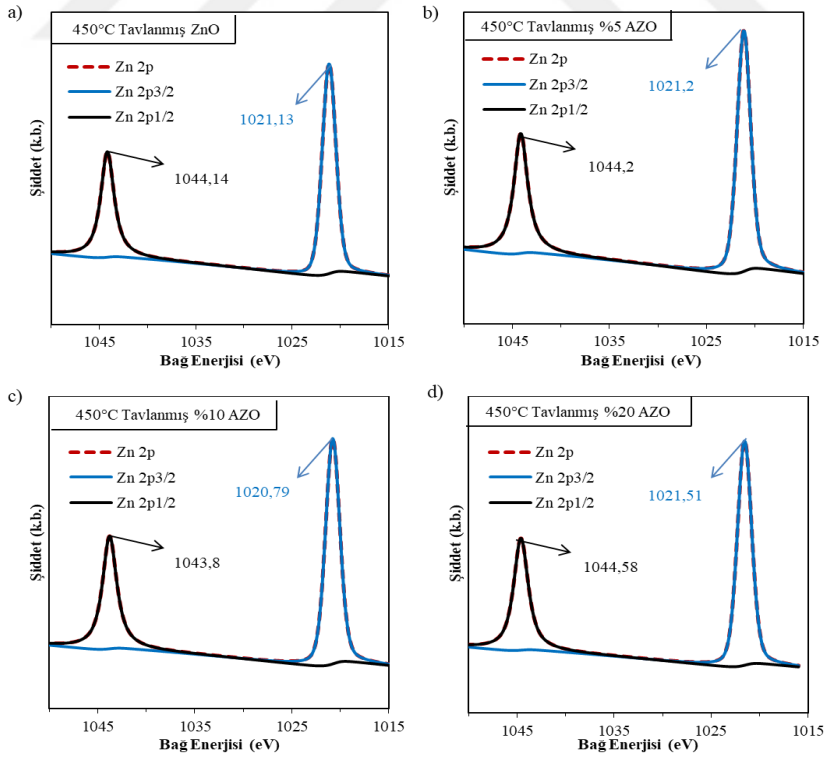

**Şekil 4.9.** Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı ZnO filmlerin detaylı O 1s XPS spektrumları

Şekil 4.10'da kumaş numunelere kaplandıktan sonra elde edilmiş olan %0, 5, 10 ve 20 Al katkılı ZnO filmlere ait Zn 2p detaylı spektrumları verilmiştir. Al katkısı yapılmamış olan ZnO filme ait olan Şekil 4.10a'da yer alan spektrumda Zn 2p3/2 piki 1021,23 eV'de ve Zn 2p1/2 piki 1044,29 eV'de konumlanmaktadır. Pikler arasındaki ayrışmanın 23,06 eV olduğu görülmektedir. Piklerin pozisyonlarından ve ayrışmasından filmin ZnO yapısında olduğu söylenebilir (Al-Gaashani ve ark. 2013, Hsieh ve ark. 2008). Bununla birlikte piklerin şekil olarak gayet sivri ve dar olmaları Zn kaynaklı kusurların az olması şeklinde yorumlanabilir (Akyildiz ve ark. 2021). Şekil 4.10b'de verilmiş olan %5 Al katkılı filme ait spektrumda Zn 2p3/2 piki 1021,25 eV'de ve Zn 2p1/2 piki 1044,26 eV'de pozisyonlanmıştır. Piklerin dar şekillerinde herhangi bir değişim gözlemlenmemekte olup piklerin ayrışması 23,01 eV olarak kaydedilmiştir. Şekil 4.10c'de %10 Al katkılı ZnO filme ait spektrumda ise pik pozisyonları Zn 2p3/2 için 1021,37 eV'de ve Zn 2p1/2 için 1044,38 eV'de bulunmuştur. %20 Al katkılanmış olan ZnO film için ise Şekil 4.10d'de Zn 2p3/2 piki 1021,48 eV'de ve Zn 2p1/2 için 1044,49 eV'de görülmektedir. Son iki numunede pik ayrışmalarının 23,01 eV olduğu görülmektedir. Zn 2p piklerinde yapılan incelemeler neticesinde filmde ZnO varlığının net olarak görüldüğü ve yapılan Al katkı oranı ile yine yapının ZnO olarak kaldığını fakat bağlanma durumlarında bir miktar fark oluştuğunu söylemek mümkündür.



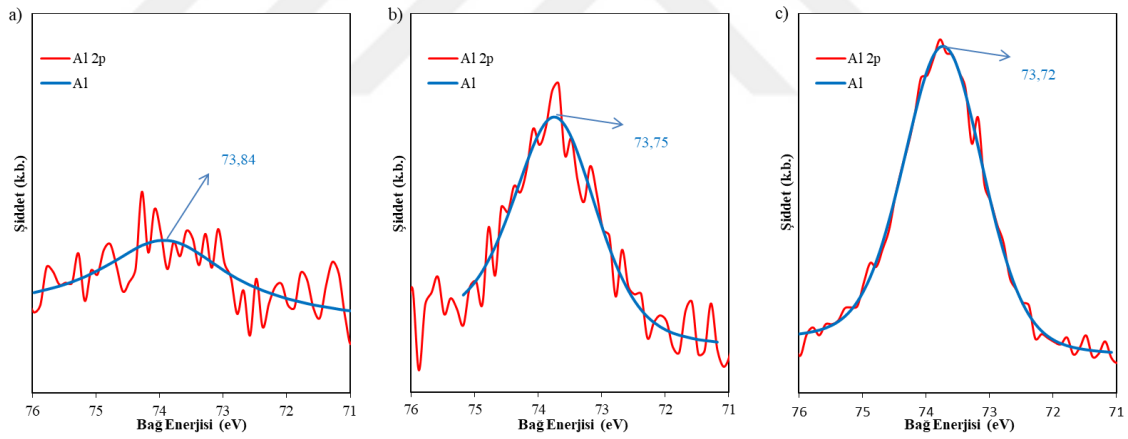

**Şekil 4.10.** Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılıZnO filmlerin detaylı Zn 2p XPS spektrumları

Kaplama işleminden sonra 450 °C'de tavlanan %0, 5, 10, 20 Al katkılı ZnO filmlere ait detaylı çekim Zn 2p spektrumları Şekil 4.11'de verilmiştir. Al katkısı yapılmamış olan ZnO filmin tavlandıktan sonra Zn 2p3/2 piki 1021,13 eV'de ve Zn 2p1/2 piki 1044,14 eV'de Şekil 4.11a'da verildiği gibi görülmektedir. Pik ayrışması 23,01 eV olan piklerin dar ve dik bir şekle sahip oldukları net olarak görülebilmektedir. Tavlama sonrasında %5 Al katkılı ZnO filme ait Zn 2p3/2 pikinin 1021,2 eV'de ve Zn 2p1/2 pikinin 1044,2 eV'de olduğu Şekil 4.11b'de görülmektedir. Piklerin ayrışması 23 eV olmakla birlikte piklerin şeklen de aynı oldukları görülebilmektedir. Şekil 4.11c'de verilen %10 Al katkılı numuneye ait olan Zn 2p3/2 piki 1020,79 eV'de ve Zn 2p1/2 piki 1043,8 eV'de konumlanmaktadır. Pik ayrışmasının önceki iki numunede olduğu gibi 23,01 eV olarak gerçekleşmektedir. %20 Al katkılanmış olan ZnO filme ait Zn 2p3/2 piki 1021,51 eV'de ve Zn 2p1/2 piki 1044,58 eV'de görülmekte olup Şekil 4.11d'de verilmiştir. Diğer numunelerden farklı olarak piklerin ayrışması 23,07 eV olmuştur. Tavlanmadan olduğu gibi tavlanmış olan piklerinde de şekilleri dar olup Zn kusurları piklere fit edilememektedir.




**Şekil 4.11.** Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı ZnO filmlerin detaylı Zn 2p XPS spektrumları

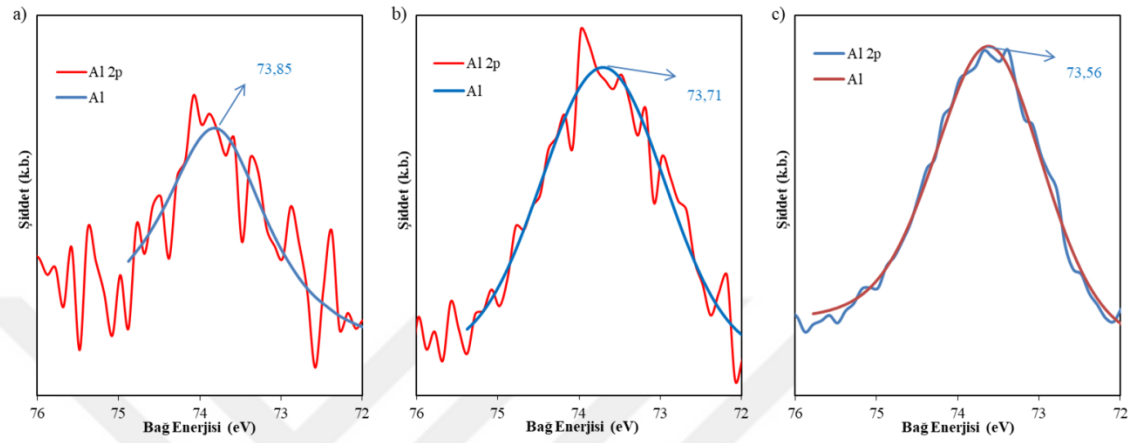
Farklı Al katkı oranlarıyla hazırlanmış olan ZnO filmlerde Al katkısı sonucunda Al 2p piklerinin survey spektrumda çıktığı görülmüştür. Filmlerde Al varlığının teyit edilmesinin yanı sıra Al elementinin film içerisinde bulunduğu bağlanma durumlarını incelemek üzere detaylı Al 2p çekimleri gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'da verilmiştir. Sırası ile Şekil 4.12ac'de %5, 10 ve 20 Al katkı oranları ile hazırlanmış olan filmlerde Al 2p pikinin 73,84, 73,75 ve 73,72 eV'de konumlanmaktadır. %5 katkılı numuneye ait olan spektrumun oldukça gürültülü ve sinyalin şiddetinin zayıf olduğu görülmektedir. Al katkı miktarının artması ile sinyalin şiddetinin arttığı ve gürültünün azaldığı bariz bir şekilde görülebilmektedir. İlk etapta bu durum hesaplanan katkı miktarlarının film kompozisyonunda uygulanabildiğini göstermektedir. Ayrıca piklerin ~73 eV civarında konumlanması katkılanan Al elementinin Al-O bağlanması şeklinde yorumlanmıştır (Iatsunskyi ve ark. 2015). ALD ile biriktirilmiş olan ZnO filmlerin kristal yapıda olmaları nedeni ile katkılanan Al'un düzenli yapıya dahil olduğu düşünülmektedir.




**Şekil 4.12.** Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %5, b) %10 ve c) %20 ve katkılı ZnO filmlerin detaylı Al 2p XPS spektrumları

Al katkılı ZnO filmlerin 450 °C'de tavlanmasının ardından elde edilen Al 2p spektrumları Şekil 4.13'de verilmiştir. Tavlama işlemi sonrasında numunelerde pik pozisyonlarının önemli bir değişim göstermediği görülmektedir. Fakat özellikle %5 Al katkılanmış olan numunede pikin şiddetinin bir miktar arttığı ve pikin daha dik bir şekil aldığı görülmektedir. Numunenin spektrumundaki gürültüde ise önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Tavlama işlemi sonrasında %10 ve 20 Al katkılı numunelerde ise hem pik pozisyonları hem de şiddetleri açısından nerdeyse hiçbir değişiklik meydana

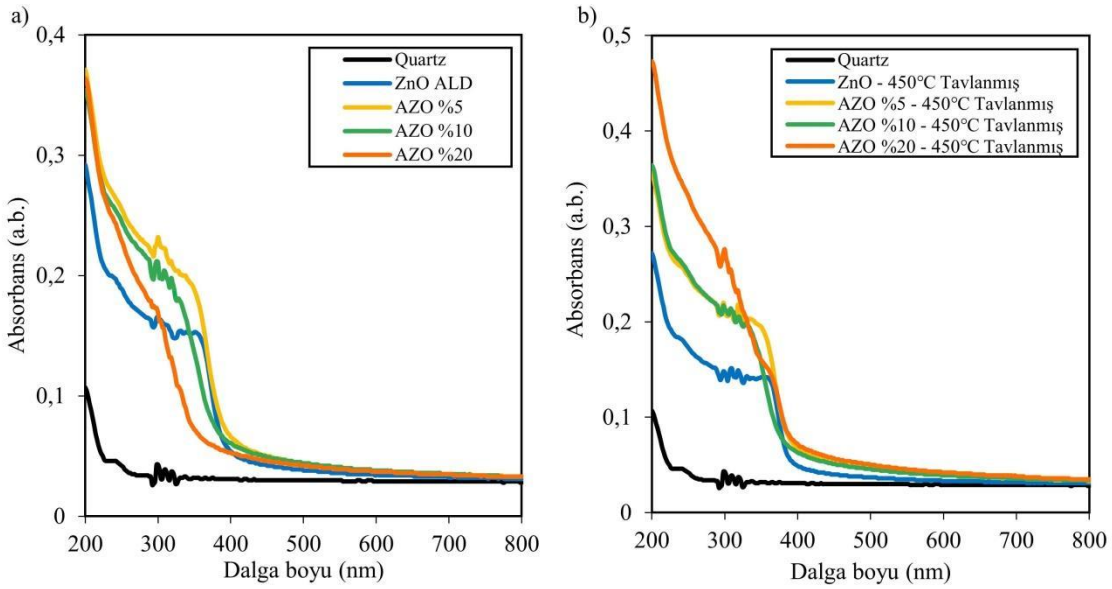
gelememiştir. Tavlama işlemi sonrasında filmlerin kristalinitelerinin arttığı daha önce tartışılmış olup bu durumun Al pikleri üzerine kayda değer bir etkisi olamamıştır. Ama filmlerde katkı oranlarını değiştirmek üzere değiştirilen reçetelerin başarılı oldukları söylenebilir.




**Şekil 4.13.** Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %5, b) %10 ve c) %20 ve katkılı ZnO filmlerin detaylı Al 2p XPS spektrumları

Katkılı AZO film numunelerde gözlemlenen fotokatalitik etkinliğin daha iyi izah edilebilmesi için UV-vis spektrumları alınmıştır. %0, %5, %10, %20 Al katkı oranlarında hazırlanmış AZO filmlerden tavlanmadan önce (Şekil 4.14a) ve 450 °C'de tavlandıktan sonra (Şekil 4.14b) elde edilen UV-Vis spektrumları referans kuartz spektrumları ile Şekil 4.14'te sunulmuştur. Şekil 4.14a'da sunulmuş olan tavlama işlemi görmemiş ZnO film numune yaklaşık 389 nm'ye kadar absorpsiyon göstermektedir (Ahmad ve ark. 2013). AZO numuneler ZnO numunelere nazaran daha fazla absorpsiyon göstermiştir. Katkı oranın artmasıyla absorpsiyon bandının bir miktar maviye (daha düşük dalga boylarına) kaydığı gözlemlenmiştir. Absorpsiyonun bu şekilde bir değişim göstermesi Al katkısının filmlerde bant aralığının arttığı şeklinde yorumlanabilir. Literatürde bildirilen benzer sonuçlar Burstein-Moss etkisiyle açıklanmıştır (Ammaih ve ark. 2014, Moss 1954). Şekil 4.14b'de 450 °C'de tavlama işlemi görmüş ZnO ve farklı oranlarda hazırlanmış AZO filmlerin UV-Vis spektrumları verilmiştir. Tavlama işlemi sonrasında ZnO filmin absorpsiyon aralığında fazla bir değişim olmamıştır, yalnızca tavlama işlemi görmemiş haline kıyasla bir miktar kırmızıya kaymıştır. Bununla birlikte filmin absorpsiyon miktarında da bir miktar azalama görülmektedir. Tavlama işlemi sonrasında %5 ve %10 AZO filmlerin

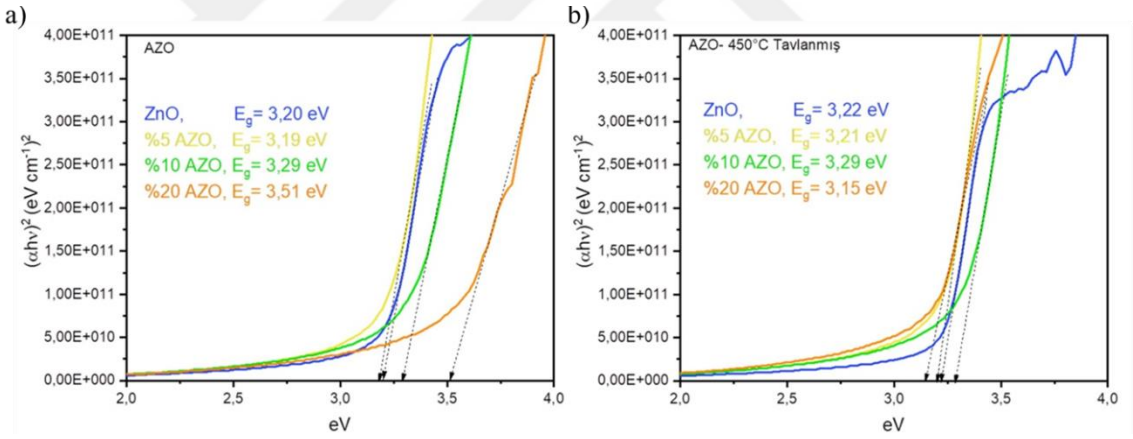
absorpsiyon davranışları ZnO'in absorbsiyon davranışına benzemeye başlamıştır. Tavlama işlemi görmüş %20 AZO filmler ise oldukça farklı bir bir davranış göstermiştir. Filmin absorpsiyon miktarı artmış ve diğer filmlere kıyasla daha fazla red shift göstermiş ve belli bir noktadan sonra ZnO ile benzer bir absorpsiyon davranışı sergilemiştir. Tavlama işlemi görmüş ZnO, %5 AZO, %10 AZO filmlerin absorpsiyonu (Şekil 4.14b), tavlama işlemi görmemiş olan muadilleriyle (Şekil 4.14a) yaklaşık aynıdır. Tavlanmış %20 AZO filmin ise diğerlerinden farklı olarak tavlanma işlemi görmemiş haline kıyasla absorpsiyonu artmıştır.




**Şekil 4.14.** a) Tavlama öncesi ve b) 450°C'de tavlama sonrası referans kuartz, ZnO, %5, %10, %20 AZO filmlerin UV-Vis spektrumları

ZnO'in yapısına farklı oranlarda Al katkılayarak fotokatalizör malzemenin elektronik bant yapısı modifiye edilmiştir. Fotokatalizör malzemelerin etkinliği açısından son derece önemli olan bant boşluğundaki değişimlerin daha iyi izah edilebilmesi için UV-Vis analizleri kullanılarak Tauc grafikleri çizilmiştir. AZO filmlere ait Tauc grafikleri Şekil 4.15a'da gösterilmiştir. Yalnızca ZnO kaplı numunenin bant boşluğu 3,20 eV olarak hesaplanmıştır. 3,20 eV yaklaşık 327,45 nm' ye tekabül etmektedir. %5 AZO filmin bant boşluğunda çok bir değişiklik gözlemlenmemiştir. %10 ve %20 AZO filmler için bant boşlukları sırasıyla 3,29 eV ve 3,51 eV olarak hesaplanmış olup bu değerler

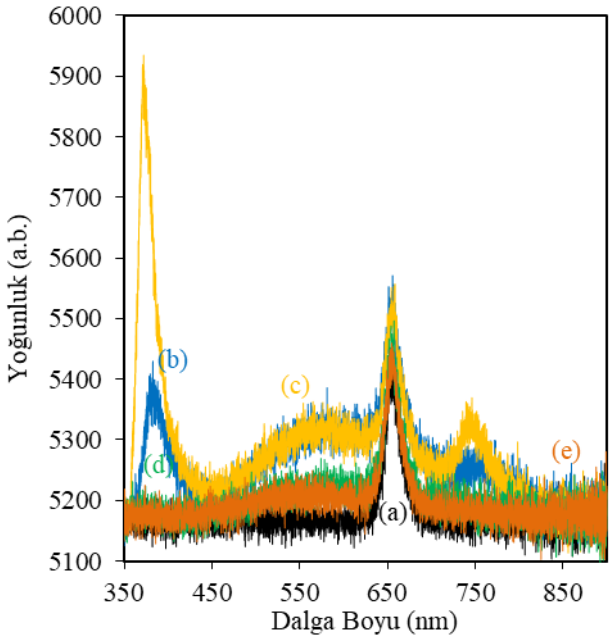
sırasıyla 376,85 eV ve 354,24 eV'ye tekabül etmektedir. Bu durum katkı oranının artmasıyla absorbsiyon bandının bir miktar maviye (daha düşük dalga boylarına) kaydığını ve Al katkısının filmlerin bant boşluğunu arttırdığını açık bir şekilde göstermektedir. 450 °C'de tavlanmış olan AZO filmlere ait Tauc grafikleri Şekil 4.15b'de verilmiştir. Tavlama işlemi sonrasında ZnO, %5 AZO ve %10 AZO filmlerin bant boşluklarında tavlama öncesine kıyasla çok bir değişim olmamıştır. Ancak %20 AZO filmin bant boşluğu tavlama işlemi öncesinde 3,51 eV değerindeyken tavlama işlemi sonrasında 3,15 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerler filmin hangi dalga boylarında enerji soğurabildiğini göstermekte olup tavlanmış olan %20 AZO film ile fotokatalizörün soğurabildiği enerji aralığının artmakta olduğu görülmüştür. 450 °C'de tavlanmış olan %20 AZO film red shift yaparak görünürde daha fazla absorbsiyon göstermiştir. Ve bu durum direk olarak filmlerin fotokatalitik aktivite sonuçlarına yansımaktadır.




**Şekil 4.15.** a) Tavlama öncesi ve b) 450 °C'de tavlama sonrası ZnO, %5, %10, %20 AZO filmlerin Tauc grafikleri

Si wafer üzerine %0, 5, 10 ve 20 Al katkıları ile hazırlanmış olan filmlerden elde edilen PL spektrumları referans Si wf'a ait spektrum ile Şekil 4.16'te verilmiştir. Tüm numunelerde ve referans Si Wf'da 650 nm'de ortaya çıkan Si piki görülmektedir. Bunun yanı sıra sadece ZnO ile kaplanmış olan numunede 380 nm'de bant boşluğu sınırı ışıması diye tabir edilen ve ZnO kristali ile ilişkili bir ışıma görülebilmektedir. İlginç bir şekilde %5 Al katkı yapılması neticesinde bu emisyonun şiddetinde önemli ölçüde artış görülmektedir. Bunun yanı sıra bu iki filmde 400 ila 650 nm aralığında bir

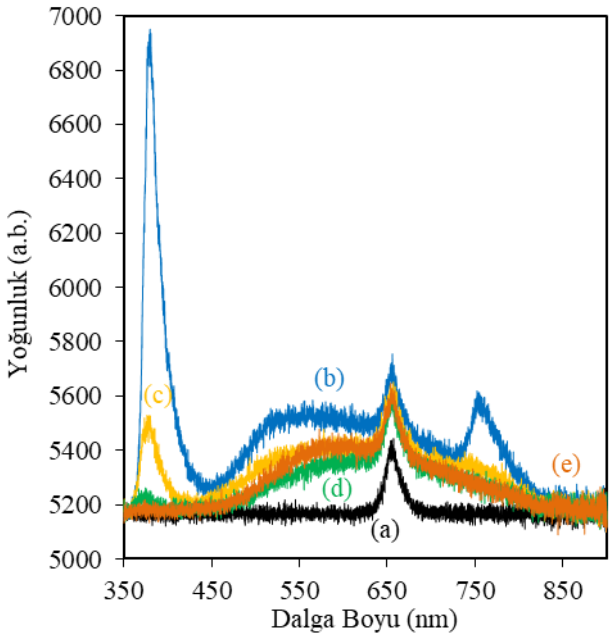
emisyon daha olduğu görülmektedir ki bu da filmde var olan çeşitli kusurlara atfedilebilir.




**Şekil 4.16.** Referans Si ve kaplandıkları gibi b) ZnO, c) %5 AZO, d) %10 AZO, e) %20 AZO kaplı Si numunelerden elde edilmiş olan fotolüminesans (PL) spektrumları

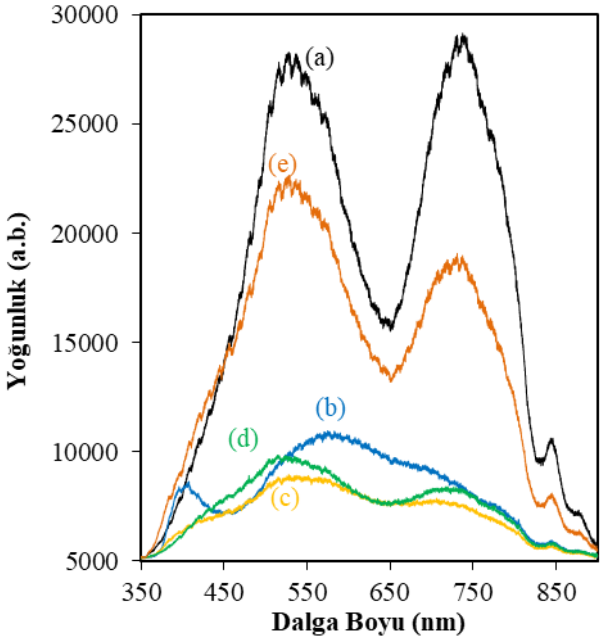
Si üzerine kaplanmış olan Al katkılı ZnO filmlerin ısıl tavlamadan sonra elde edilen PL spektrumları Şekil 4.17'te verilmiştir. Tavlama işleminden sonra katkısız ZnO filme ait olan PL spektrumunda ZnO bant boşluğundan kaynaklı 380 nm'de görülen emisyonda önemli ölçüde bir artış görülmektedir. Bununla birlikte tavlamadan önce görülmeyen 770 nm emisyonu da gözlenmektedir. Bu durumda daha önce XRD analizleri ile de ortaya koyulduğu şekilde filmlerin ısıl tavlama sonunda daha iyi kristalleştiği söylenebilir. %5 Al katkılanmış olan film numunenin spektrumunda ise özellikle ZnO bant yapısından ve O kusurlarından kaynaklı piklerde değişim gözlenmemektedir. Fakat ısıl işlem öncesinde 750 nm'de gözlemlenen pikin kaybolduğu görülmektedir. %10 Al katkılanmış olan ZnO numuneye ait spektrumda 380 nm'de gözlemlenen ve ZnO bant boşluğundan kaynaklanan pikin az da olsa görülmeye başlamıştır. Ayrıca filmlerde O kusurlarından kaynaklı geniş emisyon davranışında artış görülmektedir. Fakat filme %20 katkı yapılması ile sadece oksijen boşluklarından kaynaklı pikin arttığı görülmekte

ve ZnO bant boşluğundan kaynaklı pik görülmemektedir. Bu durum yapılan katkı neticesinde ZnO kristalleşmesinin engellendiği şeklinde yorumlanmıştır.



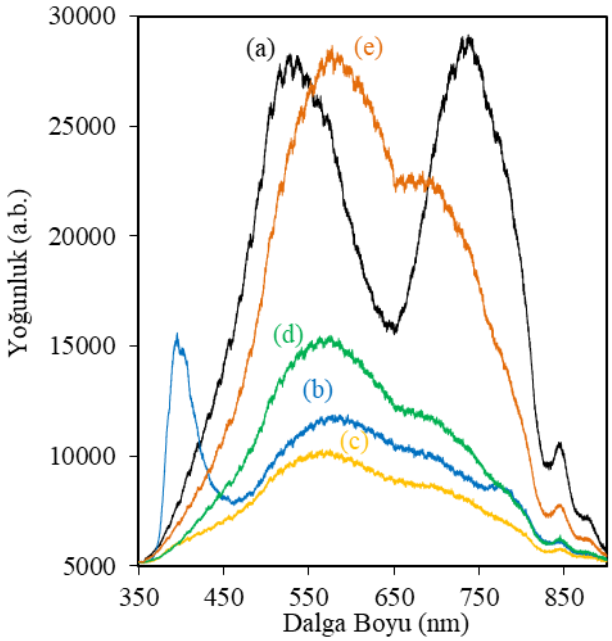

**Şekil 4.17.** a) Referans Si ve 450 °C'de tavlanmış b) ZnO, c) %5 AZO, d) %10 AZO, e) %20 AZO kaplı Si numunelerden elde edilmiş olan fotolüminesans (PL) spektrumları

Cam liflerinin yüzeyine kaplanmış olan Al katkılı ZnO filmlere ait PL spektrumları Şekil 4.18'de verilmiştir. Kumaş numuneler ALD ZnO ile kaplandıktan sonra PL davranışlarında önemli değişimler meydana gelmiştir. Öncelikle ZnO bant yapısından kaynaklı olan ışıma 380 nm'de net olarak görülebilmektedir. Bunun yanı sıra 450 ila 650 nm aralığında filmde var olan O boşlukları nedeniyle ortaya çıkan ışımaların meydana geldiği de gözlenebilmektedir. %5 ve %10 Al katkılı ZnO film ile kaplanmış olan kumaş numunelerin benzer emisyon davranışları gösterdiği görülebilmektedir. Her iki numunede de kristal ZnO kaynaklı bir emisyon görülememektedir. Filme %20 katkı yapıldığından filmlerde daha çok kumaş malzemenin emisyon yapısına yakın bir emisyon gösterdikleri görülmektedir. Özellikle UV-Vis davranışı düşünüldüğünde bu filmin diğerlerinden daha şeffaf (transparent) olduğu düşünülebilir. Bu sayede kumaş numunenin ışık ile etkileşimi ve PL ışıması daha fazla sonuca tesir etmektedir.




**Şekil 4.18.** (a) Referans cam kumaş, (b) ZnO ALD, (c) AZO%5, (d) AZO%10, (e) AZO%20 PL spektrumları

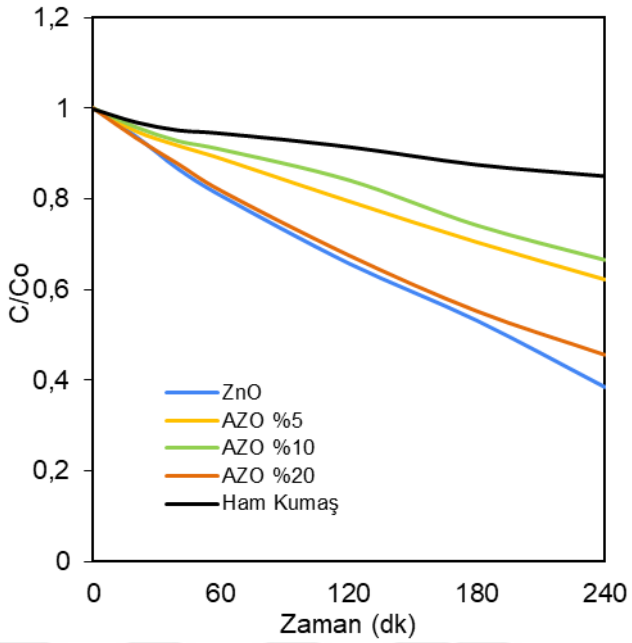
Al katkılı ZnO filmlerin kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de ısıl tavlama yapılarak alınan PL spektrumları Şekil 4.19'da verilmiştir. Isıl işlem sonrasına ALD ZnO filmin 380 nm'de gözlenen bant yapısından kaynaklanan emisyonu beklendiği üzere artmaktadır. Yapının tavlama sonrasında kristalleşmesi sonucunda böyle bir sonucun ortaya çıktığı düşünülmektedir. Diğer numunelerin hiçbirisinde bu emisyon piki gözlenememiştir. %5 Al katkılanmış olan ZnO filmlerde ısıl işlem sonucunda PL emisyon davranışında önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. %10 Al katkılanmış olan numunede ise ısıl işlem ardından özellikle O kusurlarına atfedilen bölgede PL emisyonunda önemli bir atış meydana geldiği görülebilmektedir. Fakat numuneler içerisinde en dikkat çekici değişim %20 Al katkılanmış olan numunede gözlemlenmektedir. Isıl işlem öncesine kıyasla emisyon şiddetinde artış ile piklerin konumları da değişmiştir. Numuneler içerisinde en fazla fotokatalitik etkinlik gösteren numune olan %20 Al katkılı ZnO'nun burada görüldüğü üzere fazla O kusuru nedeni ile bu performansı gösterdiği söylenebilir.




**Şekil 4.19.** 450 °C'de tavlanmış (a) Referans cam kumaş, (b) ZnO ALD, (c) AZO%5, (d) AZO%10, (e) AZO%20 PL spektrumları

ALD ile üretilmiş olan %0, %5, %10, %20 Al katkılı ZnO (ZnO, AZO%5, AZO %10, AZO%20) filmlerin fotokatalitik aktiviteleri Metilen mavisinin (MB) fotodegredasyonu ile belirlenmiştir. Ayrıca her bir film 450 °C'de tavlanarak tavlamanın filmlerin fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Şekil 4.20'te ZnO ve farklı oranlarda Al katkılı ZnO filmleri için 4 saat boyunca MB çözeltisinin fotodegredasyonu verilmiştir. ZnO, AZO%5, AZO%10 ve AZO%20 filmler için güneş simülatörü altında MB bozunma yüzdeleri sırasıyla %62, %38, %34, %55'tir. Bu durum tavlanmamış numuneler için en iyi performansın katkılanmamış ZnO filmler ile elde edildiğini göstermektedir. %5 ve %10 katkılı ZnO filmler birbirlerine yakın sonuç gösterirlerken %20 Al katkılı filmler diğer katkılı numunelere nazaran daha yüksek fotokatilitik aktivite göstermektedir. Bu bulgular kumaş yüzeyinde yapılan ve yukarıda sonuçları verilen UV-Vis ölçümleri ile kıyaslandığında ilginç bir şekilde %5 Al katkılı ZnO (AZO%5) filmin yalnızca ZnO kaplı filme göre daha fazla absorbsiyon göstermesine rağmen fotokatalitik etkinliğin ZnO için daha fazla olduğunu göstermektedir. Bunun sebebinin elektron ve boşlukların yüzeyde beklenen radikallerin oluşmasına imkân vermeden hemen birleşmesinden (recombine olmasından) kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumda muhtemelen AZO%5 filmlerde daha çok absorpsiyon

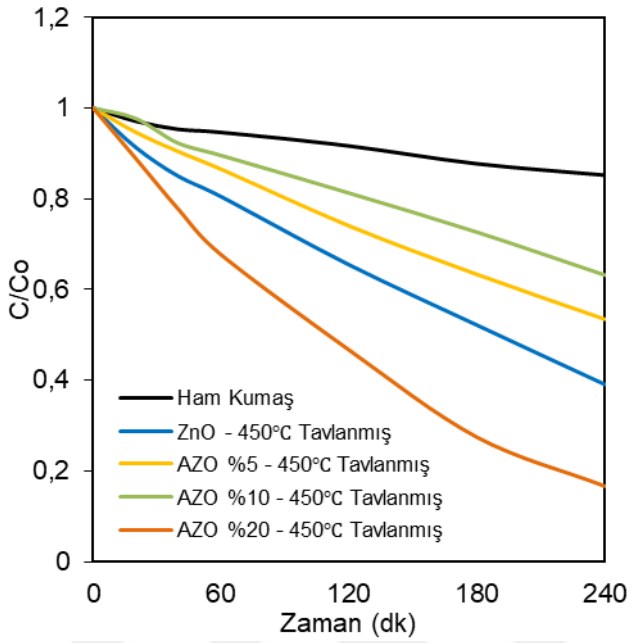
olmakta, fakat bu absorbsiyonun sonucunda oluşan yük taşıyıcıların çoğunun hızlıca birleşerek eski durumlarına dönmesi nedeni ile böyle bir sonuç çıkmaktadır.




**Şekil 4.20.** Kontrol, ZnO ve AZO kaplı cam elyaf kumaş numunelerin solar simülatör altında metilen mavisi ile fotokatalitik etkinlikleri

Kaplanmış olan kumaşların 450 °C'de uygulanan tavlama işlemi sonrasında gerçekleştirilen fotokatalitik aktivite testlerinin sonuçları Şekil 4.21'de verilmiştir. Tavlanmış ZnO ve %5, %10, %20 Al katkılı ZnO filmler için MB bozunma yüzdeleri sırasıyla %61, %47, %37 ve %84 olarak tespit edilmiştir. Tavlamanın etkisiyle ZnO filmlerin fotokatalitik etkinliği yaklaşık sabit kalıp katkılı filmlerin etkinliği artmıştır. %20 Al katılı ZnO filmler için solar simülatör altında MB bozulma miktarı orijinal filmler için %55 iken 450 °C'de tavlanmış filmler için %84 olduğu görülmektedir. UV-Vis spektrumları ile ilişkilendirildiğinde ısıl işlem sonrasında ZnO'in absorpsiyon bandında fazla bir değişiklik olmadığı görülmektedir, bu durum fotokatalitik aktivitenin ısıl işlem görmüş ve görmemiş olan ZnO filmlerde fotokatalitik aktivitenin benzer çıkmasıyla paralel olarak ilişkilendirilebilir. Isıl işlem sonrasında AZO%5 ve AZO%10 filmlerin absorpsiyon davranışlarının ZnO'e benzediği görülmektedir. Bu duruma paralel olarak ısıl işlem görmüş olan AZO%5 ve AZO%10 filmlerin fotokatalitik etkinliğinde de bir artış ve ZnO'in etkinliğine yaklaşma söz konusudur. Isıl işlem görmüş olan AZO%20 filmlerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde ise hem ısıl işlem görmemiş durumlarına göre hem de ısıl işlem görmüş diğer filmlere göre

absorpsiyonunda bir artış olduğu görülmektedir. Bu durum yine AZO%20 filmin fotokatalitik aktivitesindeki artışla ilişkilendirilebilir.

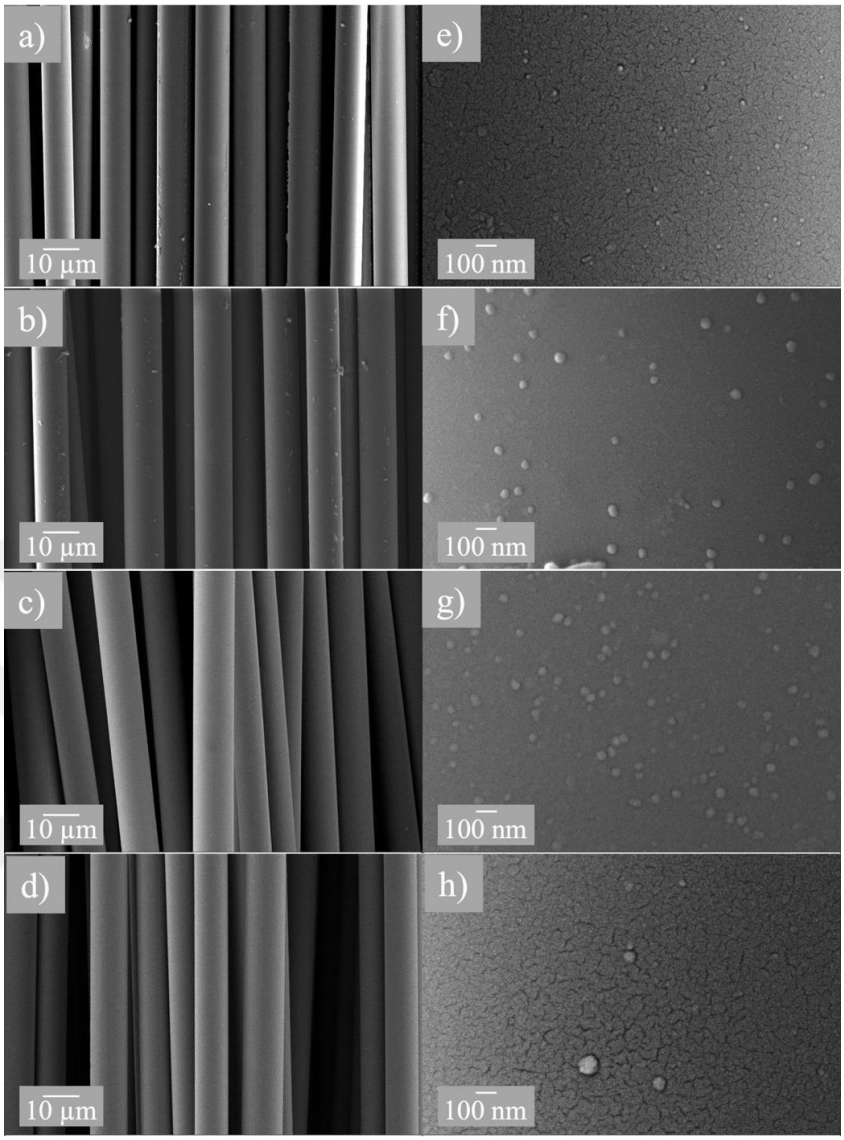



**Şekil 4.21.** 450 °C'de tavlanmış kontrol, ZnO ve AZO kaplı cam elyaf kumaş numunelerin solar simülatöraltında metilen mavisi ile fotokatalitik etkinlikleri

## 4.2 ALD ile Al Katkılı $TiO_2$ Film Kaplanmış Kumaş Malzemelerin Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Etkinlikleri

ATO filmlerin karekterizasyonlarının daha iyi değerlendirilebilmesi için film kalınlığı 20 nm olarak hedeflenmiştir. Film kalınlığının tespiti için Si wafer'lar üzerinden elipsometre analizi (UNAM'daki Savannah ALD sistemi, Bilkent Üniversitesi) yapılmıştır. Literatürde $TiO_2$ için döngü başına büyümenin 0.4 Å olduğu bildirilmiştir (Niemelä ve ark. 2017). Ancak 450 döngülük bir ALD $TiO_2$ prosesi sonucunda 14 nm'lik bir büyüme elde edilmiştir. Bu da yaklaşık 0.3 Å'a tekabül etmektedir. Bu durum çalışılan ALD sisteminde büyüme hızının biraz yavaş olduğunu göstermektedir. %10 ve %20 ATO filmler için ise film kalınlıkları beklenen seviyelerde olup 20 nm civarındadır.

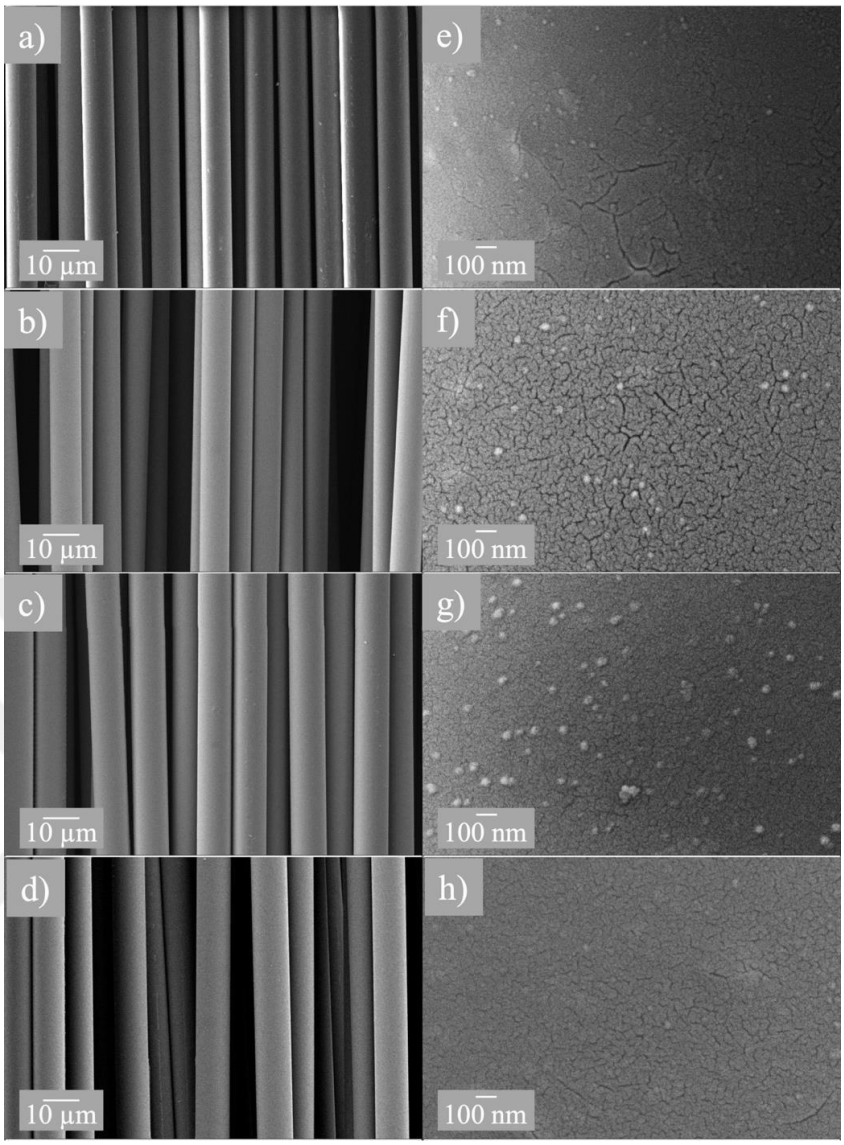
Hazırlanan Al katkılı $TiO_2$ filmlerin FESEM ile morfolojik özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.22'te cam liflerine kaplandıkları haliyle Al katkılı $TiO_2$ filmlerin FESEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.22a-d'de verilen sırası ile %0, %5, %10 ve %20 Al katkılı film ile kaplanmış olan liflerin düşük magnifikayon görüntüleri görülmektedir. Numunelerin hepsinde kaplama işlemi sonrasında liflerin bağımsız olarak kaplandıkları görülmektedir. ALD yönteminin yüksek konformalite özelliğinin bir sonucu olan bu durum fotokatalitik etkinlik açısından büyük önem taşımaktadır. Şekil 4.22e'de katkısız $TiO_2$ ile kaplanmış olan lif numuneye daha yakından bakıldığında kaplamanın oldukça pürüzsüz olduğu görülmektedir. Filme %5 Al katkılama yapılması neticesinde filmin her yerinde gözlenen 100 nm'den küçük tanecik yapılar gözlenmektedir. Kaplamanın geri kalan bölgelerde yine pürüzsüz olduğu görülmektedir. Filme yapılan %10 Al katkısı neticesinde taneciklerin daha sık ve yaygın olarak gözlendiği Şekil 4.22g'de görülmektedir. Katkı oranının %20'ye çıkması neticesinde kabartıların oldukça azaldığı görülebilmektedir.




**Şekil 4.22.** ALD ile a, e) %0, b, f) %5, c, g) %10 ve d, h) %20 katkılı $TiO_2$ filmler ile kaplanmış cam liflerinin düşük ve yüksek magnifikasyon FESEM görüntüleri

Farklı oranlarda Al katkılanarak hazırlanmış olan $TiO_2$ film kaplı liflerin 450 °C'de tavlanması sonrasında elde edilen FESEM görüntüleri Şekil 4.23'te verilmiştir. Düşük magnifikasyon ile elde edilen ve sırasıyla %0, %5, %10 ve %20 Al katkılı film ile kaplanmış liflerin Şekil 4.23ad'de verilen görüntülerinde ısıl işlem neticesinde liflerin şekillerinde bireysel formlarında herhangi bir değişim meydana gelmemiştir. Şekil 4.23e'de görülen katkısız $TiO_2$ filmin ısıl işlem neticesinde belli bölgelerde kabartılar oluşturduğu ayrıca film yüzeyinde çatlaklar meydana geldiği görülmektedir. Filmin kristalleşmesi neticesinde bu tür morfolojik değişimlerin meydana geldiği

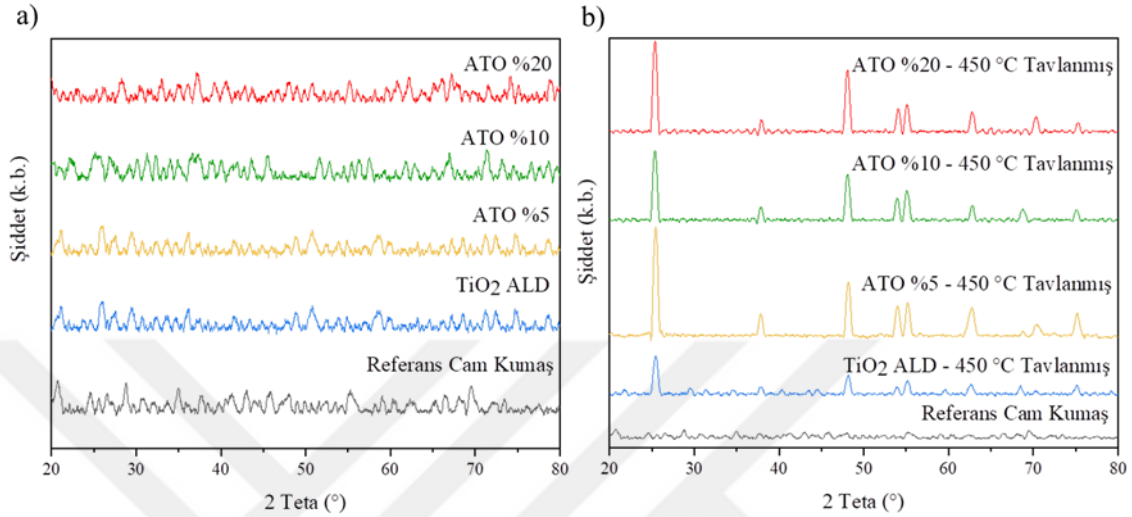
düşünülmektedir. Şekil 4.23f'de verilen görüntüde ısıl işlem sonrasında filmin morfolojisi daha pürüzlü hale gelirken katkısız numuneye benzer şekilde çatlaklar meydana geldiği görülmektedir. Isıl işlem öncesinde gözlenen tanecikli yapılar ısıl işlem sonrasında varlığını sürdürmektedir. Şekil 4.23g'de verilen %10 Al katkılı $TiO_2$ filme ait olan görüntüde yüzeyin yine ısıl işlem öncesine kıyasla daha pürüzlü olduğu ve dolayısı ile filmde bir miktar kristalleşme meydana geldiği söylenebilir. Yani şekilde bu filmin yüzeyinde ısıl işlem öncesinde gözlenen tanecikler ısıl işlem sonrasında da görülmektedir. Isıl işlem sonrasında %20 Al katkılanmış numunenin morfolojik olarak ısıl işlem öncesine kıyasla önemli bir değişim göstermediği Şekil 4.23h'de görülmektedir.




**Şekil 4.23.** ALD ile a, e) %0, b, f) %5, c, g) %10 ve d, h) %20 katkılı $TiO_2$ filmler ile kaplanmış ve 450 °C'de tavlanmış cam liflerinin düşük ve yüksek magnifikasyon FESEM görüntüleri

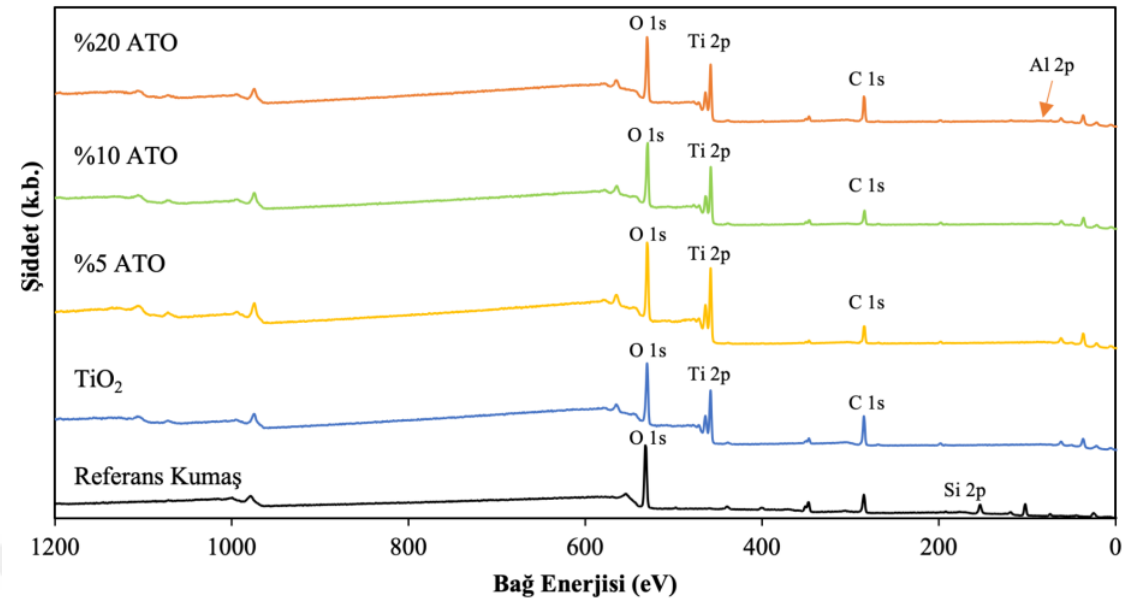
Üretimi gerçekleştirilmiş olan katkılı ATO filmlerin karakterizasyonu için cam elyaf kumaşlar üzerinde XRD spektrumları alınmıştır. Isıl işlem görmemiş %0, %5, %10, %20 Al katkılı $TiO_2$ (ATO) cam elyaf numunelerin XRD grafiği Şekil 4.24a'da verilmiştir. Tavlanmamış ATO numuneler biriktirildikleri haliyle literatürde bildirildiği gibi tamamen amorf yapıdadırlar (Aarik ve ark. 1995). 450 °C'de tavlanmış $TiO_2$ ve %5, %10, %20 ATO filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.24b'de verilmiştir. Literatürde $TiO_2$ filmlerde 450 °C'de tavlamada anataz fazının daha yüksek sıcaklıklardaki tavlamalarda ise rutil fazının gözlemlendiği belirtilmektedir (Sugapriya ve ark. 2013).

Literatür ile uyumlu olarak 450 °C'de tavlanmış olan numunelerde yalnızca anataz fazı gözlemlenmektedir. Isıl işlem görmüş olan numunelerde katkı oranın artmasıyla birlikte piklerin inceldiği gözlemlenmiştir. Al katkı oranının artması ile birlikte tane boyutu düşmüş ve kristalinite azalmıştır (D. Y. Lee ve ark. 2016).



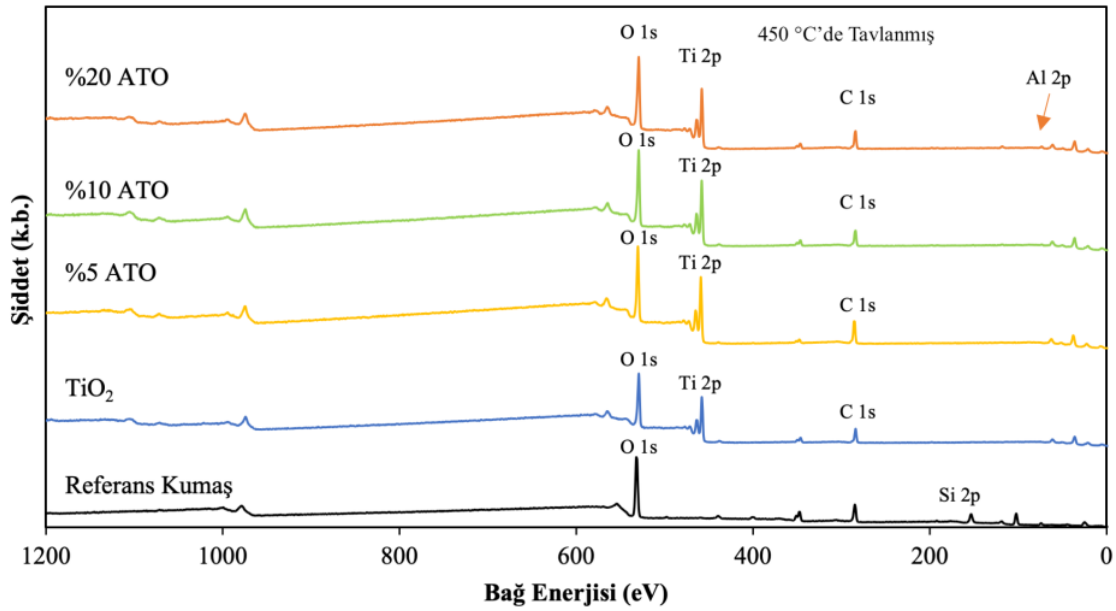

**Şekil 4.24.** ALD ile $TiO_2$ ve ATO kaplanarak ısıl işlem görmemiş (a) ve ısıl işlem görmüş (b) numunelerin referans numuneler ile kıyaslamalı olarak XRD patternleri

Kumaş numuneler farklı Al katkı oranlarında kaplanmış olan $TiO_2$ filmlerin XPS analizi sonucunda elde edilen survey spektrumları Şekil 4.25'te verilmiştir. Referans kumaş numuneni spektrumuna bakıldığında Si, C ve O piklerinin yanı sıra zayıf da olsa Ca, Al ve N piklerinin de görüldüğü görülmektedir. Tüm yüzeylerde arızi olarak C bulunması XPS analizlerinde karşılaşılan bir durumdur. Cam liflerden elde edilmiş olan kumaş numunelerde $SiO_2$ baskın faz olup çıkan pikler bunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte Ca ve Al pikleri ile karşılaşılması cam malzemelerde yaygın olarak kullanılan ve erimeyi kolaylaştırıcı malzemelerin kullanılmış olmasına bağlanmıştır (Islam & Akyildiz, 2021). $TiO_2$ kaplanmış olan numunede Si piki kaybolurken C, O ve Ti pikleri görülmektedir. Kaplama kalınlığının XPS ölçüm derinliğinden daha kalın olması nedeniyle Si pikinin kaybolduğu düşünülmektedir. Filmlerin Al katkılı $TiO_2$ film ile kaplanması sonucunda gözlenen piklerde önemli bir değişim olmazken Al piki yalnızca %20 Al katkılı numunede zayıf bir sinyal vermektedir.




**Şekil 4.25.** Kumaş numunelere kaplandıkları gibi %0, 5, 10 ve 20 Al katkılı $TiO_2$ filmlerin XPS survey spektrumları

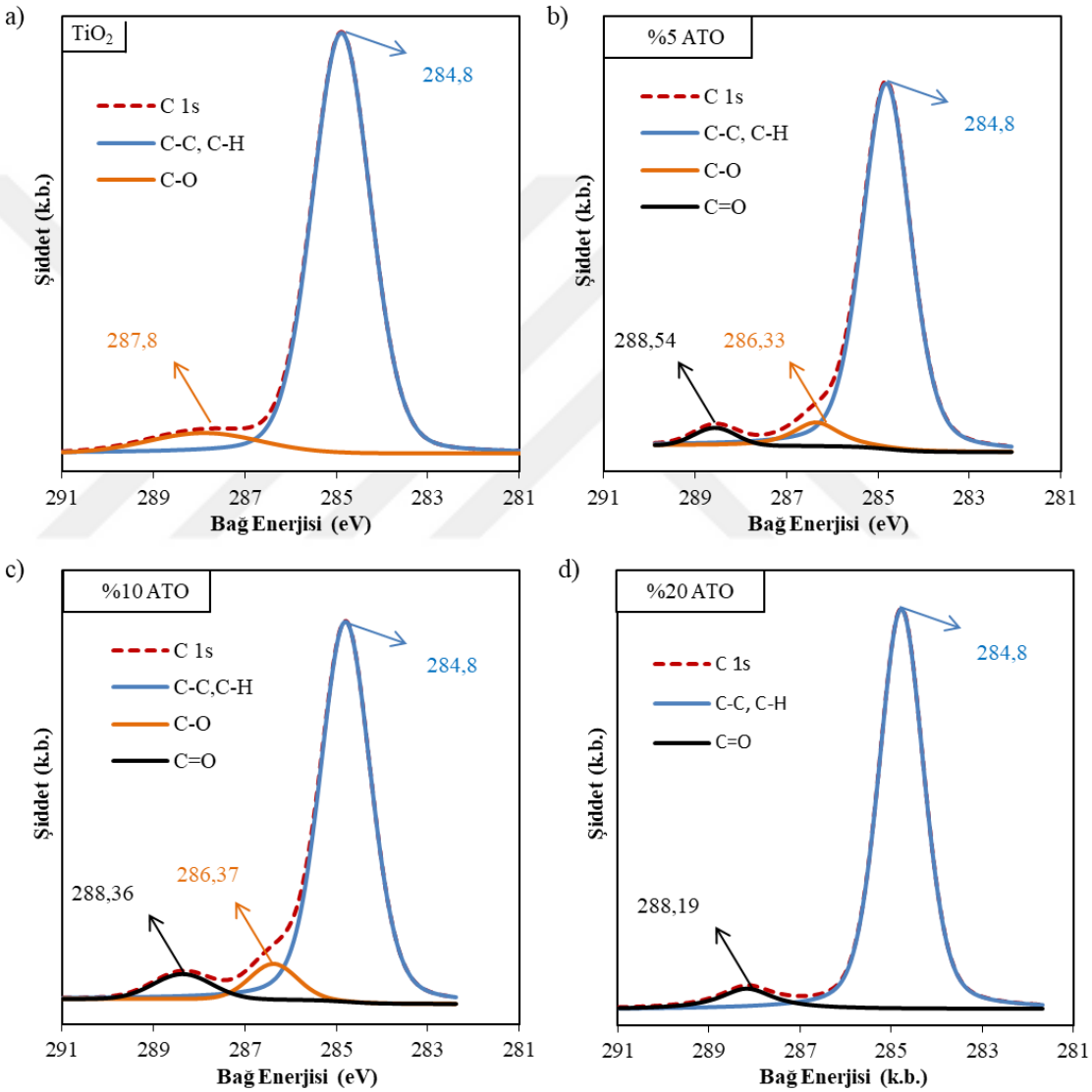
Al katkılı $TiO_2$ filmler kumaş numunelere kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlama işlemine tabi tutularak elde edilmiş olan XPS survey spektrumları Şekil 4.26'da verilmiştir. Tavlama işlemi sonrasında survey spektrumlarında önemli bir farklılık gözlemlenmemiştir. Fakat bilindiği üzere survey spektrumları elementlerin varlığını teyit etmek üzere elde edilmekte olup XPS analizlerinde elementlerin bağlanma durumlarında meydana gelebilecek olan değişimler ilgili elementin detaylı XPS çekimleri ile tartışılabilmektedir. Bu kapsamda numunelerin C, O, Ti ve Al elementlerine ait detaylı spektrumları alınarak aşağıda detayları tartışılmıştır.




**Şekil 4.26.** Kumaş numunelere kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış %0, 5, 10 ve 20 Al katkılı $TiO_2$ filmlerin XPS survey spektrumları

Survey spektrumların elde edilmesinin ardından özellikle filmlerin kompozisyonu ile ilgili vermesi beklenen piklerin detaylı analizine geçilmiştir. Detaylı spektrum eldesinde özellikle yalıtkan numunelerin yük birikmesi nedeniyle bağlanma enerjisinde küçük sapmalar olabileceği literatüre bilinen bir bilgidir (Baer ve ark. 2019, Stevie ve Donley 2020). Bu nedenle detaylı spektrumların analizinde C 1s piki baz alınarak bazı ayarlamalar yapılmaktadır. Şekil 4.27'de verilen farklı Al katkı oranlarında $TiO_2$ filmler ile kaplanmış olan kumaş numunelerden elde edilen C 1s pikleri sunulmuştur. Pikler C elementinin farklı bağlanma durumlarının bir toplamı olduğunda piklerin ayrıştırılması yapılarak en büyük pik C-C bağlanma durumuna atfedilmiştir. Burada gözlenen C varlığının filmlerin yapısında C var olduğu şeklinde yorumlanmaması gerekmektedir. C elementi tüm numunelerde gözlenen yüzeye çevreden bulaşan harici bir yüzey türü (adventitious C) olarak bulunmaktadır (Shard, 2020). Elde edilen verilerde C-C bağlanma durumu 284,8 eV'ye ayarlanarak aşağıda yer alan tüm analizlerde aynı oranda ayarlama yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Al katkısız hazırlanan $TiO_2$ numunenin spektrumunda Şekil 4.27a'da görüldüğü üzere C elementinin iki bağlanma halinde bulunduğu görülmektedir. 284,8 eV'de C-C ve C-H bağlanmasına atfedilen bir pik ve bir de 287,8 eV'de görülen ve C-O bağlanma haline atfedilen bir pik görülmektedir.

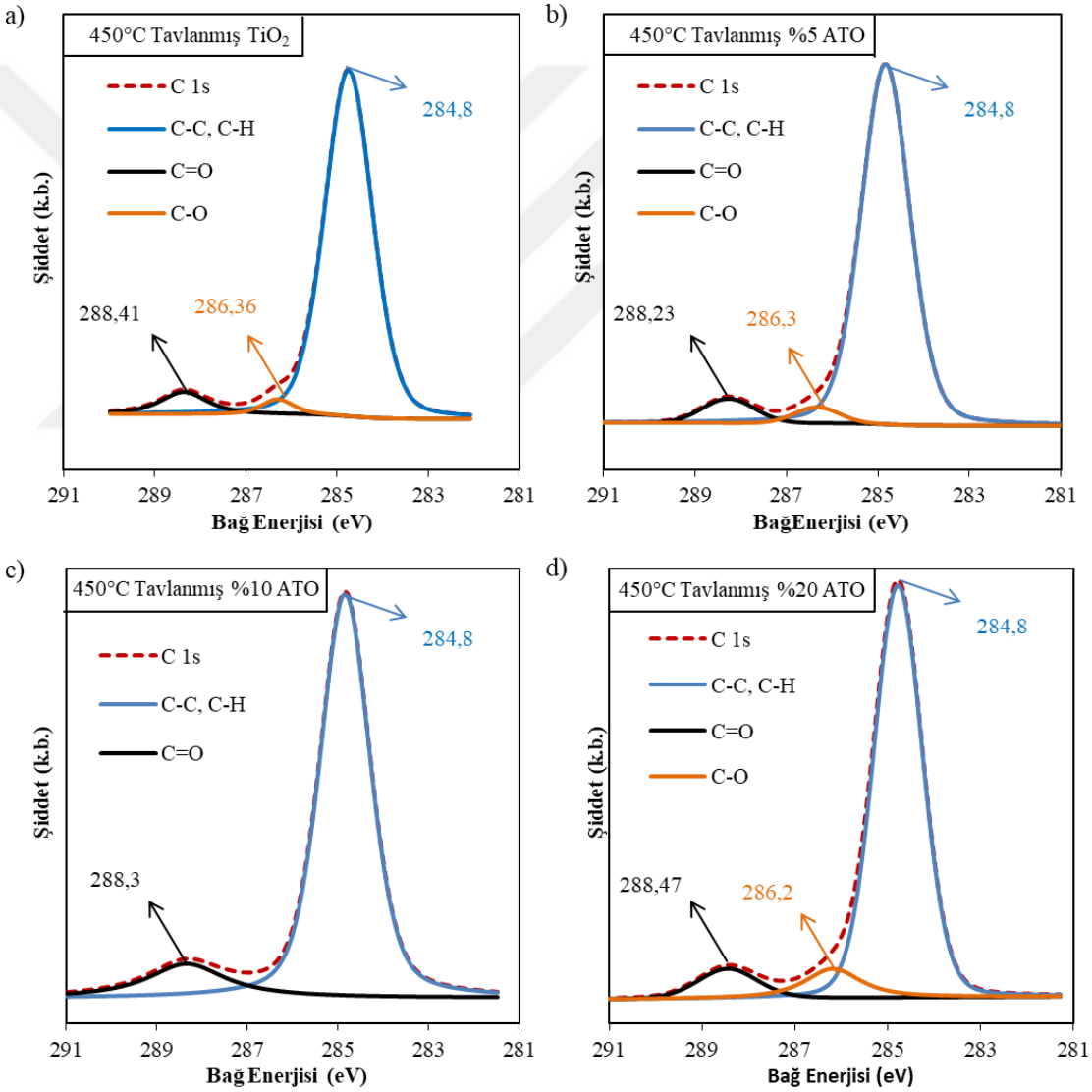
Şekil b ve c'de %5 ve 10 Al katkılı $TiO_2$ filmler için C elementi için üç bağlanma hali görülmekte olup bunlar sırası ile C-C, C-O ve C=O bağlarına atfedilmiştir (Stoyanov ve ark. 1990). Şekil 4.27d'de %20 Al katkılı $TiO_2$ filmi için ise C-C ve C=O bağlarından kaynaklı iki bağlanma durumu görülmektedir. Bu piklerin ve bağlanma durumlarının harici C kaynaklı olduğu düşünülmekte olup doğrudan filmin yapısından kaynaklı değişimler olmadığı düşünülmektedir.




**Şekil 4.27.** Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı C 1s XPS spektrumları

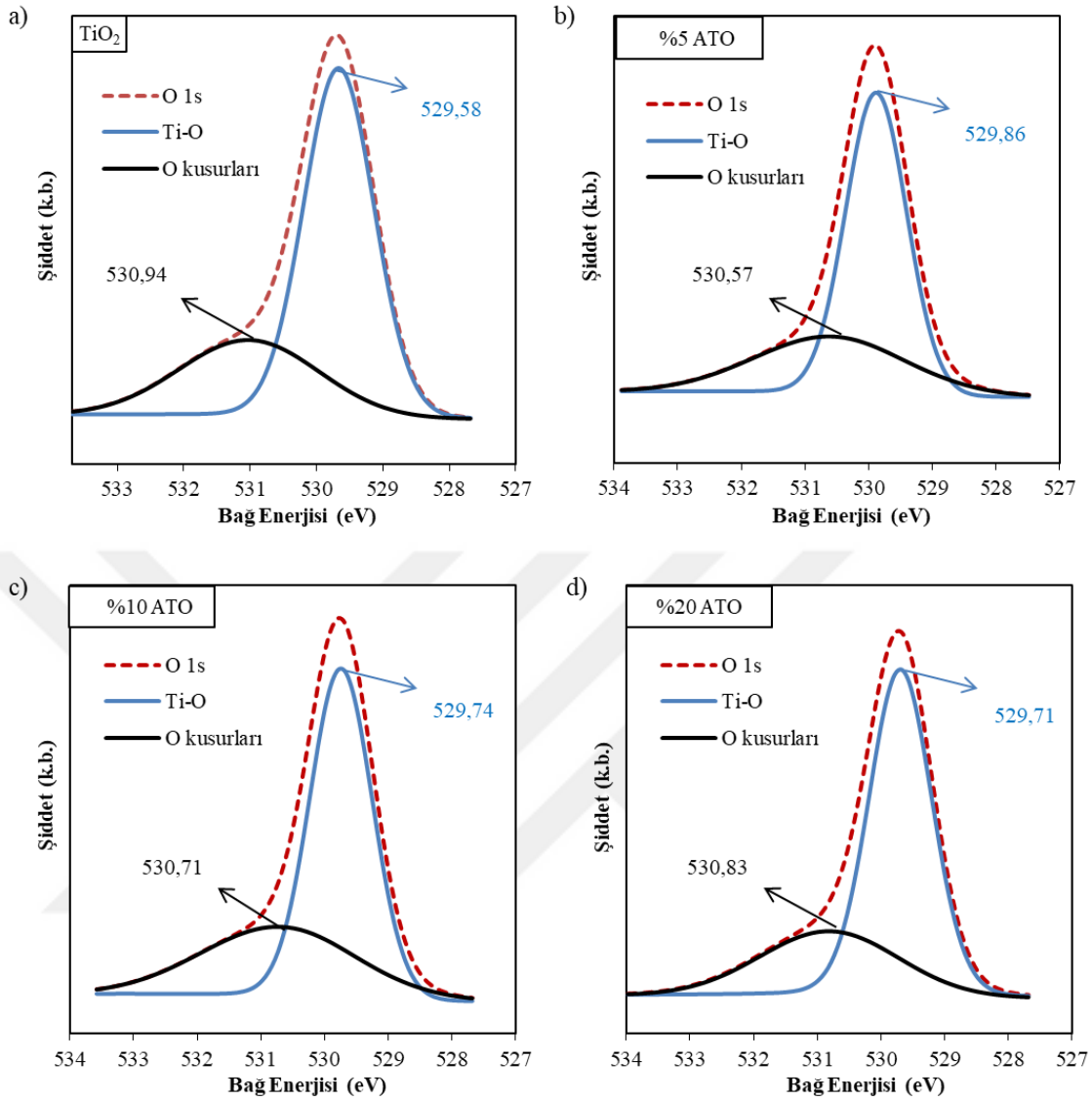
Şekil 4.28'de farklı oranlarda Al katkılanmış $TiO_2$ filmlerin 450 °C'de tavlama işlemi sonrasında elde edilmiş C pikleri verilmiştir. Yukarıda tavlanmamış numuneler için

yapıldığı gibi pikler alt piklere ayrıştırıldıktan sonra C-C piki 284,8 eV'ye ayarlanmıştır. Yine burada yapılan ayarlama kadar tüm piklerin de ayarlanması sağlanmıştır. Tavlama işlemi sonrasında katkısız, %5 ve %20 katkılı numunelerde C-C pikinin yanı sıra C-O ve C=O pikleri de birbirlerine yakın bağlanma enerjilerinde gözlenmiştir. %10 Al katkılanmış olan numunede ise C-C piki yanı sıra yalnızca C=O pikinin 288,3 eV'de görülmektedir. Tavlama sonrasında gözlenen C varlığı yine harici C olarak değerlendirilmekte olup doğrudan film kompozisyonundan kaynaklandığı düşünülmemektedir.




**Şekil 4.28.** Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı C 1s XPS spektrumları

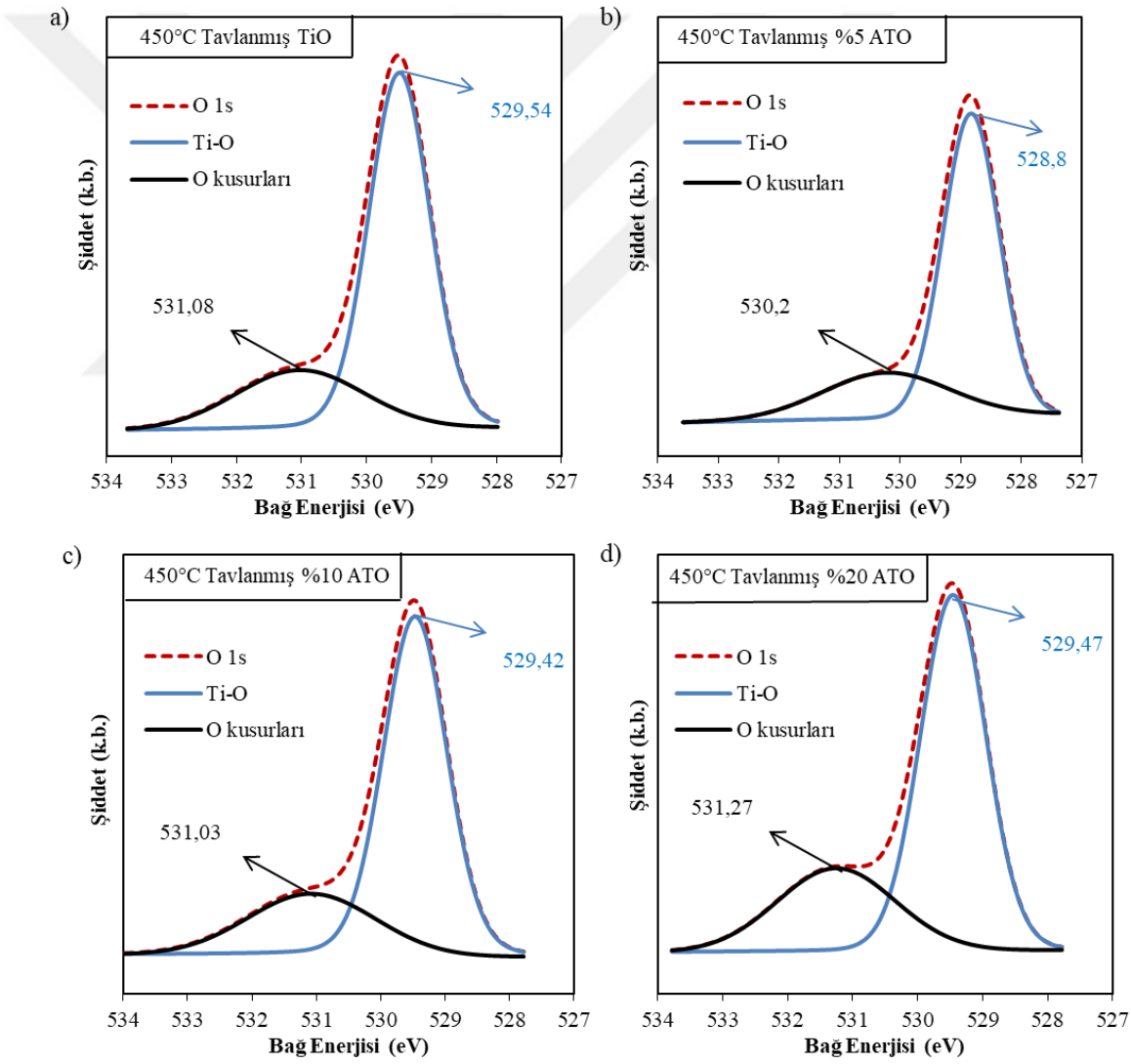
C elementi ile yapılan analizler neticesinde yük birikmesinden kaynaklı sapmalar düzeltilerek diğer elementlerin analizlerine geçilmiştir. Şekil 4.29'de Al katkılı $TiO_2$ filmlerin O 1s spektrumlarının detaylı analizi sunulmuştur. Kaplama yapılan malzemenin oksit malzeme olması nedeni ile filmlerin O 1s spektrumlarının film kompozisyonu ile ilgili bilgi vermesi beklenmektedir. Şekil 4.29a'da verilen $TiO_2$ filme ait O 1s piki net olarak iki pike ayrıştırılabilmektedir. İlk pik 529,58 eV'de olup Ti-O bağlanması ile ilişkilendirilmektedir (Barreca ve ark. 2007). İkinci pikin merkezi ise 530,94 eV'de konumlanmakta olup film malzemede bulunan Ti-OH ve diğer O kusurları ile ilişkilendirilmektedir (Akyildiz ve ark. 2021). Şekil 4.29b'de %5 Al katkılanmış olan $TiO_2$ filmin O 1s spektrumu verilmiştir. Ti-O bağlarına atfedilen pikin 529,86 eV'de O kusurlarına ait olan pikin ise 530,57 eV'de konumlandığı görülmektedir. Şekil 4.29c'de %10 Al katkılanmış olan $TiO_2$ filme ait O 1s spektrumu sunulmuştur. Ti-O ve O kusurlarına atfedilen piklerin sırası ile 529,74 ve 530,71 eV'de gerçekleştiği görülmektedir. %20 Al katkılanmış olan $TiO_2$ filme ait O 1s spektrumu Şekil 4.29d'de verilmiştir. Diğer filmlere benzer şekilde Ti-O ve O kusuru piklerinin sırası ile 529,71 ve 530,83 eV'de konumladığı görülmektedir. Tüm piklerin O 1s spektrumları bir arada değerlendirildiğinde pik pozisyonlarının ve şekillerinin tüm numunelerde çok benzer oldukları ve katkılama neticesinde büyük bir değişim gözlenmediği görülmektedir. Bunun ALD ile kaplanan $TiO_2$ filmlerin kaplandıkları hali ile amorf yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim Al katkısı neticesinde oluşabilecek olan Al-O-Ti yapıların da aynı şekilde amorf karakterde olması beklenmektedir. Ayrıca literatürde Al-O pikinin burada ~530 eV civarında olması beklenmektedir. Burada O kusuru olarak tanımlanan bu bağ enerjisi aralığındaki pikin Al katkı oranı ile önemli bir artış göstermemiş olması yapılan tanımlamanın doğru olduğunu göstermektedir.




**Şekil 4.29.** Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı O 1s XPS spektrumları

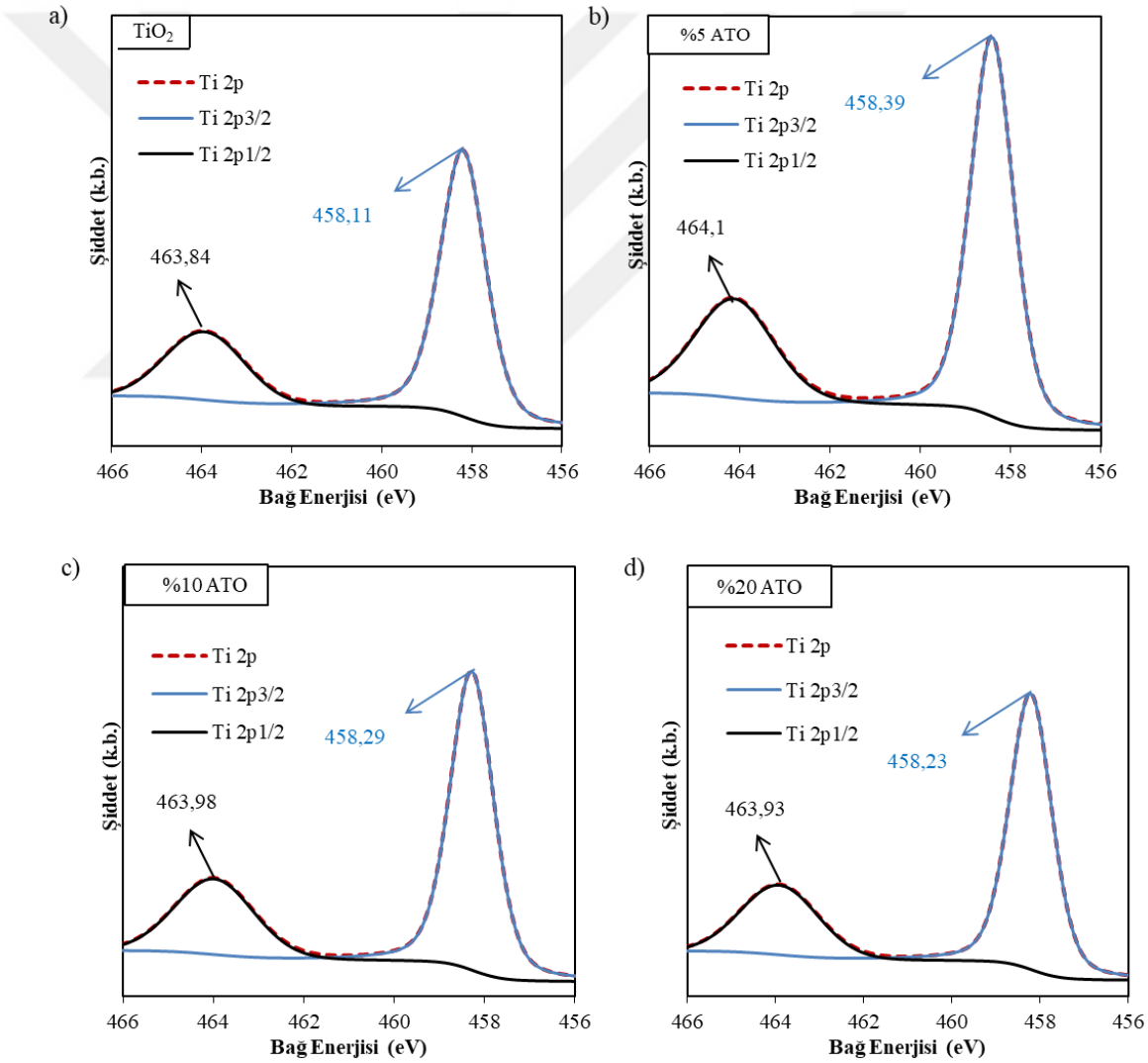
Farklı oranlarda Al katkılanmış olan $TiO_2$ filmlerin kumaşlara kaplandıktan sonra 450 °C'de ısı işleme tabi tutularak elde edilmiş olan O 1s spektrumları Şekil 4.30'de verilmiştir. Isıl işlem sonucunda piklerin yine iki pike ayrıştırılabildiği görülebilmektedir. Şekil 4.30a'da verilen ısıl işlem görmüş $TiO_2$ numuneye ait spektrumda 529,54 eV'de gözlenen Ti-O pikinin tavlama öncesine kıyasla şiddetinde artış olduğu görülmektedir. Bu durum tavlama işlemi sonrasında filmin kristalleşmesinin bir sonucu olarak görülmektedir. Bununla birlikte O kusurlarına atfedilen pikin tavlama öncesine kıyasla bir miktar yüksek enerji yönünde kaydığı

görülmektedir. Şekil 4.30b'de verilen %5 Al katkılı ve tavlanmış $TiO_2$ filme ait O 1s spektrumunda Ti-O pikinin daha düşük enerjiye kaydığı bununla birlikte O kusurları pikinin ise benzer bir enerjide kaldığı görülmektedir. Şekil 4.30c'de sunulan %10 Al katkılı $TiO_2$ filmin tavlandıktan sonra elde edilen O 1s pikinin katkısız $TiO_2$ filme benzer pozisyonlarda pik verdiği fakat Ti-O pikinin bağıl büyüklüğünün ise daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum yapılan Al katkısının kristalleşmeyi zorlaştırdığı şeklinde yorumlanabilir. Şekil 4.30d'de verilmiş olan O 1s pikinde ise %20 numunede %10 numuneye kıyasla o kusurları pikinin daha şiddetli olduğu görülmektedir. Dolayısı ile Al katkılamanın artması ile filmde kusurların arttığı tespit edilmiş olmaktadır.



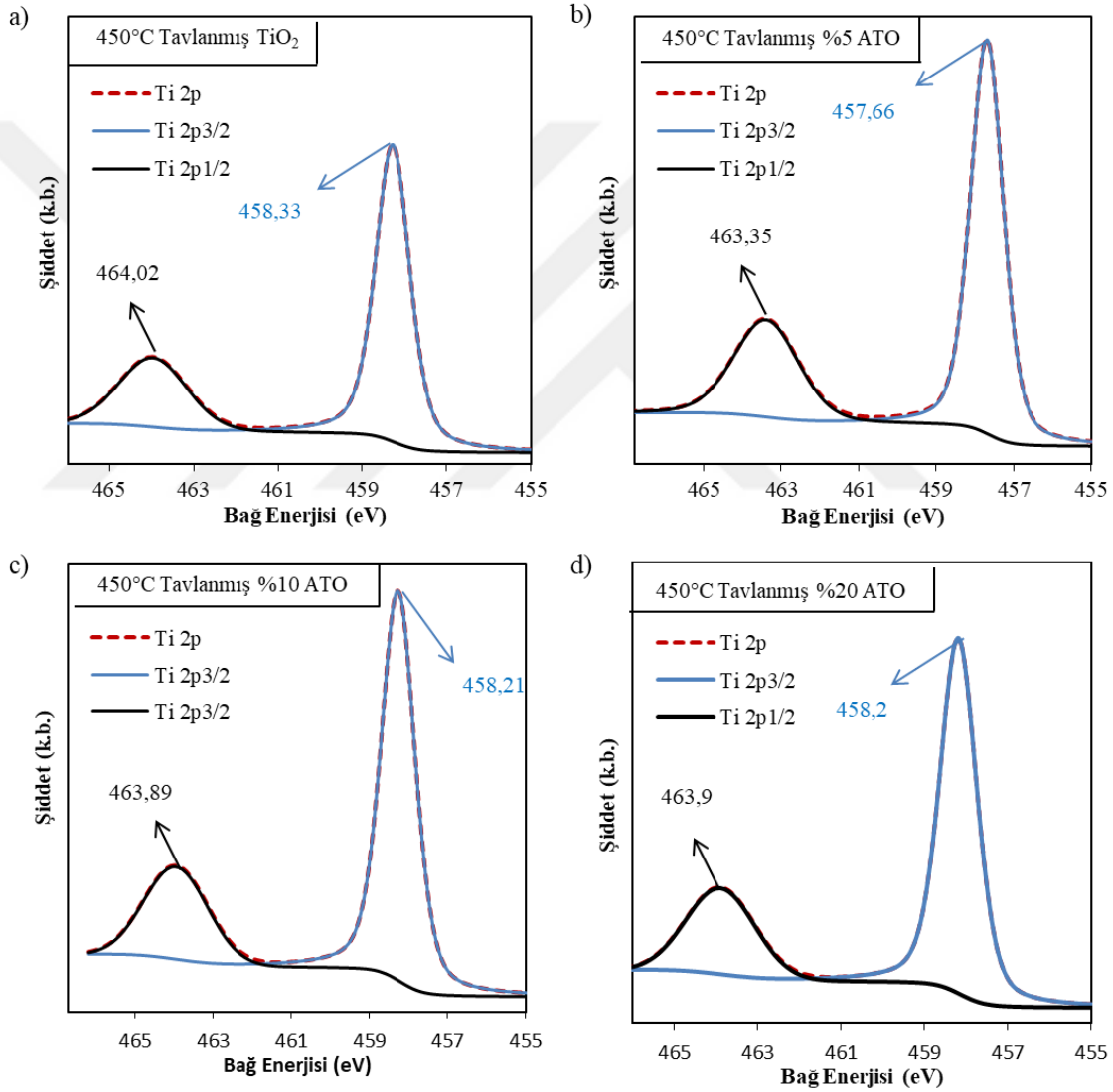

**Şekil 4.30.** Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı O 1s XPS spektrumları

Şekil 4.31'de $TiO_2$ ve Al katkılı $TiO_2$ filmlerin cam liflerine kaplandıktan sonra elde edilen detaylı çekim Ti 2p spektrumları verilmiştir. Katkısız $TiO_2$ filmin Şekil 4.31 a'daki spektrumunda Ti 2p3/2 piki 458,11 eV'de Ti 2p1/2 piki ise 463,84 eV'de konumlanmaktadır. Kristal $TiO_2$ malzemelerde $Ti^{+4}$ halinin 5,73 eV ayrışmaya sahip olduğu literatürde kaydedilmiştir (Biesinger ve ark. 2010). %5, 10 ve 20 katkılanmış olan numunelerde piklerin pozisyonunda kayda değer bir değişim olmamakla birlikte pik ayrışmasının sırası ile 5,71, 5,69, ve 5,7 olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum katkılama neticesinde Ti-O bağlanmalarının da etkilendiğini açıkça ortaya koymaktadır.



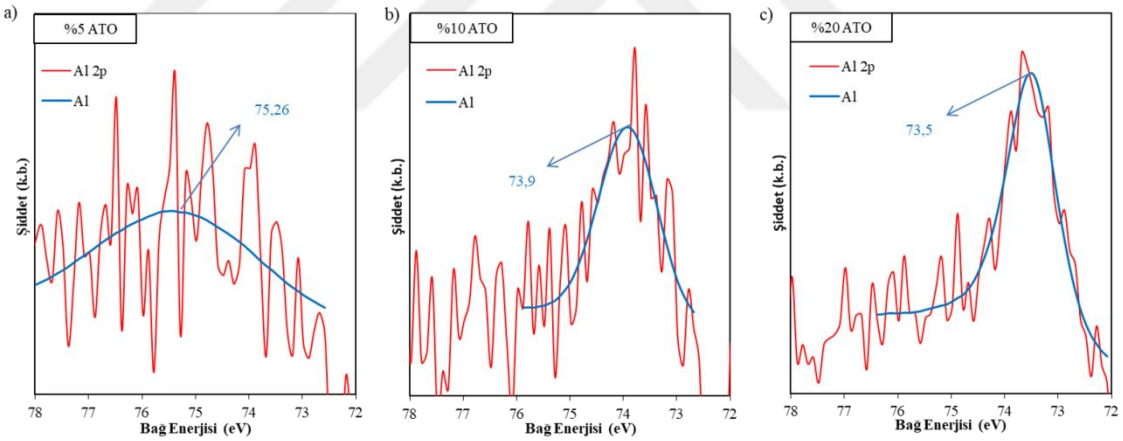

**Şekil 4.31.** Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı Ti 2p XPS spektrumları

Şekil 4.32'de kaplama sonrasında 450 °C'de tavlanmış olan numunelerden elde edilmiş olan Ti 2p pikleri verilmiştir. Tavlama öncesi ve sonrasında piklerin pozisyonlarının oldukça yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Fakat tavlandıktan sonra katkısız $TiO_2$ filmde pik ayrışmasının 5,69 olduğu görülmektedir. Bu durum filmin kristalleşmesi şeklinde yorumlanmıştır. Katkılı filmlerin ise sırası ile 5,69, 5,68 ve 5,7 eV şeklinde olduğu da görülmektedir. Piklerin bu şekilde ayrışması filmlerde Al katkısından ve kristalleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.




**Şekil 4.32.** Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %0, b) %5, c) %10 ve d) %20 katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı Ti 2p XPS spektrumları

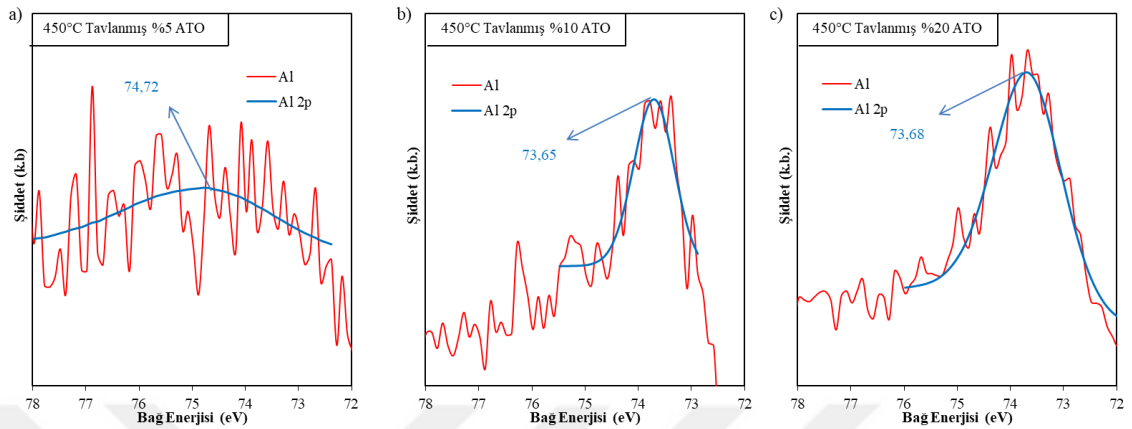
Katkılama sonrasında filmlerde Al elementine ait piklerin de gözlenmesi beklenen bir durumdur. Kaplama sonrasında filmlerden elde edilen detaylı Al 2p spektrumları Şekil'te sunulmuştur. Şekil 4.33a'da %5 Al katkılanmış olan pikin Al 2p spektrumunun oldukça gürültülü olduğu görülebilmektedir. Bu durumda kabaca bir fit yapılacak olduğunda bu bölgede Al varlığının olduğu ve bu pikin merkezinin 75,26 eV'de konumlandığı görülmektedir. Katkı miktarlarının %10 ve %20'ye çıkması neticesinde artan katkı miktarı ile spektrumda gürültünün azaldığı sırası ile Şekil 4.33b ve 4.33c de görülebilmektedir. Bu piklerin fit edilmesi ile %10 ve %20 katkılı numune için sırası ile 73,9 ve 73,5 eV'de konumlandığı tespit edilmiştir. Yüksek enerjili pik literatürde Al-OH ile ilişkilendirilirken düşük enerjide gözlenen pikin Al-O bağları ile ilişkilendirilmesi mümkündür (Iatsunskyi ve ark. 2015). Az miktarda Al katkılanması ile sinyal hem düşük çıkmakta hem de daha az tür ile etkileşime geçmektedir. Katklılamanın artması ile yapıda daha fazla Al-O bağlarının kurulması dolayısı ile Al elementinin film malzemenin yapısına daha fazla katıldığı düşünülmektedir.




**Şekil 4.33.** Kumaş üzerine kaplandıkları hali ile a) %5, b) %10 ve c) %20 ve katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı Al 2p XPS spektrumları

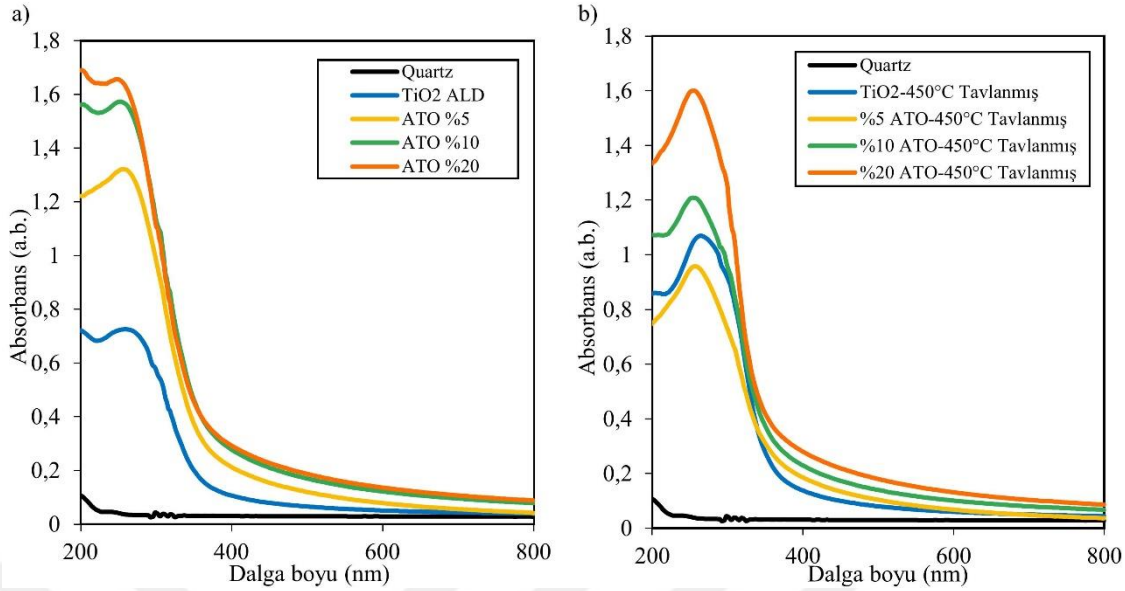
Al katkılı $TiO_2$ filmler 450 °C'de ısıl işlem görmüş olan filmlerden elde edilmiş olan Al 2p pikleri Şekil 4.34'te sunulmuştur. %5 Al katkılandığında ısıl işlem görmüş olan numunede tavlama işlemi öncesinde kıyasla pikin konumlandığı bağ enerjisi bir miktar azalmaktadır. Bu durum Al-OH bağlanmasından bir miktar Al-O bağlanmasına geçildiği şeklinde yorumlanabilir. %10 ve %20 katkılanmış olan numunelerde ise piklerin tavlama öncesine kıyasla önemli bir değişime uğramadığı görülmektedir. Al

pikleri sayesinde katkılı filmlerde Al miktarının ve bağlanma durumları hakkında bilgi alınabildiği görülmüştür.



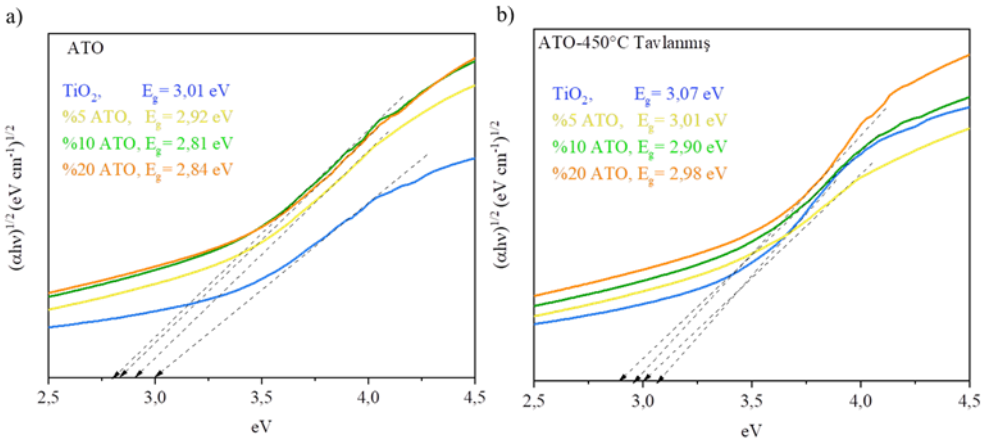

**Şekil 4.34.** Kumaş üzerine kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan a) %5, b) %10 ve c) %20 ve katkılı $TiO_2$ filmlerin detaylı Al 2p XPS spektrumları

Katkılı ATO film numunelerde gözlemlenen fotokatalitik etkinliğin daha iyi izah edilebilmesi için UV-vis spektrumları alınmıştır. %0, %5, %10, %20 Al katkı oranlarında hazırlanmış Al katkılı $TiO_2$ (ATO) filmlerden tavlanmadan önce (Şekil 4.35a) ve 450 °C'de tavlandıktan sonra (Şekil 4.35b) elde edilen UV-Vis spektrumları referans kuartz spektrumları ile Şekil 4.35'te sunulmuştur. $TiO_2$ 380 nm 'ye kadar absorpsiyon göstermiştir (Tang ve ark. 1994). Hem tavlama işlemi görmemiş hem de tavlama işlemi görmüş olan numuneler için katkı oranı artmasıyla absorpsiyon miktarı artmıştır. Tavlama işlemi sonrasında $TiO_2$'nin absorpsiyonu tavlama işlemi görmemiş olan $TiO_2$'ye nazaran artmıştır. Şekil 4.35b'de gösterildiği gibi literatür ile uyumlu olarak katkı oranın artmasıyla enerji bant aralığı düşmüştür (Song ve ark. 2015).



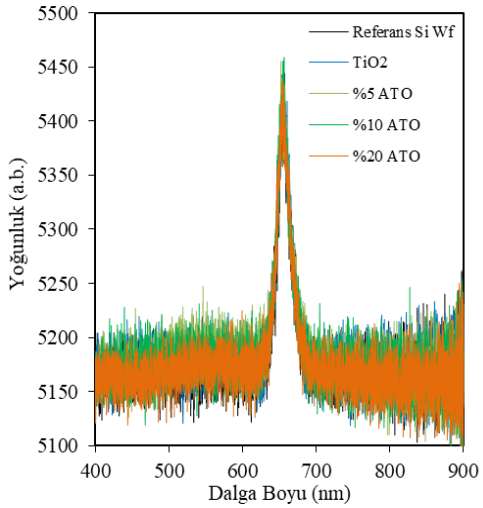

**Şekil 4.35.** Şekil a) Tavlama öncesi ve b) 450 °C'de tavlama sonrası referans kuartz, TiO2 , %5,%10,%20 ATO filmlerin UV-Vis spektrumları

Fotokatalizör malzemelerin etkinliği açısından son derece önemli olan bant boşluğundaki değişimlerin daha iyi izah edilebilmesi için UV-Vis analizleri kullanılarak Tauc grafikleri çizilmiştir. ATO filmlere ait Tauc grafikleri Şekil 4.36a'da gösterilmiştir. Yalnızca $TiO_2$ kaplı numunede (%0 ATO) bant boşluğu 3.01 eV olarak hesaplanmıştır. %5, %10, %20 ATO numuneler için bant boşluğu sırasıyla 2,92 eV, 2,81 eV, 2,84 eV'dir. Bu durum ATO numunelerde katkı oranın artmasıyla bant boşluğunda bir miktar azalma olduğunu göstermiştir. 450 °C'de tavlanmış olan AZO filmlere ait Tauc grafikleri Şekil 4.36b'de verilmiştir. Tavlama işlemi sonrasında yalnızca $TiO_2$ biriktirilmiş numunenin bant boşluğu 3,07 eV olarak hesaplanmıştır. Tavlama işlemi görmüş olan %5, %10 ve %20 ATO numunelerde ise bant boşlukları sırasıyla 3,01 eV, 2,90 eV ve 2,98 eV'dir.



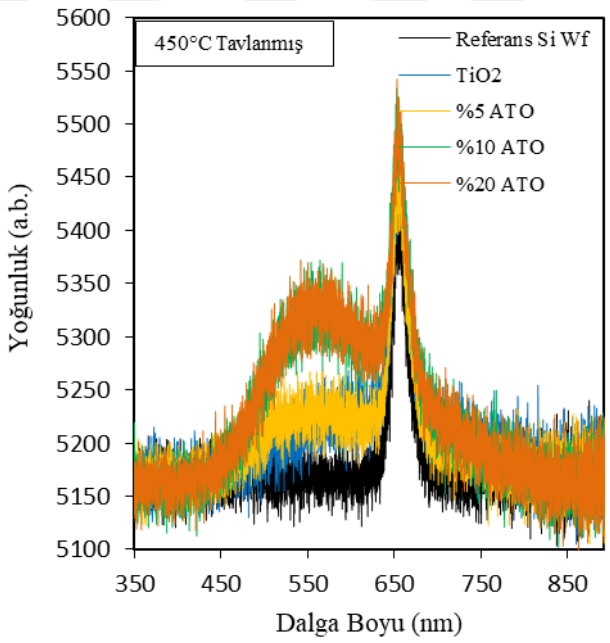

**Şekil 4.36.** ALD ile $TiO_2$ ve ATO kaplanarak a) ısıl işlem görmemiş ve b) ısıl işlem görmüş numunelerin Tauc grafikleri

Şekil 4.37'de Farklı oranlarda Al katkılanmış $TiO_2$ filmlerin ısıl işlem öncesinde elde edilmiş olan PL spektrumları sunulmuştur. Tüm numunelerde referans Si numunesinden kaynaklı olarak gözlemlenen 650 nm dalga boyunda gözlemlenen ışıma dışında herhangi bir ışıma görülememektedir. Bunun nedeni filmlerin amorf olması ile ilişkilendirilmiştir. ALD ile elde edilen filmler amorf yapıda olup bu durum XRD sonuçları ile de doğrulanmıştır. PL spektrofotometrede tespit edilen ışımalar malzemelerin kristal yapılarından ve yapıda var olan kusurlardan kaynaklandığı için amorf malzemelerde ışıma görülmemesi normaldir. Yapılan bu çalışma ile XRD analizlerinde de tespit edildiği üzere filmlere Al katkılanması filmlerin amorf yapısında bir değişime sebep olmamaktadır.




**Şekil 4.37.** Referans Si wafer ve %0, 5, 10 ve 20 oranında Al katkılı $TiO_2$ film kaplanmış Si waferların PL spektrumları

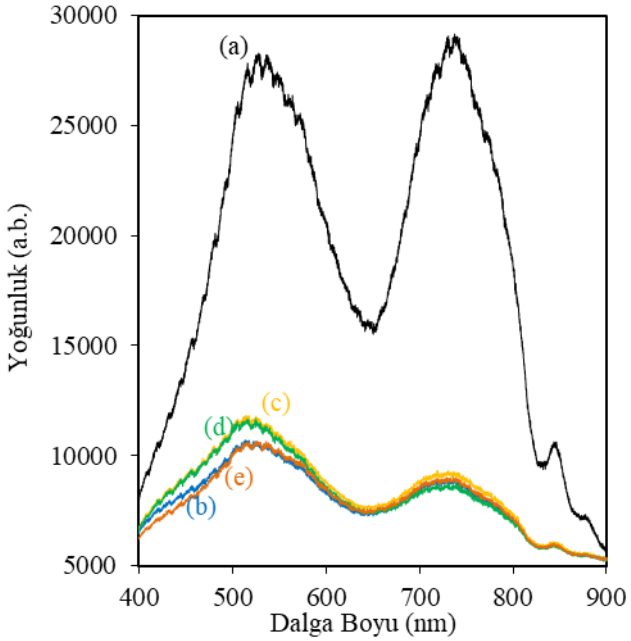
Al katkılı $TiO_2$ filmler 450 °C'de ısıl işleme tabi tutulduktan sonra elde edilen PL spektrumları Şekil 4.38'de verilmiştir. Referans numune yine 650 nm'de imza piki gösterirken ısıl işlem görmüş olan ATO numunelerin bu pikin yanı sıra merkezi 550 nm'de olan geniş bir pik daha gösterdiği görülmektedir. Bu pike hiç katkı yapılmamış $TiO_2$ filmde en az şiddeti göstermektedir. Benzer şekilde yukarıda verilen $TiO_2$ numunede de aynı pikin ısıl işlem sonrasında görüldüğü görülebilmektedir. Yapılan Al katkılama neticesinde 550 nm'de görülen pikin şiddetinin %5 katkılama için aynı kalırken %10 ve %20 katkılı numunelerde daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Gözlenen bu ışıma $TiO_2$ malzemede oksijen boşluklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan Al katkısının artması ile bu pikin şiddetinde gözlenen artış Al katkı miktarı ile malzemede oksijen boşluğu kusurunun artışına sebep olmaktadır. 4 değerliği olan Ti yerine üç değerliğe sahip Al atomlarının yapıya dahil olması sonucunda bu sonucun çıkması beklenebilir.




**Şekil 4.38.** Referans Si wafer ve %0, 5, 10 ve 20 oranında Al katkılı $TiO_2$ film kaplanmış Si waferların 450 °C de tavlandıktan sonra elde edilen PL spektrumları

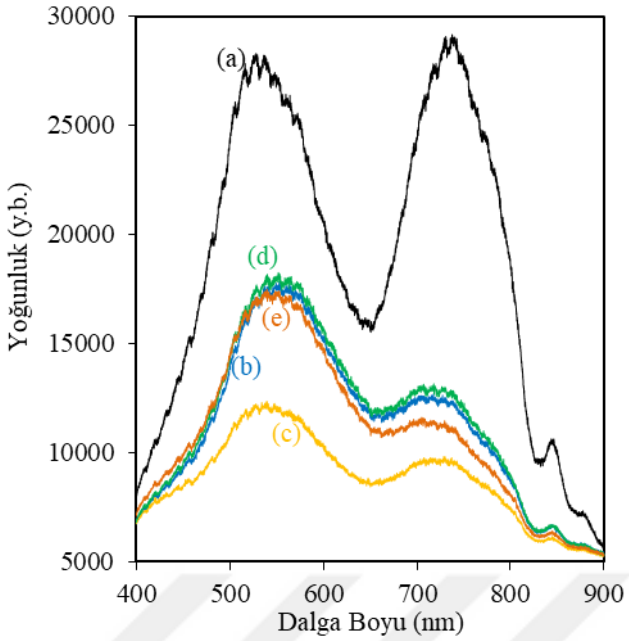
Şekil 4.39'de farklı oranlarda Al katkılanmış olan $TiO_2$ filmler ile kaplanmış cam kumaş numunelerden elde edilmiş olan PL spektrumları verilmiştir. Herhangi bir kaplama yapılmamış olan kumaşa ait olan PL spektrumunda merkezleri 530 ve 730 nm'de iki geniş pik emisyonu görülmektedir. Kaplama işlemlerinin ardından piklerin

pozisyonlarında önemi bir değişiklik olmamakla birlikte piklerin şiddetinde büyük bir düşüş yaşandığı görülmektedir. Bu değişimler dışında ise önemli bir değişim gözlemlenmemiştir.



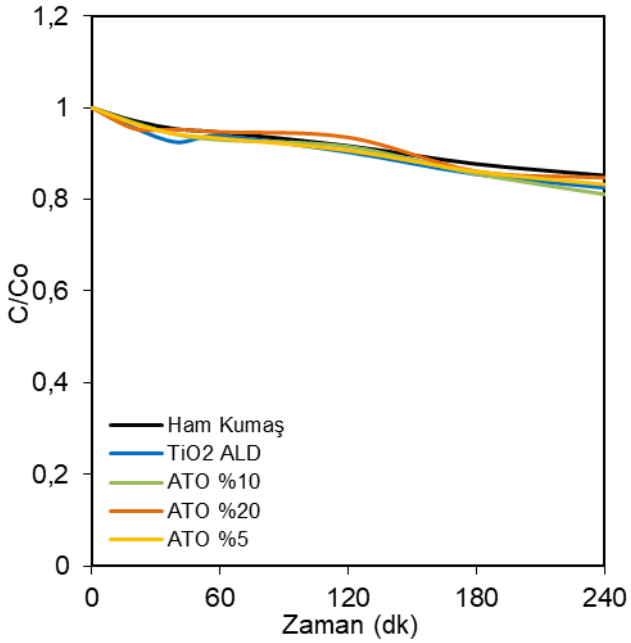

**Şekil 4.39.** a) Ham kumaş ve kaplandıkları gibi b) $TiO_2$, c) %5 ATO, d) %10 ATO, e) %20 ATO kaplı kumaş numunelerden elde edilmiş olan fotolüminesans (PL) spektrumları

ALD ile Al katkılı $TiO_2$ kaplandıktan sonra 450 °C'de tavlanmış olan kumaş numuneler ait PL spektrumları Şekil 4.40'de verilmiştir. Tavlama işleminin ardından filmlerin PL şiddetlerinde genel olarak bir artış olduğu gözlemlenmektedir. Özellikle bu numunelerde 550 nm merkezinde bir pikin belirgin hale geldiği görülebilmektedir. Si wafer üzerinde yapılan ölçümlerde de görülen benzer yapının kumaş numuneler üzerinde de oluştuğu söylenebilir. Yani Al katkılanması $TiO_2$ filmlerde oksijen boşluklarının oluşmasına sebep verdiğinden bu emisyonlar gözlenmekte olup bu tür bir yapının filmlerin fotokatalitik etkinliklerini arttırmaya yardımcı olması beklenebilir. Fakat Al katkılı $TiO_2$ filmler özellikle tavlama sonrasında beklenilen fotokatalitik etkinliği gösterememiştir.



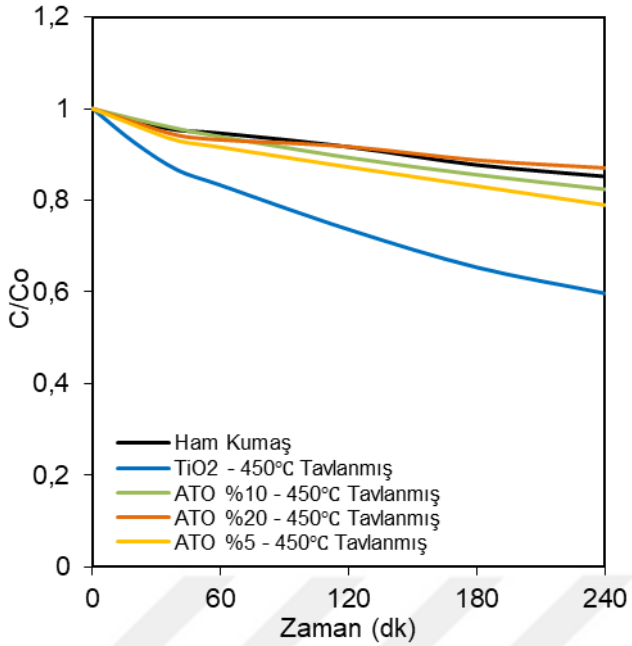

**Şekil 4.40.** a) Ham kumaş ve 450 °C'de tavlanmış b) $TiO_2$, c) %5 ATO, d) %10 ATO, e) %20 ATO kaplı kumaş numunelerden elde edilmiş olan fotolüminesans (PL) spektrumları

$TiO_2$ ve %5, %10, %20 Al katkılı $TiO_2$ kumaşların fotokatalitik aktiviteleri ham kumaş üzerinden yapılmış olan kontrol testiyle birlikte Şekil 4.41'de verilmiştir. İşlem görmemiş ham kumaşın bulunduğu ortamda %15 civarında MB konsantrasyonunda azalma görülmektedir. Bu durum boyar maddenin ışık nedeni ile kendi kendine bozulmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim daha önce belirtildiği üzere çözelti içerisine herhangi bir malzeme konmadan da bu miktarlara yakın bir bozunma gözlemlenmektedir. $TiO_2$ ve Al katkılı $TiO_2$ cam elyaf kumaşlar da ham kumaş numune ile yaklaşık aynı performansı göstermektedir. %10 ve %20 Al katkılı $TiO_2$ filmlerin UV-vis spektrumları incelendiğinde katkılı olan filmlerin katkısız $TiO_2$ filmlere nazaran çok daha fazla absorpsiyon gösterdiği ve katkı oranın artmasıyla absorbsiyonun arttığı yukarıda belirtilmişti. Ancak buna rağmen katkılı $TiO_2$ filmler aynı katkısız $TiO_2$ film gibi fotokatalitik etkinlik göstermemektedir. Bu durumun XRD verileri ile gösterildiği üzere bütün filmlerin amorf olması sebebiyle ortaya çıktığı düşünülmektedir.




**Şekil 4.41.** Kontrol, $TiO_2$ ve ATO kaplı cam elyaf kumaş numunelerin solar simülatör altında metilen mavisi ile fotokatalitik etkinlikleri

Filmlerin kaplandıkları haliyle fotokatalitik etkinlik göstermemesinin ardından, uygulanan 450 °C'lik tavlama işlemi sonrasında yapılan fotokatalitik aktivite ölçümlerine ait sonuçlar Şekil 4.42'de sunulmuştur. 450 °C'de tavlama sonrasında $TiO_2$ biriktirilmiş numune MB konsantrasyonunda ham kumaşa kıyasla yaklaşık %23 oranında bir bozunma artışı ile %41 oranında bir fotokatalitik aktivite göstermiştir. Bu durum XRD verilerinde görüldüğü üzere filmlerde kristal yapı oluşumuyla ortaya çıkmaktadır. %5, %10 ve %20 Al katkılı $TiO_2$ filmlerde ise ısıl işlem sonrasında bir değişiklik gözlemlenmemektedir. UV-vis spektrumları incelendiğinde ısıl işlem görmüş olan $TiO_2$ kaplı filmler ısıl işlem görmemiş olan numunelere kıyasla daha fazla absorbsiyon göstermiştir. Bu durum tavlanmış $TiO_2$ numunelerde ısıl işlem görmemiş olan numunelere göre daha iyi fotokatalitik etkinlik gözlemlenmesine sebep olmuştur. Benzer şekilde ısıl işlem sonrasında da katkılı $TiO_2$ filmlerin UV-Vis absorbsiyon davranışları değişmesine rağmen fotokatalitik etkinlikleri sabit kalmıştı. Fotokatalitik etkinlikteki bu azalışın sebebi literatürde belirtildiği şekliyle rekombinasyon bölgelerinin oluşumundaki ki artış ve buna bağlı olarak hidroksit radikallerinin azalması olarak düşünülmektedir (Su ve ark. 2018).




**Şekil 4.42.** 450 °C'de tavlanmış kontrol, $TiO_2$ ve ATO kaplı cam elyaf kumaş numunelerin solar simülatör altında metilen mavisi ile fotokatalitik etkinlikleri

# 5. SONUÇ

Yarı iletken mazlemelerin etkinlikleri için yüksek yüzey alanı son derece önemlidir. Tekstil malzemeleri yüksek yüzey alanına sahip olmaları dolayısıyla bu çalışmada tercih edilmiştir. Yine çalışmadan yüksek verim alınabilmesi amacıyla tüm yüzeyde lifli yapı boyunca eşit kalınlıkta tekdüze konformal kaplamaya izin veren Atomik katman biriktirme (ALD) yöntemi kullanılmıştır. Bu sayede yüksek yüzey alanlı tekstil malzemeler ile konformal kaplamalar oluşturulmasına izin veren ALD yöntemi birleştirilerek yarı iletken çalışmaları için efektif bir kombinasyon oluşturulmuştur.

Bu çalışmada ALD yöntemi kullanılarak yüksek yüzey alanına sahip alttaş malzemede farklı kompozisyonlara sahip filmler oluşturarak, farklı katkı oranlarının ve tavlamanın fotokatalitik aktivite üzerindeki etkinlikleri belirlenmiştir. Tüm filmler içinde en iyi performans 450 °C'de tavlanmış %20 AZO filmler ile elde edilmiştir. Bundan hemen sonra en yüksek performans yalnızca ZnO kaplı filmden elde edilmiştir. Bu durum katkı oranında belli bir kritik değer olduğunu gösterir. Son derce ilgi çekici olan bu durum FESEM, XRD, XPS gibi çeşitli karakterizasyon ve UV-Vis ve PL gibi optik analizler ile desteklenmiştir. Bu konuda UV-Vis analizlerinde elde edilen bant yapılarındaki değişim fotokatalitik aktiviteden elde edilen sonuç üzerinde oldukça belirgin direk bir etki göstermiştir. Tavlanmış %20 AZO'nun bant yapısında diğer filmlerinkinden farklı olarak gözlenen bu değişim ZnO'in yapısına Al katkılayarak fotokatalizör malzemenin elektronik bant yapısının modifiye edildiğini göstermiştir.

Tüm ATO filmler içinde en yüksek fotokatalitik aktiviteyi 450 °C'de tavlama işlemi görmüş yalnızca $TiO_2$ kaplı film (%0 ATO) göstermiştir. ATO filmler de $Al_2O_3$ katkısı filmlerin fotokatalitik aktivitesi üzerinde olumlu bir etki oluşturmamıştır.

Sonraki çalışmalarda AZO numuneler için, farklı katkı oranlarıyla çalışma yapılarak değişimin gerçekleştiği kritik bir değer saptanabilir. Yine ATO numuneler ile yapılan çalışmalar doğrultusundan çözelti pH'ının önemi ortaya çıkmıştır. Bu nedenle Al katkılı $TiO_2$ (ATO) numunler için farklı pH değerlerinde çalışmalar yürütülerek katkının filme etkisi daha açık bir şekilde gözlemlenebilir.

## KAYNAKLAR


Aarik, J., Aidla, A., Uustare, T., & Sammelselg, V. (1995). Morphology and structure of TiO2 thin films grown by atomic layer deposition. *Journal of Crystal Growth*, *148*(3), 268–275. https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)00874-4

Ahmad, M., Ahmed, E., Zhang, Y., Khalid, N. R., Xu, J., Ullah, M., & Hong, Z. (2013). Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. *Current Applied Physics*, *13*(4), 697–704. https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.11.008

Akyildiz, H. I., Diler, S., & Islam, S. (2021). Evaluation of TiO 2 and ZnO atomic layer deposition coated polyamide 66 fabrics for photocatalytic activity and antibacterial applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *39*(2), 022405. https://doi.org/10.1116/6.0000761

Al-Gaashani, R., Radiman, S., Daud, A. R., Tabet, N., & Al-Douri, Y. (2013). XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*, *39*(3), 2283–2292. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075

Ammaih, Y., Lfakir, A., Hartiti, B., Ridah, A., Thevenin, P., & Siadat, M. (2014). Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications. *Optical and Quantum Electronics*, *46*(1), 229–234. https://doi.org/10.1007/s11082-013-9757-2

Baer, D. R., Artyushkova, K., Richard Brundle, C., Castle, J. E., Engelhard, M. H., Gaskell, K. J., Grant, J. T., Haasch, R. T., Linford, M. R., Powell, C. J., Shard, A. G., Sherwood, P. M. A., & Smentkowski, V. S. (2019). Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: First steps in planning, conducting, and reporting XPS measurements. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *37*(3), 031401. https://doi.org/10.1116/1.5065501

Barreca, D., Gasparotto, A., Maccato, C., Maragno, C., & Tondello, E. (2007). TiO2 Thin Films by Chemical Vapor Deposition: An XPS Characterization. *Surface Science Spectra*, *14*(1), 27–33. https://doi.org/10.1116/11.20070902

Bhatia,', Q. S., Burrell, M. C., & Chera, J. J. (n.d.). *XPS Surface Studies of Injection-Molded Poly ( phenylene ether)/ Nylon 6,6 and Poly( phenylene ether)/ HIPS Blends*.

Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, *257*(3), 887–898. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086

Bishop, C. (2011). *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils* (Issue Cvd). https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7867-0.00019-2

Brozena, A. H., Oldham, C. J., & Parsons, G. N. (2016). Atomic layer deposition on polymer fibers and fabrics for multifunctional and electronic textiles. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *34*(1), 010801. https://doi.org/10.1116/1.4938104

Crowell, J. E. (2003). Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *21*(5), S88–S95. https://doi.org/10.1116/1.1600451

Gao, Z., & Banerjee, P. (2019). Review Article: Atomic layer deposition of doped ZnO films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *37*(5), 050802. https://doi.org/10.1116/1.5112777

George, S. M. (2010). Atomic layer deposition: An overview. *Chemical Reviews*, *110*(1), 111–131. https://doi.org/10.1021/cr900056b

Gönüllü, M., & Ateş, H. (2019). Atomik Katman Biriktirme Tekniğine Genel Bakış: Zno, Tio2 Ve Al2o3 Filmlerin Üretimi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, *7*(3), 649–660. https://doi.org/10.29109/gujsc.593292

Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, *90*(8), 2313–2342. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017

Gutpa, J., Shaik, H., Naveen Kumar, K., & Sattar, S. A. (2022). PVD techniques proffering avenues for fabrication of porous tungsten oxide (WO3) thin films: A review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *143*(February), 106534. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106534

Hsieh, P. T., Chen, Y. C., Kao, K. S., & Wang, C. M. (2008). Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *90*(2), 317–321. https://doi.org/10.1007/s00339-007-4275-3

Hsu, C. Y., Kao, L. M., & Lin, Y. C. (2010). Effect of deposition parameters and annealing temperature on the structure and properties of Al-doped ZnO thin films. *Materials Chemistry and Physics*, *124*(1), 330–335. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.042

Humayun, M., Wang, C., & Luo, W. (2022). Recent Progress in the Synthesis and Applications of Composite Photocatalysts: A Critical Review. *Small Methods*, *6*(2). https://doi.org/10.1002/smtd.202101395

Hyde, G. K., Scarel, G., Spagnola, J. C., Peng, Q., Lee, K., Gong, B., Roberts, K. G., Roth, K. M., Hanson, C. A., Devine, C. K., Stewart, S. M., Hojo, D., Na, J. S., Jur, J. S., & Parsons, G. N. (2010). Atomic layer deposition and abrupt wetting transitions on nonwoven polypropylene and woven cotton fabrics. *Langmuir*, *26*(4), 2550–2558. https://doi.org/10.1021/la902830d

Iatsunskyi, I., Kempiński, M., Jancelewicz, M., Załęski, K., Jurga, S., & Smyntyna, V. (2015). Structural and XPS characterization of ALD Al2O3 coated porous silicon. *Vacuum*, *113*, 52–58. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.12.015

Iqbal, J., Jilani, A., Ziaul Hassan, P. M., Rafique, S., Jafer, R., & Alghamdi, A. A. (2016). ALD grown nanostructured ZnO thin films: Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap. *Journal of King Saud University - Science*, *28*(4), 347–354. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2016.03.001

Islam, S., & Akyildiz, H. I. (2021). Immobilization of ZnO thin films onto fibrous glass substrates via atomic layer deposition and investigation of photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *32*(22), 27027–27043. https://doi.org/10.1007/s10854-021-07075-y

Jiang, L., Li, J., Huang, K., Li, S., Wang, Q., Sun, Z., Mei, T., Wang, J., Zhang, L., Wang, N., & Wang, X. (2017). Low-Temperature and Solution-Processable Zinc Oxide Transistors for Transparent Electronics. *ACS Omega*, *2*(12), 8990–8996. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01420

Johnson, R. W., Hultqvist, A., & Bent, S. F. (2014). A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications. *Materials Today*, *17*(5), 236–246. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026

Jur, J. S., Spagnola, J. C., Lee, K., Gong, B., Peng, Q., & Parsons, G. N. (2010). Temperature-dependent subsurface growth during atomic layer deposition on polypropylene and cellulose fibers. *Langmuir*, *26*(11), 8239–8244. https://doi.org/10.1021/la904604z

Kalanyan, B., Oldham, C. J., Sweet, W. J., & Parsons, G. N. (2013). Highly conductive and flexible nylon-6 nonwoven fiber mats formed using tungsten atomic layer deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *5*(11), 5253–5259. https://doi.org/10.1021/am401095r

Kowalik, I. A., Guziewicz, E., Kopalko, K., Yatsunenko, S., Wójcik-Głodowska, A., Godlewski, M., Dłuzewski, P., Łusakowska, E., & Paszkowicz, W. (2009). Structural and optical properties of low-temperature ZnO films grown by atomic layer deposition with diethylzinc and water precursors. *Journal of Crystal Growth*, *311*(4), 1096–1101. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.11.086

Lee, D. Y., Lee, M. H., Kim, B. Y., & Cho, N. I. (2016). Crystal structure and photocatalytic activity of Al-doped TiO2 nanofibers for methylene blue dye degradation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *16*(5), 5341–5344. https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12273

Lee, H. J., Kim, J. H., Park, S. S., Hong, S. S., & Lee, G. D. (2015). Degradation kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *25*, 199–206. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.035

Lee, S., Han, J. H., Lee, S. H., Baek, G. H., & Park, J. S. (2019). Review of Organic/Inorganic Thin Film Encapsulation by Atomic Layer Deposition for a Flexible OLED Display. *Jom*, *71*(1), 197–211. https://doi.org/10.1007/s11837-018-3150-3

Leskelä, M., Niinistö, J., & Ritala, M. (2014). Atomic Layer Deposition. *Comprehensive Materials Processing*, *4*, 101–123. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00401-5

Marlina Samsudin, E., Nee Goh, S., Yeong, T. W., Tong Ling, T., Bee Abd Hamid, S., & Ching Juan, J. (2015). Evaluation on the Photocatalytic Degradation Activity of Reactive Blue 4 using Pure Anatase Nano-TiO 2. *Sains Malaysiana*, *44*(7), 1011–1019. http://journalarticle.ukm.my/8987/1/13_Emy_Marlina.pdf

McClure, C. D., Oldham, C. J., Walls, H. J., & Parsons, G. N. (2013). Large effect of titanium precursor on surface reactivity and mechanical strength of electrospun nanofibers coated with TiO 2 by atomic layer deposition . *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *31*(6), 061506. https://doi.org/10.1116/1.4817718

Moss, T. S. (1954). The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, *67*(10), 775–782. https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306

Nasr, M., Viter, R., Eid, C., Habchi, R., Miele, P., & Bechelany, M. (2018). Optical and structural properties of Al2O3 doped ZnO nanotubes prepared by ALD and their photocatalytic application. *Surface and Coatings Technology*, *343*(November 2017), 24–29. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.060

Natarajan, S., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J. (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *65*, 201–222. https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011

Niemelä, J.-P., Marin, G., & Karppinen, M. (2017). Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: a review. *Semiconductor Science and Technology*, *32*(9), 093005. https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa78ce

Pakkala, A., & Putkonen, M. (2010). Atomic Layer Deposition. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Third Edit). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00008-9

Panjan, P., Drnovšek, A., Gselman, P., Čekada, M., & Panjan, M. (2020). Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques. In *Coatings* (Vol. 10, Issue 5). https://doi.org/10.3390/COATINGS10050447

Pedanekar, R. S., Shaikh, S. K., & Rajpure, K. Y. (2020). Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Current Applied Physics*, *20*(8), 931–952. https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.00

Pham, K., Pelisset, S., Kinnunen, N., Karvinen, P., Hakala, T. K., & Saarinen, J. J. (2022). Controlled photocatalytic activity of TiO2 inverse opal structures with atomic layer deposited (ALD) metal oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, *277*(August 2021), 125533. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125533

Polat Gönüllü, M., & Ateş, H. (2019). Atomik Katman Biriktirme Tekniğine Genel Bakış: Zno, Tio2 Ve Al2o3 Filmlerin Üretimi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, *7*(3), 649–660. https://doi.org/10.29109/gujsc.593292

Poodt, P., Knaapen, R., Illiberi, A., Roozeboom, F., & van Asten, A. (2012). Low temperature and roll-to-roll spatial atomic layer deposition for flexible electronics. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *30*(1), 01A142. https://doi.org/10.1116/1.3667113

Popescu, M. C., Ungureanu, C., Buse, E., Nastase, F., Tucureanu, V., Suchea, M., Draga, S., & Popescu, M. A. (2019). Antibacterial efficiency of cellulose-based fibers covered with ZnO and Al 2 O 3 by Atomic Layer Deposition. *Applied Surface Science*, *481*(December 2018), 1287–1298. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.268

Rotole, J. A., & Sherwood, P. M. A. (1998a). Corrundum (α-Al2O3) by XPS. *Surface Science Spectra*, *5*(1), 11–17. https://doi.org/10.1116/1.1247851

Rotole, J. A., & Sherwood, P. M. A. (1998b). Gamma-Alumina (γ-Al2O3) by XPS. *Surface Science Spectra*, *5*(1), 18–24. https://doi.org/10.1116/1.1247852

Sarıoğlu Cebeci, M., & Selçuk, S. F. (2020). AtiksudaFotokatalitik Yöntemle BoGiderimi VMineralizasyonu. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 533–539. https://doi.org/10.21541/apjes.625338

Shahidi, S., Moazzenchi, B., & Ghoranneviss, M. (2015). A review-application of physical vapor deposition (PVD) and related methods in the textile industry. *EPJ Applied Physics*, *71*(3), 1–13. https://doi.org/10.1051/epjap/2015140439

Shard, A. G. (2020). Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *38*(4), 041201. https://doi.org/10.1116/1.5141395

Soltani, T., & Entezari, M. H. (2013). Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *377*(3), 197–203. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.05.004
Song, Y. S., Kim, B. Y., Cho, N. I., & Lee, D. Y. (2015). Effect of Al doping on optical band gap energy of Al-TiO2 thin films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *15*(7), 5228–5231. https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10380

Srikanth, B., Goutham, R., Badri Narayan, R., Ramprasath, A., Gopinath, K. P., & Sankaranarayanan, A. R. (2017). Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *Journal of EnvironmentalManagement*, *200*, 60–78. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063

Stevie, F. A., & Donley, C. L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *38*(6), 063204. https://doi.org/10.1116/6.0000412

Stoyanov, P., Akhtert, S., & White, J. M. (1990). XPS Study of Metal/Polymer Interaction : Evaporated Aluminum on Polyvinyl Alcohol Polymer. In *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS* (Vol. 15).

Su, C. Y., Wang, L. C., Liu, W. S., Wang, C. C., & Perng, T. P. (2018). Photocatalysis and Hydrogen Evolution of Al- and Zn-Doped TiO2 Nanotubes Fabricated by Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *10*(39), 33287–33295. https://doi.org/10.1021/acsami.8b12299

Sugapriya, S., Sriram, R., & Lakshmi, S. (2013). Effect of annealing on TiO2 nanoparticles. *Optik*, *124*(21), 4971–4975. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.03.040

Sweet, W. J., Oldham, C. J., & Parsons, G. N. (2015). Conductivity and touch-sensor application for atomic layer deposition ZnO and Al:ZnO on nylon nonwoven fiber mats. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *33*(1), 01A117. https://doi.org/10.1116/1.4900718

Tang, H., Prasad, K., Sanjinès, R., Schmid, P. E., & Lévy, F. (1994). Electrical and optical properties of TiO 2 anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, *75*(4), 2042–2047. https://doi.org/10.1063/1.356306

Tynell, T., Yamauchi, H., Karppinen, M., Okazaki, R., & Terasaki, I. (2013). Atomic layer deposition of Al-doped ZnO thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *31*(1), 01A109. https://doi.org/10.1116/1.4757764

Uğur, A., & Ay, N. (2018). ATOMİK KatmBiriktirme (Ald)Cihazlari ÇeşitlerindekiGelişmeler. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, *6*(4), 590–605. https://doi.org/10.21923/jesd.392032

Yanguas-Gil, A. (2017). *Growth and Transport in Nanostructured Materials*. https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-24672-

Yuan, N. Y., Wang, S. Y., Tan, C. B., Wang, X. Q., Chen, G. G., & Ding, J. N. (2013). The influence of deposition temperature on growth mode, opticaland mechanical properties of ZnO films prepared by the ALD method. *Journal of Crystal Growth*, *366*, 43–46. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.12.024

Zhang, X., Chen, Y., Zhang, S., & Qiu, C. (2017a). High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, *172*, 236–241. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.016

Zhang, X., Chen, Y., Zhang, S., & Qiu, C. (2017b). High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, *172*, 236–241. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.016

Zhu, D., & Zhou, Q. (2019). Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, *12*(September), 100255. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255