# 3. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

## 3.1. Mikroskopi Tabanlı Karakterizasyon Teknikleri

Mikroskop tabanlı karakterizasyon yöntemleri ile nanomalzemelerin fiziksel olarak karakterizasyonu yapılmaktadır. Fiziksel karakterizasyon ile nanomalzemenin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Parçacık boyutu, parçacık boyutu dağılımı, şekil, morfoloji ve yüzey alanı gibi tanımlayıcı parametreler, fiziksel karakterizasyon işlemi olarak incelenmektedir (Holbrook et al., 2015).

## 3.1.1. Optik Mikroskobu

Mikroskop çeşidinin en eski tasarımı olan optik mikroskobu genellikle ışık mikroskobu olarak da adlandırılmaktadır ve bir mercek sistemi ile görünür ışık kullanılarak çıplak gözle görünemeyen ve çözümlenemeyen nesnelerin büyütülerek topografyasını incelemek için kullanılmaktadır (Di Gianfrancesco, 2017; Ebnesajjad, 2014; Rodríguez & Ji, 2018). Optik mikroskoplar, incelenen numuneleri büyütme, büyütülmüş görüntünün çözünürlüğünü iyileştirme ve görüntüyü kontrastı ayarlamak olmak üzere 3 ana görevi bulunmaktadır (Abramowitz, 2003). Şekil 6'da genel hatlarıyla optik mikroskop görülmektedir. Optik mikroskoplar genel olarak mercekler, lensler ve aydınlatma ünitelerinden oluşmaktadır.

Optik mikroskop, diğer yöntemler olduğu gibi numuneleri vakum ortamı vb. ortam şartlarına bağlı olmadığı için avantaj sağlamaktadır. Ancak çözünürlük konusunda diğer yöntemlerin gerisinde kalmaktadır. Optik mikroskop çözünürlüğü görünür ışığın dalga boyuyla sınırlandırılmıştır (Sinha Ray, 2013). Optik mikroskop kırınım prensibine dayanmaktadır. Mikroskop mercekleri, ışığın numuneden görüntü oluşturulan düzleme geçerken karşılaştığı ilk kısmıdır. Mercekler, birincil görüntü oluşumunda, görüntü kalitesinin belirlenmesinde, numunenin büyütülmesinde ve ince olan numunelerin ayrıntılarının görüntülenmesinde optik mikroskoplar için önemli bir parçadır (Abramowitz et al., 2002).



Şekil 6. Optik Mikroskop Görünümü.

Son yüzyıllarda objektif lensleri üretmek için kullanılan malzemeler ve teknikler geliştirilmiştir. Son zamanlarda lensleri üretmede bilgisayar destekli tasarım sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemler uniform bileşime ve yüksek kırılma indeksine sahip gelişmiş nadir element bulunan cam formülasyonlarında üretim yapmaya olanak sağlamaktadır. Bu yeni teknikler sayesinde lenslerde oluşabilecek sorunlar ortadan kaldırılmakta ve yüksek kaliteli lensler üretilmektedir. Kaliteli lensler ile numune incelenirken daha parlak, keskin ve net görüntüler elde edilmektedir (Abramowitz et al., 2002).

Optik mikroskopta numunenin ışığa maruz kalmasına göre yansıyan ve iletilen ışık olarak 2 türe sahiptir. Yansıyan ışık mikroskobu, numunenin yüzeyinden yansıyan ışığın dedektörler tarafından algılanmasıyla görüntü oluşur. Yansıyan ışık mikroskobuyla incelenen numunenin yüzeyinin görüntüsü elde edilir. İletilen ışık mikroskobu, ışığın numune içinden geçmesiyle geçen ışık dedektör tarafından algılanır ve görüntü oluşur. Bu

mikroskop çeşidi kullanılması için numunelerin ışığın içinden geçebileceği kadar saydam ya da yarı saydam olması gerekmektedir (Ebnesajjad, 2014; Harwood & Harwood, 2012).

Optik mikroskoplar metaller, seramikler, plastikler ve elastomerlerin incelenmesinde kullanılmaktadır. Optik mikroskoplar ile polimerleri incelemesinde sonuçlar istendiği kadar iyi olmayabilir (Ebnesajjad, 2014).

Günümüzde görünür ışığa dayanan mikroskopların yanı sıra artık elektronlar, X-ışınları, atomik kuvvetler ve birçok yaklaşım görüntüleme tekniklerinde kullanılmaktadır. Bu yeni teknikler optik mikroskobundan daha iyi çözünürlüğe sahip yöntemlerdir.

#### 3.1.2. Elektron Mikroskopları

Elektron mikroskobunun en başından beri hedefi katı numunelerin görüntülenmesi olmuştur. İnce numune üretme teknikleri daha sonra bulunmuştur (McMullan, 1995). Elektron mikroskobu (EM), nano boyutlu malzemelerin görselleştirilmesini ve karakterizasyonunu sağlar. Elektron mikroskopu büyük çözme gücü, nanometre ölçeğinin altında dalga boyuna sahip bir elektron ışını uygulamasının bir sonucudur. Elektron ışınının dalga boyu ışığınkinden çok daha kısa olduğundan elektron mikroskobunun çözünürlüğü daha yüksektir. 100 kV ivme voltajıyla çalışan bir elektron mikroskobu için, dalga boyunun değeri 0.0037 nm olacaktır. EM tespiti ve karakterizasyonu için iki ana görüntüleme tekniğinin kullanılır. Bunlar SEM ve TEM'dir (Dudkiewicz et al., 2011).

Elekron mikroskobu, gelecek yıllarda ultra daha hızlı ve çok boyutlu büyüme sağlayacaktır. Yüksek uzaysal ve zamansal çözünürlükle birlikte malzemelerin işlevlerini incelemek için temel cihaz olarak her zaman ilgi görecektir. Gelişen elektron kaynakları, daha hızlı dedektörler ve özel spektrometreler dahil olmak üzere yenilikçi araçlar sayesinde elektron mikroskobu zamanla bir adım öteye taşınacaktır. Bu tür gelişmeler bilim ve mühendisliğin birçok alanında ilerlemeler sağlayacaktır (Zhu & Dürr, 2015).

#### 3.1.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, ilk ticari olarak 1960'larda yarı iletken malzeme ve cihaz çalışmaları için önemli bir araç olarak kullanılmıştır (Joy & Frost, 2001). Daha sonraki yıllarda SEM'in gelişimi, modern ticari araç gereçler üreterek devam etmiştir. 1990'lı yıllarda ıslak ya da kuru herhangi bir numunenin yüzeyini inceleyen yeni cihaz geliştirildi ve görüntülerin dijitalleştirilmesiyle gelişim süreci tamamlandı (Azad & Avin, 2019). Bugün taramalı elektron mikroskobu, bilim ve teknolojinin birçok alanında kullanılır ve X-ışını dedektörlerinin gelişmesiyle taramalı elektron mikroskobunun performansında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir (Reimer, 2000).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), nanoboyuttaki yapıların morfolojisi, kimyasal karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için kullanılan araçların başında gelir (Sadik et al., 2014). Bu teknik, numune yüzeyinin görüntülenmesi için, mikrografın tüm alanının odakta olduğu, büyük alan derinliğine sahip görüntüler sağlamak için kullanılabilir. Numunelerin bileşimlerinin özelliklerini ve oryantasyonun belirlenmesi için EDX ile birlikte kullanılır (Raval et al., 2018). EDX ile numunedeki elementleri analiz etmek ve tanımlamak için önemli bir yöntemdir (Ebnesajjad, 2014). SEM, numune yüzeyini düşük enerjili bir elektron demeti ile yani 1-30 keV ile tarayarak saçılan elektronları tespit ettikten sonra görüntüsünü oluşturur ve bu teknikle 3 boyutlu görüntüler elde edilir (Dudkiewicz et al., 2011). Ayrıca ince filmleri görüntüleme yeteneğine de sahiptir (Sadik et al., 2014). Taramalı elektron mikroskobun malzeme karakterizasyonunun yanında in-situ malzeme mühendisliği ve üretimi için de kullanılabilir. SEM'e alternatif olarak alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ortaya çıkmış ve bu sistem ile daha çok yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmektedir. Ancak yüksek vakum altında çalışması gereklidir (Ceylan & Çetinkaya, 2020).

Çevresel taramalı elektron mikroskobu (ESEM) ile örnekler hazırlanırken dondurarak kurutma, metal kaplama, vakumlama işlemlerine gerek kalmadan doğal halde görüntülenebilir. ESEM'de ürünün yapısındaki dinamik değişiklikler incelenebilmektedir (Ceylan & Çetinkaya, 2020).

Kriyo-SEM cihazında ise numuneler dondurulup konulur ve yüksek vakum altında incelenir. Kriyo-SEM ile yüksek çözünürlüklü ve kaliteli Biyolojik örneklerde görüntüler olusur. dondurucu sıcaklıkta değerlendirilmesi daha elverişlidir. Kriyo-SEM nanoemülsiyonların karakterizasyonu nanopartiküllere bağlı yüzey gruplarının ve görüntülenmesinde kullanılır (Ceylan & Cetinkaya, 2020).

Şekil 7'de gösterilen SEM cihazının genel yapısında, elektron optik sistemi, numune aşaması, ikincil elektron detektörü, görüntü görüntüleme ünitesi ve işletim sistemi bulunmaktadır. Elektron optik sistemi, elektron tabancası, yoğunlaştırıcı mercek ve objektif mercek, tarama bobini ve diğer bileşenlerden oluşur. Elektron optik sistemi ve numuneyi çevreleyen bir boşluk vakumda tutulur.



Şekil 7. Klasik SEM cihazının temel yapısı.

Şekil 8'de gösterilen termiyonik elektron tabancası bir elektron ışını üretir. Elektronlar, filamentten (katot), filamanın yüksek sıcaklıkta yaklaşık 2800K ile ısıtılmasıyla yayılır. Elektronlar, anoda 1 ila 30 kV uygulayarak metal plakaya (anot) akan elektron ışını olarak toplanır. Katot ile anot arasına Wehnelt elektroduna negatif bir voltaj uygulandığında, elektron ışınının akımı ayarlanabilir. Bir elektron mikroskobunda genellikle manyetik bir mercek kullanır. Işın demetinin özelliklerini kontrol etmek için kullanılır (JEOL Jdt, n.d.).



Şekil 8. Genel elektron tabancasının şematik gösterimi.

SEM ölçümlerinde numuneler 1 nm gibi yüksek çözünürlüğe ve 400.000X'e kadar büyütme oranına sahiptir. SEM'deki elektron ışını için hızlanma voltajı TEM'den daha küçüktür çünkü SEM ışını numuneye nüfuz etmez (Shanks, 2013).

SEM'deki görüntü çözünürlüğü elektron probunun özelliğine ve elektronların numune ile etkileşimine bağlıdır. Elektronlar ile numune arasındaki etkileşim, kinetik enerji taşıyan elektronların hızlanma hızıyla belirlenir. SEM tarafından sağlanan yüksek çözünürlük potansiyeli, nano ölçekte yapısal özellikleri ve işlevleri açısından önemli olduğu nanomalzemelerin araştırılması için uygun hale getirir. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşime girer ve doku, kimyasal bileşim, kristal düzenleme ve numuneyi oluşturan bileşenlerin yönelimi dâhil olmak üzere numune hakkında bilgi elde etmek için kullanılabilecek farklı sinyaller üretir. Bunlara ek olarak, SEM, yüzey kırıklarını tanımlayabilir ve analiz edebilir, yüzey kontaminasyonlarını inceleyebilir, kimyasal bileşimlerdeki uzamsal değişiklikleri ortaya çıkarabilir ve kristal yapıları belirleyebilir (Mayeen et al., 2018).

Bir çalışmada altın nanomalzeme sentezi ve karakterizasyonu görüntülemek için SEM analizi yapılmıştır. SEM analiz verileri incelendiğinde AuNP'lerin küresel görünümde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca nanomalzemelerin 100 nm'nin altında olduğu gösterilmiştir (BARAN & Saydut, 2019).

Diğer bir çalışmada araştırmacılar, sulardaki kirleticilerin temizlenmesi icin ucuz ve verimli nanomalzemeleri farklı sentez yöntemleriyle fotokatalizör olarak geliştirilmiştir. Bu projede, saf TiO2 ve Servum (Ce) katkılı TiO<sub>2</sub> metal oksitler, elektrospinning ve Alev Sprey Pirolizi (FSP) nano üretim prosesleri ile başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm katalizörler, X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Yüksek Cözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu (HRTEM) ve Ultraviyole-Görünür Işık spektroskopisi (UV-Vis) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmayla alakalı her bölümde örnek görüntülere yer verilmiştir (Topcu, 2016).

Şekil 9'da gösterilen TiO<sub>2</sub> ve Ce-TiO<sub>2</sub> nanoparçalarının SEM görüntülerinde Alev sentez piroliz yöntemiyle yapılan TiO<sub>2</sub> partiküllerinin şekil olarak düzenli olduğu görülmüştür. Şekil 10'da Ce katkılı TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının EDX analizi verilmiştir. Elemental haritalamadan, Ce, O ve Ti'nin numunede mevcut olduğu açıkça görülebilir. Diğer Cu ve Fe elementlerinin varlığı ızgara substratından ve numune tutucudan kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Topcu, 2016).



Şekil 9. (a)TiO<sub>2</sub> ve (b)Ce-TiO<sub>2</sub> nanoparçalarının SEM görüntüleri (Topcu, 2016).



Şekil 10. Ce katkılı TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının EDX analizi (Topcu, 2016). Nanoteknolojideki hızlı ilerlemeler sayesinde SEM yöntemiyle daha iyi kalitede görüntüler elde edilmeye çalışılmaktadır. Geliştirilen SEM'e dayalı tekniklerle nanomalzemelerin gelecek yıllardaki daha hızlı analizlerin önemini ortaya çıkmıştır (Ceylan and Çetinkaya 2020).

## 3.1.1.2. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), elektron mikroskopları arasında nanomalzeme karakterizasyonu için en popüler cihazlardır (Senthil Kumar et al., 2019). TEM, nanomalzeme karakterizasyonu için 2. Dünya Savaş'ından beri kullanılan bir yöntemdir. TEM ile malzemelerin atom boyutlarına kadar çeşitli ölçeklerde yapısal ayrıntılar ve kimyasal bileşimleri hakkında bilgiye ulaşılır (Mayeen et al., 2018).

Transmisyon elektron mikroskopları, elektron yayan bir kaynak, hızlandırıcı, yoğunlaştırıcı mercek sistemi, numune tutucu, büyütülmüş bir görüntü oluşturan objektif mercek, projektör sistemi ve iki boyutlu bir elektron detektöründen oluşur (Walther, 2017). Kaynaktan gelen elektronlar örnek ve lenslerden geçerek floresan veya CCD ekran üzerinde görüntü elde edilir. Klasik bir TEM cihazının şematik gösterimi Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. Klasik bir TEM şeması.

TEM'de genellikle kullanılan FEG (Alan Emisyon Tabancası) ve LaB6(Lantanyum Hekzaborit) olmak üzere iki çeşit elektron tabancası bulunmaktadır. TEM için numune çok ince bir kesite sahip olması gerekmektedir. TEM'de numune hazırlanma işlemi zaman alıcı ve zahmetli olması dezavantajlarındandır (Mansoureh & Parisa, 2018). Şekil 12'de örnek bir TEM görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 12. Sn ince film katalizi kullanarak ZnO nanobeltlerin büyümesinin TEM görüntüsü (Wang, 2004).

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), transmisyon geometrisinde yüksek enerjili elektronlarla gerçekleştirilen tüm kırınım, görüntüleme veya spektroskopi 3 ana teknik olarak karşımıza çıkmaktadır (Walther, 2017). TEM sınıflandırılması Şekil 13'de görülmektedir.



Şekil 13. TEM Sınıflandırması.

Geleneksel TEM ve yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) olmak üzere iki farklı çalışma modu bulunmaktadır. Geleneksel TEM, yaygın olarak kullanılan standart moddur. Bu yöntemde görüntü oluşturmak için örnekten geçen elektronların küçük bir kısmı kullanılmaktadır (Mayeen et al., 2018). Saçılan elektronların bir kısmı, objektif merceğin arka odak düzlemine yerleştirilen bir açıklık ile görüntü düzlemine ulaşmaları engellenir. Numune olarak kristal bir madde kullanıldığında arka odak düzlemde bir seçici alan elektron kırınım (SAED) modeli oluşturulur. SAED, numuneyi güçlü bir kırınım koşulu sağlayacak şekilde gelen elektron ışınına göre yönlendirerek hizalamak için kullanılır. Bu model nanometre boyutundaki numunelerin kristal yapılarını tanımlamak ve kristal kusurlarını incelemek için de kullanılabilir (Tan, 2021).

HRTEM, 1970'li yıllardan bu yana giderek önem kazanmıştır (Thomas & Midgley, 2004). HRTEM ile kristal malzemelerin ayrı ayrı atomik yapılarını veya tekli atomlarını incelenmektedir. HRTEM, çok geniş objektif açıklık kullanılmaktadır. HRTEM görüntüler görüntü düzleminde oluşan girişimlerden oluşturulur (Titus et al., 2019). Görüntü oluşumu, faz kontrastına dayanmaktadır. Oluşan görüntü çözünürlükleri en yüksek olarak yaklaşık 0,05nm civarlarındadır (Zhou & Thompson, 2017). Diğer mikroskobik yöntemlerden daha fazla malzeme bilgisi verir. (Mayeen et al., 2018). Nano boyutlu malzemelerin düzensiz yapılarından kaynaklı olarak HRTEM ile karakterize etmek oldukça uygun bir yöntemdir (Smith, 2005).

TEM'in bir çeşidi olarak taramalı transmisyon elektron mikroskobu da kullanılmaktadır. STEM, SEM'e benzerdir. Günümüzde her iki sistem üzerinden de gerçekleştirilebilmektedir. Numune boyunca tarama yaparak görüntü elde eder. TEM'de kullanılan analiz yöntemleri STEM'de de kullanılmaktadır (Shanks, 2013). STEM sistemleri için kullanılacak olan numune oldukça ince olması gerekmektedir. STEM, diğer TEM sistemlerine göre ikincil ve saçılmış elektronlar, karakteristik X ışınları ve iletilen elektronların enerji kaybı dahil olmak üzere diğer sinyallerin kullanılmasını sağlaması açısından büyük avantajlara sahiptir (Tan, 2021).

Diğer bir TEM çeşidi olan EFTEM, enerji kaybı spektrumunun özelliklerini kullanarak görüntünün kontrastını iyileştirmek, renk sapmasının etkilerini azaltmak ve görüntüde kontrast efektleri oluşturmak için kullanılan görüntüleme tekniğidir. EFTEM ile nanometre çözünürlüğünde elemental ve kimyasal haritalar oluşturulabilir (Tan, 2021).

Qin ve ark. AgNO3 çözeltisinde camsı karbon elektrotlarına farklı morfolojide Ag nanopartiküllerini modifiye etmişlerdir. TEM, SEM ve XRD kullanarak Ag nanomalzemelerinin morfolojisi ve madde bileşimi karakterize edilmiştir. Ag ile modifiye edilmiş GC elektrotların hidrojen peroksit azalmasına karşı elektrokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Araştırmada sırasıyla 1, 5, 10 ve 20 mM AgNO<sub>3</sub> konsantrasyonlarında elde edilen Ag nanopartiküllerin TEM görüntüleri kaydedilmiştir. Araştırmada artan gümüş iyonu konsantrasyonu ile ilişkili olarak oluşan yüksek boyutlu kompleks dendritler elde edilmiştir (Qin et al., 2018).

Abhilash ve ark. hidrotermal yöntem ile Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomalzeme üreterek biyolojik dokular icin biyouyumluluk ve toksisite testleri gerceklestirmislerdir. Üretilen eskenar dörtgen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomalzemesinin kristallik boyutunu ve yapısını değerlendirmek için XRD ve HR-TEM kullanılmıştır. FTIR ile nanokompozitlerin zayıflatıcı dispersiyonlarının zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş bir materyalin nanometre boyutlarında çözünürlüğü belirlemek için ise AFM kullanılanılmıştır (Abhilash et al., 2019).

SEM bölümünde bahsedilen araştırmacıların yapmış olduklarını çalışmada 800°C'de ısıtılan Ce katkılı TiO<sub>2</sub> nanofiberlerin 50 nm boyutundaki TEM görüntüleri Şekil 14'te verilmiştir. Şekil 15'te ise 800°C'de ısıtılan Ce katkılı TiO<sub>2</sub> nanofiberlerin SAED görüntüleri verilmiştir (Topcu, 2016).



Şekil 14. Ce-TiO<sub>2</sub> nanofiberlerinin 50nm değerlerideki TEM görüntüleri (Topcu, 2016).



Şekil 15. Ce-TiO<sub>2</sub> nanofiberlerinin SAED görüntüleri (Topcu, 2016).

İlk olarak 1930'lu yıllarda Alman bilim adamları tarafından geliştirilen TEM cihazı (Knoll & Ruska, 1932) yıllar içerinde gelişerek yaygın olarak kullanılan bir teknik olmuştur. In-situ TEM, nanomalzemelerin kimyasal aktivitesini belirlemek, bazı bilimsel zorlukları karşılamak ve verimli üretim-yapı-özellik ilişkilerinin kurulmasını sağlamaktadır. In-situ TEM'de bazı bilimsel zorluklar vardır ve bunlar gelecekte incelenmesi gerekmektedir. Gelecekte geliştirilecek olan cihazlar ve yazılımlar ile bu zorluklar aşılacaktır (Taheri et al., 2016).

Yumuşak maddeler ve biyoloji alanında da kullanılmakta olan TEM sayesinde sinir dokuları, virüsler, hücreler, bakteriler ve biyoteknolojik incelemeler yapılmaktadır (Franken et al., 2020; Harris, 2000). Kriyo-transmisyon elektron mikroskobu (kriyo-TEM)'nun gelişim ile birlikte atomik ölçülerdeki protein ve protein komplekslerinin partikül analizleri gerçekleştirilmektedir (van Duinen et al., 2017). Kriyo-TEM, görüntü oluşumu ve kontrast oluşumu teorik bilgisinin uygulanması, elde edilen görüntü verilerinin daha iyi yorumlanmasına olanak sağlar (Franken et al., 2020). Yakın geçmişte kriyo-TEM için piyasaya sürülen doğrudan elektron detektörü ile küçük proteinlerin yapılarının çözülmesi sağlanmıştır. Yeni

nesil kameralar kriyo-TEM'lere entegre edilerek gelecekte çeşitli olasılıklar ortaya çıkacaktır (van Duinen et al., 2017).

## 3.1.1.3. SEM ve TEM Karşılaştırılması

SEM ve TEM cihazları, yüksek vakum altında çalışır ve odaklanmış elektron demeti kullanırlar. SEM mikroskopları malzeme yüzeylerini incelemek için kullanılırken, TEM mikroskopları da numunelerin içyapısını incelemek için kullanılmaktadır (Inkson, 2016). SEM görüntülerinde gözenek yapısının üç boyutlu izlenimini verir. SEM görüntüsünde karmaşık kontrast vardır ancak TEM görüntüsünde gözenekler arasında kontrast açıktır. SEM, farklı yükseklikteki yapıların ayrımını yapamazken TEM de malzemenin derinlik bilgisi ve kesitin kalınlığı net bir şekilde görülür (Ziel et al., 2008).

SEM	TEM	Referanslar
SEM, geri saçılmış ve ikincil elektronları algılar.	TEM, iletilen elektronları algılar.	(Mayeen et al., 2018)
3 boyutlu görüntü üretir.	2-3 boyutlu görüntü üretir.	(Mayeen et al., 2018)
Daha fazla yüzey bilgisi elde edilir.	Derinlik bilgisi elde edilir.	(Mayeen et al., 2018)
Numune hazırlama kolaydır.	Numune hazırlama zahmetlidir.	(Mayeen et al., 2018)
Yüksek toplama açıları kullanılır.	Yüksek toplama açıları kullanılmaz.	(Bogner et al., 2005)

**Tablo 2.** SEM ve TEM Karşılaştırılması.

# 3.1.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), herhangi bir katı yüzeyi yüksek çözünürlükte analiz etmek, morfoloji ve yüzey özellikleri hakkında bilgi sağlamak için kullanılan mikroskop tekniklerinden biridir (Holbrook et al.,

2015). Bu teknik, kullanım kolaylığı, hassasiyet ve çok yönlülük açısından diğer yüzey inceleme tekniklerinden daha avantajlıdır (Moreno Flores & Toca-Herrera, 2009). Atomik kuvvet mikroskobu, uç ve numune arasındaki kuvvet-mesafe ölçümüdür (Seo & Jhe, 2008). AFM küçük uçlu bir prob yardımıyla numune yüzeyini tarayarak yüzey topografisini kaydeder. Prob, yüzey özelliklerinin cözünürlüğünü sağlamak icin nanometre düzeyinde ince bir uca sahiptir. Probun hareketi, uç manivela kolunun üstündeki bir aynadan yansıyan bir lazer ışınıyla güçlendirilir (Parot et al., 2007; Shanks, 2013). Piezoelektrik tarayıcılar, probu iki boyutlu olarak yanlamasına tarar. Prob numune üzerinde tarandığında, uç ile numune yüzeyi arasındaki potansiyel enerji farkı, probun dikey olarak yer değiştirmesini sağlar. AFM bu uçnumune kuvvetini görüntüleme sinyali olarak kullanılır. Numune yüksekliğini avarlayarak uç üzerinde sabit bir kuvvet sağlamak için bir geri besleme döngüsü kullanılır. Numune yüzeyinin üç boyutlu görüntüsü oluşturulur (Holbrook et al. 2015). Şekil 16'da Atomik Kuvvet Mikroskopisinin basit bir şeması verilmiştir.



Şekil 16. Klasik Atomik Kuvvet Mikroskop Şeması.

AFM'de temaslı ve temassız olarak 2 yöntem bulunmaktadır. Temaslı yöntem, atomik ölçekte görüntü elde edilmek için kullanılmaktadır. Bu mod kullanıldığında yanal çözünürlüğü daha iyi bir şekilde görüntü elde etmeye yaramaktadır. Temaslı mod, düz ve sert yüzeyler için uygundur. Temassız yöntem ise, uç numune yüzeyinin çok yakınında bulunan arada titreşim oluşur. Bu yöntemde farklı titreşim modları bulunmaktadır. Yöntemin avantajları sayesinde birçok numune için kullanıma uygundur (Nanoteknoloji, 2018).

Cheng ve ark. sol-jel yöntemi ile ZnO nanopartikülat üretmişlerdir. Gaz algılama sistemi olarak kullanım için çalışmalarda bulunmuşlardır. AFM yöntemi ile ZnO nanopartikülatları karakterize edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre etanol, metanol ve propil alkol için gaz algılama sistemi için uygun olduğu anlaşılmıştır (Cheng et al., 2004).

Araştırmacı Bozdoğan, yüksek lisans tezinde, yarı kristal polimerlerle yapılan ince filmlerde kaplama sırasında uygulanan sıcaklığın filmin görüntüsünü, kalınlığını, yüzey morfolojisini, yüzey topoğrafisini ve kompozisyonu gibi özelliklerini değiştirmekte olduğu konusu üzerinde çalışma yapmıştır. Kullandığı yöntemle kristal özelliğe sahip polimerlerin kullanım alanının kısıtlanması azaltılmıştır. Şekil 17'de gösterilen AFM görüntüsü ile polimerin yüzey morfolojisi detaylı bir biçimde incelenmiştir (Bozdoğan, 2021).



Şekil 17. Polimer ince film AFM görüntüsü (Bozdoğan, 2021).

AFM'in avantajlı olmasına rağmen bazı sınırlamalar vardır. Bu sınırlamaları ortadan kaldırmak için iki veya daha fazla sistemin AFM'e dahil edilmesiyle oluşturulan hibrit AFM yapıları gelecek için umut vaat etmektedir (Moreno Flores & Toca-Herrera, 2009).

Son teknoloji AFM olarak yüksek hızlı AFM'ler bulunmaktadır. 21. Yüzyılın başlarında kullanıma geçen HS-AFM, biyofiziğin sınırlamalarının kırmak ve böylelikle yüksek uzaysal çözünürlükten hareket halindeki tek protein moleküllerini doğrudan görselleştirilmesi amacıyla geliştirilmiştir. Bu yöntem gelişerek daha hızlı ve hibrit yapılar olarak kullanılmaktadır ve daha da gelişerek farklı yapılara entegre edilerek kullanılabilir. Molekülleri dış altında görselleştirmek şuan mümkün değildir. Bunun için HS-AFM gelecekte yeni bir firsat sağlayacaktır (Ando, 2018).

## 3.1.3. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

Taramalı tünelleme mikroskobu, taramalı prob mikroskop ailesinin bir üyesidir. Taramalı tünelleme mikroskobu, incelenecek numunelerin yüzeylerini atomik ölçüde incelemek için kullanılmaktadır (Ghasempour & Narei, 2018; Lopez-gasso, 2018). STM'ler düşük ışın çapı, yüksek akım yoğunluklarının elde edilmesini sağlarken, düşük elektron enerjisi, yakınlık etkilerini en alt seviyeye indirmeye çaba gösterir. Ayrıca STM, küçük boyutu ve düşük maliyetli olması gibi birçok avantaja sahiptir. Düşük hızda çalışması bu yöntemin dezavantajıdır (Griffi & Kochanski, 1990). STM için temel bileşenleri sivri tarama ucu, dikey ve yanal harekete yön veren piezo tarayıcı, geri besleme ve tarama ünitesinden oluşur (Mayeen et al., 2018). Sivri uç, iletken veya yarı iletken olan numune tarayarak, tünelleme akımındaki değişiklikler kaydedilir ve bu daha sonra yüzeyin topografik görüntülerini oluşturmak için kullanılabilir (Ghasempour & Narei, 2018; Kumar Wickramasinghe, 1990). Şekil 18'de STM cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 18. Klasik STM modeli.

STM'lerde sabit akım ve sabit yükseklik olmak üzere 2 farklı çalışma modu bulunmaktadır. Sabit akım modunda yüzeyi ölçecek uygun voltaj ayarlanır ve tünelleme akımı ölçülecek kadar yüzeye yaklaştırılır. Uç ve yüzey arasındaki mesafe sabit akım her noktada sabit olacak şekilde uç aşağı-yukarı olarak yüzeri tarar. Bu modda uç ve yüzey arasındaki mesafe tarama boyunca aynı kalır. Sabit yükseklik modunda ise sivri uç sabit bir yükseklikte tüm yüzeyi tarayarak akımı ölçer (Hansma & Tersoff, 1987). Sabit yükseklik modunda sivri uç bazen yüzeye zarar vermektedir. Hem sabit yüksek modunun dezavantajından kurtulmak hem de daha iyi görüntü kalitesi için önce sabit akım ile yüzeyi taradıktan sonra tekrar sabit yükseklik modu ile yüzey taraması yapılmaktadır. Çalışma modlarının şematik gösterimi Şekil 19'da verilmektedir.



Şekil 19. Klasik STM'nin Çalışma Modu.

Jaramillo ve ark. hidrojen evrimi için molibden disülfid (MoS<sub>2</sub>) nanokatalizörleri aktif bölgelerini belirlemişlerdir. Farklı boyutlara sahip MoS<sub>2</sub> hazırlanarak STM ile incelenmiştir. Elektrokatalitik aktivite ölçümleri ile MoS<sub>2</sub> katalizörü üzerindeki kenar bölgelerin sayılarının arasında doğrusal olarak ilişkili olduğu sonucuna varmışlardır (Jaramillo et al., 2007).

1980'lerde üretilen STM'den sonra zamanla çeşitli entegre sistemler geliştirilmiştir. Bunlar; spin polarize-STM (SP-STM) radyo frekans-STM (RF-STM), elektrokimyasal-STM (EC-STM) ve foton-STM (P-STM) gibi sistemlerdir (Bergmann et al., 2003; Kemiktarak et al., 2007; Kunze-Liebhäuser, 2018; S. Wu, 1995).

Gelecekte STM'ler için tek uçlu problar yerine çeşitli özelliklere sahip (elektronik, optik, manyetik ve termal) olan entegre uçların kullanılması büyük bir avantaj olacaktır. STM'nin dezavantajı olan malzeme hakkında kimyasal veri sunmaması ve üç boyutlu bir numuneyi görüntüleyememesi özelliklerinin gelecekte geliştirilmesiyle birlikte nanometre ölçeğinde çözünürlüğe ulaşabilen yeni cihaz yöntemleri üretilebilecektir (AZoNano Editörleri, 2004).

### 3.2. X-Işını ile İlişkili Karakterizasyon Teknikleri

## 3.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. Malzemelerin yapıları, tane boyutları, aşamaları, kristallikleri, gerinim ve kristal kusurları gibi parametreler hakkında bilgi verir (Bunaciu et al., 2015). Ayrıca XRD, polimer nanokompozitlerin yapısının belirlenmesinde, proses kinetiği çalışmalarında oldukça fazla kullanılmaktadır. Nanomalzemelerin şekil yapılarının farklılaşması, XRD deseninin yansımasının yoğunluğu, şekli ve pozisyonunun izlenmesiyle incelenebilmektedir (Turhan Balıkesir, 2010).



#### Şekil 20. Genel XRD çalışma prensibi.

Şekil 20'de XRD cihazının çalışma şekli ve X-ışını kırınımları gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi sırasıyla X-ışınları katot ışın tüpünde üretilir, monokromatik radyasyon üretmek için filtrelenir, yoğunlaştırılır ve örneğe doğru yönlendirilir. X ışınları kırılır ve kırılan ışınlar tespit edilip işlenir ve sayılır (Bunaciu et al., 2015).

XRD çeşitlerinden toz x-ışını kırınımı (P-XRD), mikro yapısal davranışları ayrıntılı olarak ölçüm yapan ve hem başlangıç hem de son ürünleri aynı anda karakterize edebilen avantajlı bir karakterizasyon aracıdır. Doğru parametreleri ve d aralıkları P-XRD ile bulunabilmesine rağmen, diğer XRD çeşitlerinden tek kristal yöntemler çok tercih edilir. Bunun nedeni, düzlemlerden gelen yansımaların daha kesin ve ayrı ayrı olarak kaydedilebilmesidir. Ek olarak kristalin belirli yönlerde hizalanabilmesi, kristalin simetrisinin basit bir şekilde anlaşılması ve daha az malzeme miktarının analiz edilebilmesi sayılabilir. Fakat polimer nanokompozitlerin karakterizasyonu için de en çok aranan uygun teknik P-XRD'dir (Alderton, 2021; Rajeswari et al., 2019).

XRD birçok çalışmada kullanılan karakterizasyon tekniklerindendir. Örneğin yapılan bir çalışmada, Himalaya siyah kaya tuzunu X-ışını kırınımı (XRD) kullanarak içerik ve jeomineral bileşimi belirlenmeye çalışılmıştır.

Chander ve ark. bir çalışmada NaAgCl ve MnSeTe ile birlikte kaya tuzu numunesinde NaCl halojenür varlığını ortaya çıkarmışlardır. Diğer çalışmalarla benzer özellik gösterdiği anlaşılıp himalaya siyah kaya tuzlarında bulunan elementlerdeki en büyük farkın NaCl halojenür ve Mn varlığı olduğu açığa çıkartılmıştır (Chander et al., 2020).

Şekil 21'de gösterilen XRD grafiği SEM bölümünde bahsedilen araştırmacıların yapmış olduğu çalışmaya ait grafiktir. Şekil alev sprey piroliz yöntemiyle üretilen ve Ce-TiO<sub>2</sub> ve saf TiO<sub>2</sub>'nin anataz ve rutil zirvelerini gösteren bir grafiktir (Topcu, 2016).



Şekil 21. Alev sprey piroliz yöntemiyle üretilen Ce-TiO<sub>2</sub> ve saf TiO<sub>2</sub> XRD grafiği(A:anataz, R:rutil, C: CeO<sub>2</sub>) (Topcu, 2016).

Son yıllarda yaygın olan senkrotron tesisleri, XRD ölçümleri için Xışınları kaynağı olarak kullanılmaktadır. Senkrotron radyasyonu, dairesel bir depolama halkasında ışık hızına yakın hızlanan elektronlar tarafından yayılır ve ortaya çıkan X-ışınları, laboratuvarda kullanılan X-ışını tüplerinden milyon kat daha yoğundur (Alderton, 2021). Senkrotron bölümümüzde daha ayrıntılı şekilde bahsedilecektir.

Sonuç olarak XRD, 100 yılı aşkın süre öncesinde piyasaya sürülmüştür ve uzun bir yol kat etmiştir. Günümüzde XRD cihazıyla yüksek ve düşük sıcaklıklarda ölçüm yapmak mümkündür. Böylece kristal parametrelerinin sıcaklıkla değişimleri izlenmektedir. XRD ekipmanı artık daha küçük tezgah üstü modeller ve taşınabilir ekipman dahil olmak üzere çeşitli kullanımı kolay formlarda mevcuttur. Hatta Mars'a indirilen XRD cihazı (CheMin), Mars topraklarının analizini gerçekleştirmektedir ve toprağın yapısında feldispat, piroksen ve olivin gibi çeşitli minerallerin varlığına ulaşmıştır (Alderton, 2021). Gelecekte ilaç üretiminde de XRD'nin başarılı olacağı düşünülmektedir. Koordinatların gerçekçi yorumlamasına izin vermesi ve hipotezlerin test edilmesini destekleyecek özel araçlar geliştirilmesi gelecekteki uygulamalar arasında görülmektedir (Zheng et al., 2014).

#### 3.2.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), malzemelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi veren gelişmiş bir tekniktir. Bu teknik de vakum altında analiz gerçekleştirir ve numuneye X-ışınları gönderilerek uyarır, elektron koparır. Maddenin analizi ile ortaya çıkan sonuçlar, saçılan elektronlarla X-ışınındaki fotonlar arasındaki enerji farkı ile bulunur (Şavk, 2019). Yani XPS; fotoelektrik etkiye, yeterince yüksek enerjiye sahip ışığa maruz kalan yüzeylerden elektron emisyonuna dayanır (Grzegorz Greczynski & Hultman, 2020).

XPS, iki bilgiyi edinmek için uygulanır: İlk bilgi, foton uyarımlı çekirdek elektronunun enerjisi, karşılık gelen atomun kimyasal durumuna göre değişmektedir. Yüzey bölgesindeki atomların kimyasal durum bilgilerini çıkarmak için yaygın olarak kullanılır; İkincisi, tepe yoğunluğu, atomik bileşimi belirlemek için kullanılan yüzey bölgesindeki karşılık gelen atomların konsantrasyonu hakkında bilgi sağlar (Tougaard, 2021). Şekil 22'de örnek bir XPS spektrumu gösterilmektedir.



Şekil 22. Doğal oksit tabakalı CrAlN ince film örneğinden kaydedilen XPS spektrumu (G. Greczynski & Hultman, 2020).



Şekil 23. Klasik XPS'in şematik gösterimi.

Şekil 23'de yarı küre analizörlü tipik bir laboratuvar tabanlı XPS cihazının şematik gösterimi verilmiştir. X-ışınları, su soğutmalı bir anodun elektron bombardımanı kullanılarak oluşturulur. Anot çeşitli X-ışını enerjileri yayar, ancak X-ışını flüoresanı nedeniyle zirveye ulaşır. Monokromatör, bu zirvelerden birinin konumunda dar bir X-ışını enerjisi aralığı seçmeye ve X-ışınlarını numuneye yeniden odaklamaya yarar. Numuneden çıkan elektronlar mercekten geçer ve mercek, elektronların kinetik enerjisini değiştirip ve onları analizörün girişine odaklar. Giren elektronlar, analizörden çıkış yarığına geçerek dedektöre çarpar. Şekil 20'de noktalı çizgilerle gösterilen bazı açısal sapmalar çıkış açıklığından geçecektir (Shard, 2019).

Iatsunskyi ve ark. (Iatsunkyi et al., 2020), Pd/TiO<sub>2</sub>/Si nanopilleri, metal destekli kimyasal aşındırma ve atomik tabaka biriktirme kombinasyonu ile sentezlemişlerdir ve Auger Elektron Spektroskopisi, X-Işını Fotoelektron Spektrometresi, ikincil iyon kütle spektrometrisi ile karekterizasyonu yapılmıştır. Şekil 24'te araştırılan numunelerin XPS şematik gösterimi verilmiştir. Şekle göre, SiNP örneğinde silikon ve oksijen sinyalleri gözükürken, Si yüzeyinde yüksek oranda karbon kirlenmesinin mevcut olduğu ve aynı zamanda az miktarda klor kirliliği de görülmektedir. TiO<sub>2</sub>/SiNP örneğinde, Ti, O ve C sinyalleri gözüküp, Si' den sinyal gelmemiştir. N ve Cl atomlarının cihaz duyarlılığının sınırında küçük tepkimeleri mevcuttur. Pd/TiO<sub>2</sub>/SiNP sinyallerinde, Pd'nin TiO<sub>2</sub>/SiNP yüzeyinde biriktiği görülmektedir ve Ti, Pd, O ve C sinyalleri vardır. Si'den gelen sinyal, bu örneğin araştırmasından görülebilir.



Şekil 24. Analiz edilen numunelerin XPS spektrumları (Iatsunkyi et al., 2020).

XPS cihazı gelişen yazılımlarla birlikte örnek morfolojiler için fotoelektron tepe yoğunlukları simüle edilmiş, üç boyutlu yüzey nanoyapılarını modelleyip açı çözümlemeli XPS spektrumlarını ölçerek ve enerji kaybı yapısını hesaplayarak analiz yapılmış ve spektrumlarının kantitatif yorumlamalarını kolaylaştırıp rutin analizde kantitasyonun doğruluğu artırılmıştır (Engelhard et al., 2016). Gelecekte XPS cihazı bazı mikroskopi kombinasyonları, yeni nesil dedektörler ve yeni nesil ortam basınç sistemleri aracılığıyla belirli bir nano ölçekli numunenin özelliklerinin üç boyutlu ölçülebileceği öngörülmektedir (Fadley, 2010).

## 3.2.3. X-Işını Kırınım Topografisi (XRT)

Kullanılan kristallerin fiziksel özellikleri, yapısal özellikleriyle doğrudan bağlı olduğundan, malzeme kusurlarını incelemeyi mümkün kılan X ışını kırınım teknikleri vazgeçilmezdir. Bu teknikler arasında X ışını kırınım topografisi de yer almaktadır (Lider, 2021). X ışını kırınım topografisi (XRT), senkrotron radyasyon kaynaklarının ortaya çıkması ile malzeme karakterizasyonunda kullanılmaya başlamıştır (Stojanoff et al., 1996)(Shulpina & Suvorov, 2010).

İlk keşfedilmesi aslında X ışınlarının kırınımına dayanmaktadır. Yapılan ilk araştırmalarda, gelişen yarı iletken tek kristaller XRT'nin yaygınlaşmasını sağlamıştır. Eş zamanlı XRT'nin mikroelektroniğin temel maddesi silikona olmuştur. 1970'lerden itibaren ise daha iyi konstrat ve yüksek uzaysal çözünürlük elde etmeye çalışıldı ayrıca senkrotron x-ışını kaynaklarının ortaya çıkmasından yararlanıldı (Shul'pina & Prokhorov, 2012).

1990lı yıllarda çift ve üçlü kristaller yaygınlaşmıştır. Bunun sebebi ise senkrotron teknolojisinin kullanılmasıydı. Çok kristalli teknikler arasında, yalancı düzlemsel dalga topografi yöntemi de özel bir öneme sahiptir. Bu yöntem, kristallerdeki yerel mikro gerilimleri incelemek için en hassas yöntemlerden biridir. Tek kristalli XRT de kırınım görüntüsünü analiz etmek zor olduğundan çok kristallilerin çıkarılma ihtiyacı çıkmıştır (Suvorov, 2018).

XRT tekniği, kristaller tarafından kırılan iki nokta arasından geçen X ışınlarının yönlerinin veya yoğunluklarının değişimleriyle alakalıdır (Bonse et al., 1966). X-ışını kırınım topografisi (XRT), tek kristalli malzemelerdeki yapısal kusurlar hakkında bilgi veren bir X-ışını kırınım yöntemlerinden biridir. Bu teknik ile numunenin dış yüzeyi hakkında bilgi sağlanamaz ancak düzlemler arası mesafelerdeki ve bu düzlemlerin dönüşlerindeki yerel değişiklikler olduğunu gösterir (Izumi et al., 1996)(Lider, 2021)(Suvorov, 2018).

XRT, optik mikroskoba göre opak kristallerin yapısal kusurlarını inceleme olasılığı, yüksek hassasiyet sağlaması gibi avantajlara sahiptir. Çözünürlük olarak TEM cihazından daha düşüktür. Ancak kristal görüntüleme için araştırma ve kontrol yöntemi olarak son derece kullanışlı bir yöntemdir. 1 ila 10 mm kalınlığındaki kristallerin yapısını incelemek için kullanılmaktadır (Lider, 2021).

X ışını topografisinde, tek kristalli bir numuneye belirli bir Bragg açısında X ışını gelir ve kırınan ışın, yüksek çözünürlüklü bir X ışını filmine veya iki boyutlu bir detektöre yansıtılır. Böylece, elde edilen iki boyutlu kırınım noktası bir X-ışını topogramıdır ve numunenin kusuru tarafından saçılan X-ışınlarının gücüne bağlı olarak kırınım yoğunluğundaki değişimi yansıtır. Kırınım, kusur bölgelerden etkilenir, bu da yoğunluk farklılıklarına neden olur. Bu farklılık, bir kusur tarafından üretilen kristal kafesin deformasyonunun özelliğine bağlı olan kontrast oluşturur. Kırınım kontrastının oluşum mekanizmasının karmaşıklığına rağmen, topogramlar oldukça görsel, niteliksel ve niceliksel özellikler hakkında çeşitli bilgiler vermektedir (Lider, 2021).

X-ışını topografisi, X-ışını kırınımının iki geometrik modeline dayanır. Bunlar; yansıma şeması ve iletim şemasıdır. Yansıma şeması Bragg yasasına; iletim şeması ise Laue yasasına dayanmaktadır. Bragg yasasında gelen ve yansıyan ışınlar kristalin bir tarafındadır fakat Laue yasasında ise kristalin her iki tarafındadır (Lider, 2021).

Son yıllarda, malzemelerin yapısını tahribatsız test etmek için etkili bir yöntem olmuştur ve malzeme biliminde, kristalografi ve elektronikte bilimsel araştırmalar için önemli bir araç haline gelmiştir (Lider, 2021)(Shul'pina & Prokhorov, 2012)(Suvorov, 2018).