ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Nur KICIR

NANOYAPILI ZnO FİLMLERİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ, Mn VE Al KATKILAMA VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2017

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOYAPILI ZnO FİLMLERİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ, Mn VE Al KATKILAMA VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Nur KICIR

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez / /2017 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

…….	……..……	……
Prof. Dr. Tunç TÜKEN	Prof. Dr. İlyas DEHRİ	Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE
……..	……	
Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ	Yrd. Doç. Dr. Güneş KİBAR	
ÜYE	ÜYE	

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı ve Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir. Proje No: FEF2014D4

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir

ÖZ

DOKTORA TEZİ

NANOYAPILI ZnO FİLMLERİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ, Mn VE Al KATKILAMA VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Nur KICIR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Tunç TÜKEN
Yıl: 2017, Sayfa: 175
Jüri : Prof. Dr. Tunç TÜKEN
: Prof. Dr. İlyas DEHRİ
: Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE
: Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ
: Yrd. Doç. Dr. Güneş KİBAR

Bu çalışmada, elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle morfolojik ve yapısal özellikler kontrollü bir şekilde değiştirilerek, çubuk, levha ve çiçek morfolojilerde nanoyapılı ZnO filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, çeşitli destek elektrolitlerin (KCl, CH_3COONH_4 ve CH_3COONa) morfoloji üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Morfolojiyi çubuk yapıdan levha ve çiçek yapıya dönüştüren mekanizma FE-SEM ve XRD analizleri yardımıyla aydınlatılmaya çalışılmış ve detaylı bir şekilde açıklanmıştır. ZnO nanoyapılı malzemelerin yasak enerji aralıkları, elektronik ve yüzey özellikleri sırasıyla UV-vis analizi, Mott-Schottky ve temas açısı ölçümleri yardımıyla belirlenmiştir. Elde edilen ZnO nanoyapılardan, yüksek katalitik aktivite sergileyen morfolojinin nanolevha olduğu, bu morfolojinin gün ışığını etkili şekilde toplama ve dağıtma avantajı sunabildiği belirlenmiştir.

Ayrıca, daha yüksek etkinlik gösteren nanolevha yapılı ZnO filmlerin katalitik özelliklerini arttırabilmek için, bu yapıların üretimi sırasında sentez çözeltisi içerisine farklı derişimlerde Mn ve Al katkılar ilave edilmiştir. İlave edilen katkıların ZnO nanoyapıların morfolojik, kristalografik, optik, elektronik ve yüzey özellikleri ile bant yapısı üzerine etkileri detaylı olarak araştırılmıştır. Mn ve Al katkılama ile ZnO nanoyapıların enerji bant aralıklarının (E_g) 2.60 eV' a kadar düştüğü, elektronik ve kristalografik özelliklerinin iyileştirildiği belirlenmiştir. Bu özellikler, etanolün fotokatalitik parçalanması sırasında elektrotların etkinliği ile ilişkilendirilerek aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sırasıyla, Al ve Mn katkılı ZnO nanoyapıların, katkısız ZnO nanoyapılara oranla çok daha yüksek fotokatalitik etkinlik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanoyapılı ZnO Filmler, Mn ve Al Katkılama, Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi, Fotokatalitik Aktivite, Yenilenebilir Enerji.

ABSTRACT

PhD. THESIS

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED ZnO FILMS, Mn AND Al DOPED AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES

Nur KICIR

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Tunç TÜKEN
Year: 2017, Pages: 175
Jury : Prof. Dr. Tunç TÜKEN
: Prof. Dr. İlyas DEHRİ
: Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE
: Assoc. Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ
: Asst. Prof. Dr. Güneş KİBAR

In this study, uniformity and reproducibility of well-defined nanostructured ZnO films were studied in different morphologies (rod, plate, flowers), by changing the critical parameters of electrochemical deposition method. For this purpose, the effect of various supporting electrolytes (KCl, CH_3COONH_4 ve CH_3COONa) has been investigated. It was also studied and explained in detail, the mechanism of shifting the morphology from rod to plate to flower like structure of ZnO with the help of FE-SEM and XRD analyzes. The energy band gap (E_g) values, electronic and surface properties were determined by UV-Vis analysis, Mott-Schottky and contact angle measurements, respectively. It was found that the ZnO nanoplate morphology exhibiting high catalytic activity which can offer the advantage of effectively collecting and distributing sunlight (Light Harvesting Assembly).

Also, in order to increase the catalytic properties of nanoplate structured ZnO films, Mn and Al were added in the synthesis solution, at different concentrations during the electrodeposition. The effects of dopants on the morphological, crystallographic, optical, electronic properties and band structure of ZnO nanostructures were investigated in detail. It has been determined that the band gap (E_g) of ZnO nanostructures are decreased to 2.60 eV and their electronic and crystallographic properties are improved by doping Mn and Al. These properties have been tried to be elucidated by associating with the activity of the electrodes during the photocatalytic degradation of ethanol. The Al and Mn-doped ZnO nanostructures exhibit much higher catalytic activity than the pure ZnO nanostructures, respectively.

Keywords: Nanostructured ZnO Films, Mn and Al Doped, Electrochemical Deposition Method, Photocatalytic Activity, Renewable Energy.

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

İnce filmlere dayalı yarıiletken fotokataliz teknolojisi, yenilenebilir enerji kaynakları ve çevresel iyileştirme konularında potansiyel olarak umut verici bir yaklaşım olarak görülmektedir. Fotoelektrokimyasal sistemler yardımıyla suyun ayrıştırılması ile hidrojen üretiminde kullanılmak üzere çeşitli yarı iletken malzemelerin katalitik aktiviteleri üzerine yoğun araştırmalar mevcuttur. Fotoelektrokimyasal yöntemlerin, bir yarıiletkenin Güneş ışığına maruz bırakılmasıyla üretilen hidroksil radikallerinin ($OH^{\bullet}$) yüksek oksidatif gücü yardımıyla, biyokütlenin parçalanması veya organik kirleticilerin CO_2 ve minerallere indirgenmesi gibi önemli uygulamalar için geliştirilebileceği teorik olarak ispatlanmıştır. Toplam verimlilik ve maliyet açısından katalitik etkinliğin arttırılması önemli olmakla birlikte, geliştirilen malzemelerin dayanımı da son derece önemlidir. Özellikle fotokorozyon dayanımları yüksek olması nedeniyle kullanılan geniş bant aralığına sahip metal oksit yarıiletkenlerin aktivitesi sadece Güneş ışığının belirli dalga boyu (daha çok UV) ile sınırlı kalmaktadır. Ayrıca, fotokatalizör olarak kullanılan mevcut yarıiletken malzemeler genellikle ya Güneş ışığını etkin şekilde toplayıp dağıtabilme ya da fotoüretilmiş yük taşıyıcılarının (e^-/h^+ çifti) etkin şekilde birbirinden ayırılması açısından sınırlı başarıya sahiptir. Son yıllarda, yeni, nanoyapılı fotokatalizörlerin geliştirilmesi ve çevresel konularda artan bilinçle birlikte, biyokütlenin parçalanması/organik kirleticilerin fotokatalitik giderilmesi ile hidrojen eldesi konuları üzerine ilgi artmıştır. Bu yolla hem biyokütlenin/organik atıkların değerlendirilmesi hem de fotokatalitik bir yöntem ile hidrojen eldesi mümkün olmaktadır.

Yarıiletken malzeme üzerine ışık düşürüldüğünde, elektron/hol çiftinin oluşmasını takip eden süreçlerde, yarıiletken içinde rekombinasyon oranı, yük transfer hızı, malzemenin nanoyapısı tarafından belirlenir. Bu amaçla kullanılan yarıiletken nanoyapılı materyallerin performansı; sentez tekniği, yarıiletkeninin morfolojik ve kristalografik özellikleri, bant yapısı ve bunlara bağlı ortaya çıkan

optik, elektronik ve yüzey özelliklerine bağlıdır. Elektrokimyasal çöktürme yöntemi, istenilen katalitik özelliklere sahip nanoyapıda malzeme elde edilebilmesinde önemli rol oynamaktadır. Nanoyapılandırılmış ZnO filmler, elektron transferi açısından rastgele parçacıklardan oluşan filmlere kıyasla çok daha avantajlıdır. Bununla birlikte, nanoyapılı ZnO filmlere yapılacak katkılar, çinko oksit' in elektronik ve katalitik özelliklerini değiştirmektedir. ZnO' in kristal örgüsü içerisine farklı iyonların katkılanmasıyla, çinko oksit' in istenilen özellikleri (katalitik, optik, elektronik, manyetik, vb.) iyileştirilebilmektedir. Bu amaçla, nanoyapılı ZnO filmlerin morfolojik, kristalografik ve yapısal özelliklerini, bant yapılarını denetimli bir şekilde, olası en yüksek fotokatalitik verimliliği sağlayacak koşullara yaklaştırmayı hedefleyen çalışmalara ihtiyaç vardır.

Bu nedenle, bu çalışmada, elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile morfolojik ve kristalografik özellikler denetimli şekilde değiştirilerek, ITO kaplı cam elektrot üzerinde, arzulanan hizalama, düzen, homojen dağılım ve tekrarlanabilirlik ile iyi tanımlanmış, katalitik etkinliği yüksek, farklı morfolojilere sahip (çubuk, levha, çiçek) nanoyapılı ZnO filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, çeşitli destek elektrolitlerin (KCl, CH_3COONH_4 ve CH_3COONa) morfoloji üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Morfolojiyi çubuk yapıdan levha yapıya ve çiçek yapıya dönüştüren mekanizma detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Ayrıca, son derece düzenli, yüksek tekrarlanabilirlik ile iyi tanımlanmış, yüzeye dikey olarak hizalı ZnO nanolevha yapılar elde edilmesinin, Zn^{2+} ve NO_3^- kaynağı olarak kullanılan çinko nitrat [$Zn(NO_3)_2$] çözeltisi ile kapatma etkisi (capping effect) gösteren Cl^- iyonu arasındaki optimizasyonun sağlanmasıyla mümkün olduğu ortaya konmuştur. Farklı morfolojilerde elde edilen ZnO nanoyapıların katalitik aktiviteleri, etanolün fotokatalitik parçalanmasına karşı incelenmiş ve biyokütlenin anodik oksidasyonu ve hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, elde edilen ZnO nanoyapılardan, yüksek katalitik aktivite sergileyen morfolojinin ZnO nanolevha olduğu belirlenmiş; bu morfolojinin, Güneş ışığını etkili şekilde toplama ve dağıtma avantajı sunabildiği gösterilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde, hazırlanan nanolevha yapılı ZnO filmlerin fotokatalitik özelliklerinden daha iyi yararlanabilmek ve bu nanoyapıların UV dalgaboylarındaki ışık emilimini Güneş Spektrumun görünür bölgesine genişletmek amacıyla, Mn ve Al katkılama ile ZnO nanoyapıların geliştirilmesine odaklanılmıştır. Bu nedenle, bu morfolojideki ZnO filmlerin hazırlanması sırasında, çözelti ortamına farklı derişimlerde Mn^{2+} ve Al^{3+} katkılar ilave edilmiştir. İlave edilen katkıların elde edilen nanoyapıların morfolojik, krsitalografik, optik, elektronik ve yüzey özellikleri üzerine etkileri detaylı olarak araştırılmıştır. Bu özellikler, etanolün anodik oksidasyonu ile fotokatalitik parçalanması sırasında elektrotların etkinliği ile ilişkilendirilerek aydınlatılmaya çalışılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bana bu konuda çalışma imkânı sunan, bunun için gerekli tüm olanakları ve çok daha fazlasını sağlayan; desteğini, yardımını, sabır ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen; ister akademik eğitimim ister kişisel gelişimim olsun her zaman bana yol gösterip rehber olan, bilgi ve deneyimleri ile yolumu aydınlatan; gerek pozitif bakışı ve kişiliği, gerek akademisyen yönü ile her konuda kendisini örnek aldığım çok değerli danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Tunç TÜKEN' e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her konuda değerli fikir ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım, Sayın Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE ve Sayın Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ' e,

Lisans eğitimim boyunca kendisinden aldığım derslerde bulunduğu katkılardan ve manevi desteklerinden dolayı, Sayın Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI ve Sayın Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER' e,

Tez çalışmam süresince manevi desteklerini bir an olsun benden esirgemeyen değerli hocalarım, Sayın Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL ve Sayın Prof. Dr. Halil ÇAKAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasındaki dayanışma ve yardımlarından dolayı arkadaşlarım Gökmen SIĞIRCIK, Fatih TEZCAN, Eylül Büşra HEREYTANİ ve Gurbet YERLİKAYA' ya teşekkür ederim.

Bu Doktora Tez Çalışması, "**TÜBİTAK-BİDEB 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı**" kapsamında desteklenmiştir. Sağlamış olduğu Doktora Burs Desteği için "**TÜBİTAK-BİDEB 2211 Yurt İçi Doktora Burs Programı**" na en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Ayrıca, bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından **FEF2014D4** numaralı BAP Doktora Tez Projesi ile desteklenmiştir. Çalışmaya maddi destek sağlayan **Çukurova Üniversitesi BAP** birimine teşekkür ederim.

Son olarak,

Hayatımın her aşamasında bana her zaman inanan, yardımlarını ve manevi desteklerini bir an olsun benden esirgemeyen en değerli varlıklarım, canım annem Öznur ORAL, ablam Fehime Açelya KICIR ve kardeşim Ofelya Güldeniz KICIR' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR VII
İÇİNDEKİLER IX
ÇİZELGELER DİZİNİ XIII
ŞEKİLLER DİZİNİ XV
SİMGELER VE KISALTMALAR XXI
1. GİRİŞ 1
1.1. Fotoelektrokimya ve Fotoelektrokimyasal (PEC) Hücreler 3
1.2. Yarıiletken Fotoelektrotlar ve Çalışma Prensipleri 10
1.3. Yarıiletken/Çözelti Arayüzeyi 14
1.4. Yarıiletken/Çözelti Arayüzeyinde Yük Birikimi (Serbest Yük Tabakası) ve Bant Bükülmesi 18
1.5. Uygulanan Potansiyelin Değiştirilmesiyle Bant Bükülmesinde Meydana Gelen Değişiklikler ve Flatbant Potansiyeli 23
1.6. Yarıiletkenlerde Katkılama: Bant yapısındaki Değişim ve Kusur Kimyası 27
1.7. Fotokataliz Teknolojisi ile Biyokütlenin/Organik Atıkların Parçalanması ve Hidrojen Eldesi 34
1.8. Fotokatalitik Hücrelerde Kullanılan Fotoaktif Yarıiletken Metal Oksit Fotokatalizörler 36
1.9. Bir Yarıiletken Fotokatalizörün Görünür Işık İçin Aktifleştirilmesi: Bant Aralığı Mühendisliği 40
1.10. Elektrokimyasal Yöntem ile Hazırlanan Nanayapılı ZnO Yarıiletken Filmler 41
1.11. Çalışmanın Amacı 46
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 49

2.1. Fotokatalitik Aktivite ile İlgili Çalışmalar 49
2.2. ZnO nanoyapıların Sentezi ve Kontrollü Morfolojik Gelişi İle İlgili Çalışmalar 53
2.3. ZnO Nanoyapılara Mn/Al Katkılamalar İle İlgili Çalışmalar 60
3. MATERYAL VE METOD 63
3.1. Materyal 63
3.2. Metod 65
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 69
4.1. Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi ile Farklı Morfolojilerde Nanoyapılı ZnO Filmlerin Hazırlanması 69
4.1.1. Çözelti Seçimi ve Çöktürme Potansiyelinin Belirlenmesi 69
4.1.2. ZnO Filmlerin Sentezi 77
4.1.3. ZnO Filmlerin Karakterizasyonu 79
4.1.3.1. FE-SEM Analizleri 79
4.1.3.2. XRD Analizleri 89
4.1.3.3. Bant Aralıklarının (Eg) Belirlenmesi 95
4.1.3.4. Mott-Schottky Analizleri 96
4.1.3.5. Hall Etkisi Ölçümleri 100
4.1.3.6. Temas Açısı Ölçümleri 102
4.1.4. Nanoyapılı ZnO Filmlerin Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları 105
4.2. Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi ile Mn-Katkılı ZnO Nanoyapıların Hazırlanması 112
4.2.1. Mn-Katkılı ZnO Filmlerin Sentezi 112
4.2.2. Mn-Katkılı ZnO Nanoyapıların Karakterizasyonu 117
4.2.2.1. FE-SEM Analizleri 117
4.2.2.2. AAS, EDX ve Elementel Haritalama Çalışmaları 121
4.2.2.3. XRD Analizleri 124
4.2.2.4. Bant Aralıklarının (Eg) Belirlenmesi 127
4.2.2.5. Mott-Schottky Analizleri 129

4.2.2.6. Temas Açısı Ölçümleri 131
4.2.3. Mn-Katkılı ZnO Nanoyapıların Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları 132
4.3. Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi ile Al-Katkılı ZnO Nanoyapıların Hazırlanması 135
4.3.1. Al-Katkılı ZnO Filmlerin Sentezi 135
4.3.2. Al-Katkılı ZnO Nanoyapıların Karakterizasyonu 138
4.3.2.1. FE-SEM Analizleri 138
4.3.2.2. EDX ve Elementel Haritalama Çalışmaları 141
4.3.2.3. XRD Analizleri 143
4.3.2.4. Bant Aralıklarının (Eg) Belirlenmesi 146
4.3.2.5. Mott-Schottky Analizleri 148
4.3.2.6. Temas Açısı Ölçümleri 150
4.3.3. Al-Katkılı ZnO Nanoyapıların Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları 151
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 155
KAYNAKLAR 163
ÖZGEÇMİŞ 175

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 4.1. ZnO filmlerin XRD analizlerinden hesaplanan kristalografik ve yapısal parametreler 94
Çizelge 4.2. ZnO filmlerin Mott-Schottky eğrilerinden elde edilen değerler 99
Çizelge 4.3. ZnO filmlerin Hall Etkisi ölçüm sonuçları 101
Çizelge 4.4. Mn-katkılı ZnO filmlerin diyagonal eksen uzunlukları.. 119
Çizelge 4.5. Mn-katkılı ZnO filmlerin AAS sonuçları 121
Çizelge 4.6. Mn-katkılı ZnO filmlerin EDX ölçüm sonuçları 123
Çizelge 4.7. Mn-katkılı ZnO filmlerin XRD analizlerinden hesaplanan kristalografik ve yapısal parametreler 126
Çizelge 4.8. Mn-katkılı ZnO filmlerin hesaplanan enerji bant aralığı değerleri (Eg).. 128
Çizelge 4.9. Mn-katkılı ZnO filmlerin Mott-Schottky eğrilerinden elde edilen değerler 130
Çizelge 4.10. Al-katkılı ZnO filmlerin diyagonal eksen uzunlukları 139
Çizelge 4.11. Al-katkılı ZnO filmlerin EDX ölçüm sonuçları 142
Çizelge 4.12. Al-katkılı ZnO filmlerin XRD analizlerinden hesaplanan kristalografik ve yapısal parametreler 145
Çizelge 4.13. Al-katkılı ZnO filmlerin hesaplanan enerji bant aralığı değerleri (Eg) 147
Çizelge 4.14. Al-katkılı ZnO filmlerin Mott-Schottky eğrilerinden elde edilen değerler 149

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Fotoelektrokimyasal (PEC) sistemlerin uygulama alanları 2

Şekil 1.2. Farklı fotoelektrokimyasal (PEC) hücre tipleri; a) Fotovoltaik hücre, b) Fotoelektroliz hücresi, $\Delta G^o > 0$, c) Fotokatalitik hücre, $\Delta G^o < 0$ 6

Şekil 1.3. Suyun fotoelektrolizinde kullanılan fotoelektrokimyasal bir hücrenin yapısı ve karşılık gelen enerji diyagramı 7

Şekil 1.4. Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı 11

Şekil 1.5. Bir yarıiletkende a) fotouyarım ile yük taşıyıcılarının (e^-/h^+) oluşumu, b) ışığın absorpsiyonu ile yarıiletkende meydana gelen önemli olayların şematik gösterimi 12

Şekil 1.6. a) Metal/çözelti, b) Yarıiletken/çözelti arayüzeyi 14

Şekil 1.7. a) Metal/çözelti arayüzeyi b) Arayüzeydeki potansiyel düşme ve kapasitanslar 15

Şekil 1.8. a) Yarıiletken/Çözelti arayüzeyi, b) Yarıiletken/elektrolit arayüzeyi için basitleştirilmiş eşdeğer devre modeli. 17

Şekil 1.9. n-tipi bir yarıiletken için (a) çözeltiye daldırmadan önce, (b) çözeltiye daldırdıktan sonra enerji bant diyagramı, bant bükülmesi ve serbest yük tabakasının (SCL) oluşumu 19

Şekil 1.10. a) Fotokatotta ve b) Fotoanotta gerçekleşen bant bükülmesi ve fotoakım üretimi 20

Şekil 1.11. Yarıiletken/çözelti arayüzeyindeki potansiyel değişim 23

Şekil 1.12. Bantlarda meydana gelen değişiklikler: a) Flatbant durumu; n-tipi yarıiletken için b) zenginleşme tabakası, c) tükenme tabakası; p-tipi yarıiletken için d) zenginleşme tabakası, e) tükenme tabakası 25

Şekil 1.13. n-tipi bir yarıiletken fotoanotta tükenme tabakasının oluşumuyla beraber absorpsiyon ve rekombinasyon bölgeleri 26

Şekil 1.14. a) n-tipi, b) p-tipi katkılanmış yarıiletkenlerde enerji düzeylerinin şematik gösterimi 27
Şekil 1.15. Bir yarıiletken içinde çeşitli katkıların enerji düzeyleri 29
Şekil 1.16. İyonik katılarda nokta kusurları için Kröger-Vink gösteriminin temel unsurlarını özetleyen diyagram 30
Şekil 1.17. a) Çeşitli alıcı (A) ve verici (D) seviyelerini gösteren varsayımsal bir metal oksit için enerji diyagramı, b) Optik olarak aktif derin alıcı seviyelerine sahip n-tipi metal oksit için uyarılmadan sonra, hollerin komşu alıcı seviyeler üzerinden arayüzeye atlaması 33
Şekil 1.18. Çeşitli yarıiletkenler için bant aralığı pozisyonları..... 37
Şekil 1.19. Fotoaktif nanoyapılı bir yarıiletken malzemenin ışık toplama düzeni 40
Şekil 1.20. Güneş ışığının ultraviyole, görünür ve kızılötesi bölgelerini belirten foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak AM 1.5G küresel Güneş spektrumu..... 41
Şekil 1.21. Farklı morfolojilerde hazırlanmış nanoyapılı ZnO filmler..... 43
Şekil 1.22. ZnO'in doğal yapısındaki kusurların elektronik enerji seviyeleri..... 45
Şekil 1.23. Katkılı (sol taraf) ve katkısız (sağ taraf) ZnO yarıiletkeni için görünür ve UV ışığı ile aydınlatılması üzerine değişen bant aralığının ve elektron geçişinin şematik gösterimi..... 46
Şekil 4.1. ITO elektrotun 5 mM $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı 50 mV/s 71
Şekil 4.2. a) ITO üzerinde 5 mM $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi içinde -1.0 V sabit potansiyel altında 30 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi, b) bu çöktürme ortamında elde edilen nanopartikül yapılı ZnO filmin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri..... 73
Şekil 4.3. ITO elektrotun 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + a) 0.1 M KCl; b) 0.3 M KCl; c) 10 mM CH_3COONH_4 çözeltileri içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları, tarama hızı 50 mV..... 76

Şekil 4.4. Farklı elektrolit çözeltiler içinde [5 mM $Zn(NO_3)_2$ + (kırmızı, ─): 0.1 M KCl; (mavi, ─): 0.3 M KCl; (yeşil, ─): 10 mM CH_3COONH_4], -1.0 V sabit potansiyel altında 30 dakika süreyle ITO üzerinde nanoyapılı ZnO filmlerin geliştirilmesi..... 78
Şekil 4.5. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.1 M KCl çözeltisi içinde 30 dakika süreyle hazırlanan nanoçubuk yapılı ZnO filmin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri 80
Şekil 4.6. Nanoçubuk yapılı ZnO filmlerin farklı çöktürme sürelerinde alınan FE-SEM görüntüleri; a) 5, b) 10, c) 20, d) 30 dakika..... 81
Şekil 4.7. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl çözeltisi içinde 30 dakika süreyle hazırlanan nanolevha yapılı ZnO filmlerin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri. 82
Şekil 4.8. Morfolojinin nanoçubuk yapıdan nanolevha yapıya dönüşmesinin şematik gösterimi. 83
Şekil 4.9. Nanolevha yapılı ZnO filmlerin farklı çöktürme sürelerinde alınan FE-SEM görüntüleri; a) 5, b) 10, c) 20, d) 30 dakika..... 84
Şekil 4.10. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 10 mM CH_3COONH_4 çözeltisi içinde 30 dakika süreyle hazırlanan nanoçiçek yapılı ZnO filmin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri. 85
Şekil 4.11. Nanoçiçek yapılı ZnO filmlerin farklı çöktürme sürelerinde alınan FE-SEM görüntüleri; a) 5, b): 10, c): 20, d): 30 dakika 86
Şekil 4.12. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + a) 10 mM CH_3COONa, b) 10 mM CH_3COONH_4 çözeltileri içinde 30 dakika süre ile elde edilen ZnO nanoyapıların FE-SEM görüntüleri..... 87
Şekil 4.13. ZnO' in hekzagonal wurtzite kristal yapısı 89
Şekil 4.14. Nanoyapılı ZnO filmlerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri..... 91
Şekil 4.15. Nanoyapılı ZnO filmlerin enerji bant aralığı (Eg) grafikleri 96

Şekil 4.16. Farklı morfolojilerde hazırlanan ZnO nanoyapıların 1.0 M etanol + 0.5 M Na_2SO_4 (pH=10.1) çözeltisi içinde alınan Mott-Schottky eğrileri; a) ITO, b) ZnO nanolevha, c) ZnO nanoçubuk, d) ZnO nanoçiçek 98
Şekil 4.17. Bir su damlasının hidrofilik ve hidrofobik yüzey ile yaptığı açı 102
Şekil 4.18. a) Nanolevha, b) Nanoçubuk, c) Nanoçiçek yapılı ZnO filmlere ait temas açısı ölçüm sonuçları 103
Şekil 4.19. Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan PEC hücrenin tasarımı. 107
Şekil 4.20. Nanoyapılı ZnO filmlerin 1.0 M etanol + 0.1 M Na_2SO_4 içinde a) aydınlıkta, b) karanlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogram sonuçları (●, mavi: nanolevha; ■, kırmızı: nanoçubuk; ▲, yeşil: nanoçiçek), tarama hızı: 0.05 V/s 108
Şekil 4.21. Nanoyapılı ZnO filmlerin morfolojilerindeki değişime bağlı olarak elde edilen oksidasyon akım değerleri 109
Şekil 4.22. ITO elektrotun 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + a) %1, b) %3, c) %5, d) %7, e) %10 $MnCl_2.2H_2O$ çözeltileri içinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları 114
Şekil 4.23. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + (kırmızı, ─): %1, (mavi, ─): %3, (yeşil, ─): %5, (mor, ─): %7 (siyah, ─): %10 $MnCl_2.2H_2O$ sentez çözeltileri içinde -1.0 V sabit potansiyel altında 30 dakika süreyle ITO üzerinde Mn-katkılı ZnO nanoyapıların geliştirilmesi 116
Şekil 4.24. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + a) %1, b) %3, c) %5, d) %7, e) %10 $MnCl_2.2H_2O$ çözeltileri içinde 30 dakika süreyle hazırlanan hekzagonal nanolevha yapıda Mn-katkılı ZnO filmlerin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri 120
Şekil 4.25. a) %1 Mn, b) %10 Mn-katkılı ZnO nanoyapıların elementel haritalama görüntüleri 123
Şekil 4.26. Mn-katkılı ZnO filmlerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri 124
Şekil 4.27. Mn-katkılı ZnO filmlerin enerji bant aralığı (Eg) grafikleri 127

Şekil 4.28. a) %1, b) %3, c): %5, d): %7, e) %10 Mn-katkılı ZnO filmlerin, 1.0 M etanol + 0.5 M Na_2SO_4 (pH=10.1) çözeltisi içinde alınan Mott-Schottky eğrileri 129
Şekil 4.29. a) %1, b) %3, c): %5, d): %7, e) %10 Mn-katkılı ZnO filmlerin temas açısı ölçüm sonuçları 131
Şekil 4.30. Mn-katkılı ZnO filmlerin 1.0 M etanol + 0.1 M Na_2SO_4 içerisinde a) aydınlıkta, b) karanlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (kırmızı: %1, yeşil: %3, mavi: % 5, mor: %7, siyah: %10), tarama hızı: 0.05 V/s 132
Şekil 4.31. Mn-katkılı ZnO filmlerde katkı miktarının artmasıyla akım değerlerindeki değişimler 133
Şekil 4.32. ITO elektrotun 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + a) %1, b) %3, c) %5, d) %7, e) %10 $AlCl_3$ çözeltileri içinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları 136
Şekil 4.33. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + (kırmızı, ─): %1, (mavi, ─): %3, (yeşil, ─): %5, (mor, ─): %7 (siyah, ─): %10 $AlCl_3$ sentez çözeltileri içinde -1.0 V sabit potansiyel altında 30 dakika süreyle ITO üzerinde Al-katkılı ZnO nanoyapıların geliştirilmesi 137
Şekil 4.34. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + a) %1, b) %3, c) %5, d) %7, e) %10 $AlCl_3$ çözeltileri içinde 30 dakika süreyle hazırlanan hekzagonal nanolevha yapıda Al-katkılı ZnO filmlerin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri 140
Şekil 4.35. a) %1 Mn, b) %10 Al-katkılı ZnO nanoyapıların elementel haritalama görüntüleri 143
Şekil 4.36. Al-katkılı ZnO filmlerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri 144
Şekil 4.37. Al-katkılı ZnO filmlerin enerji bant aralığı (Eg) grafikleri 146
Şekil 4.38. a) %1, b) %3, c): %5, d): %7, e) %10 Al-katkılı ZnO filmlerin, 1.0 M etanol + 0.5 M Na_2SO_4 (pH=10.1) çözeltisi içinde alınan Mott-Schottky eğrileri 148

Şekil 4.39. a) %1, b) %3, c): %5, d): %7, e) %10 Al-katkılı ZnO filmlerin temas açısı ölçüm sonuçları 151
Şekil 4.40. Al-katkılı ZnO filmlerin 1.0 M etanol + 0.1 M Na_2SO_4 içerisinde a) aydınlıkta, b) karanlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (kırmızı: %1, yeşil: %3, mavi: % 5, mor: %7, siyah: %10), tarama hızı: 0.05 V/s 152
Şekil 4.41. Al-katkılı ZnO filmlerde katkı miktarının artmasıyla akım değerlerindeki değişimler 153

SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	: Angstrom
A	: Amper
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
Al	: Alüminyum
°C	: Derece santigrat
eV	: Elektron volt
e^-	: Elektron
h^+	: Hol
Φ	: Elektrostatik potansiyel
E	: Enerji (eV)
E_g	: Yarı iletkenlerin bant aralığı (eV)
E_F	: Fermi enerjisi (eV)
$E_{İB}$	: İletim bandı (eV)
E_{DB}	: Değerlik bandı (eV)
E_{fb}	: Flatband potansiyeli
E_{redoks}	: Çözelti içinde reaksiyona girebilecek bileşenlerin redoks potansiyeli
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
HOMO	: Dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital
ITO	: İndiyum ile katkılanmış kalay oksit (8-12 Ω/cm^2)
IHP	: İç Helmholtz tabakası
LUMO	: Boş olan en düşük enerjili moleküler orbital
M	: Molar konsantrasyon, Molarite (mol/litre)
Mn	: Mangan
mA	: Miliamper

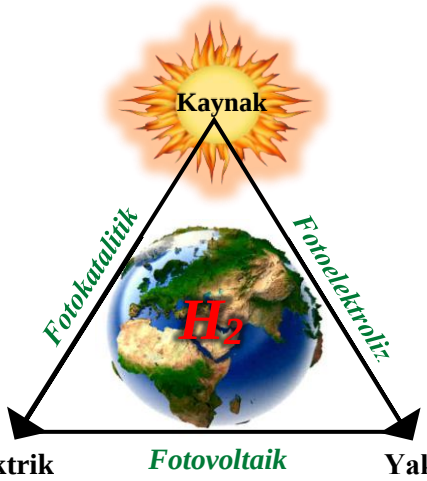
mM	: Milimolar
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
OHP	: Dış Helmholtz tabakası
R^2	: Regresyon katsayısı (Hata Terimi)
PEC	: Fotoelektrokimyasal hücre
SHE	: Standart hidrojen elektrot
SCL	: Serbest yük tabakası
UV-vis	: Ultraviyole görünür spektroskopisi
V	: Volt
XRD	: X-Işınları kırınım difraksiyonu

1. GİRİŞ

Fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve beraberinde getirdiği çevresel sorunlar, özellikle sera gazı emisyonuyla ilgili endişeler ve sanayileşmeye bağlı olarak artan enerji gereksinimi, hidrojeni (H_2) alternatif bir enerji kaynağı haline getirmektedir. Hidrojen, sosyal ve ekonomik anlamda fayda sağlamasının yanında, geleceğin hayal ürünü temiz, çevre dostu ve enerji bakımından zengin bir yakıttır. Günümüzde üretilen hidrojenin % 95' i doğal gaz ve petrol türevlerinden, geriye kalan diğer % 5' lik kısım ise suyun elektrolizinden elde edilmektedir (Ni ve ark., 2007). Fakat bu şekilde gerçekleştirilen hidrojen üretimi, ya yenilenemeyen kaynakların kullanılması ya da yüksek enerji gerektirmesi nedeniyle ekonomik ve sürdürülebilir bir çözüm olarak değerlendirilmemektedir. Günümüze kadar, fotoelektrokimyasal (PEC) hücreler kullanılarak suyun ayrıştırılması yoluyla hidrojen üretimi konusunda ümit verici gelişmeler kaydedilmiştir. Henüz maliyetlerin yüksek olması ve yarıiletken yüzeyinde elektron/hol (e^-/h^+) çiftinin yeniden birleşmesine bağlı olarak verimin düşük olması gibi aşılmayı bekleyen sorunlar vardır. Bu nedenlerden dolayı, en avantajlı yakıt olarak bilinen hidrojenin üretim maliyetini azaltmaya yönelik araştırmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Son yıllarda, "*Yarıiletken Fotokataliz*" teknolojisi kullanılarak hidrojen üretimi konusunda yapılan araştırmalar giderek daha da önem kazanmaktadır. Bununla birlikte, çevre dostu ve sürdürülebilir bir kaynak olan biyokütle enerjisinin de önemi giderek artmaktadır. Biyokütle, fosil yakıtlarda bulunan kükürt ve kanserojen madde gibi çevreye ve sağlığa zararlı maddeler içermediği gibi, Güneş var olduğu sürece tükenmez bir enerji kaynağı olacaktır.

Diğer taraftan, ekonomik kalkınma ve nüfusun hızlı bir şekilde artması beraberinde çevresel kirlilik ve su kirliliğini de büyüyen bir sorun haline getirmekte, temiz su kaynaklarına olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Tekstil, kâğıt, plastik, kauçuk gibi sanayilerde yaygın olarak kullanılan renkli ve zehirli atık malzemelerin (boya, vb.) su kaynakları içine yayılması ve su içinde büyük miktarlarda birikmesi,

ciddi sağlık problemlerine ve çevresel sorunlara neden olmaktadır. Bu maddelerin toksisitesi, doğal ayrışmaya karşı gösterdikleri direnç ve çevredeki kalıcılıkları göz önüne alındığında sorunun büyüklüğü daha da endişe verici olmaktadır. Günümüzde bu organik atıkların uzaklaştırılmalarında yaygın olarak kullanılan işlemler yüksek maliyetli olmakla beraber, ikincil bir kirlilik oluşturmaları da ayrı bir sorundur. Deterjanlar, pestisitler, boyalar ve organik bileşikler gibi çeşitli çevresel kirleticilerin, seramik yarıiletken malzemeler kullanılarak ışık altında fotokatalitik parçalanmaları yöntemi son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Geleneksel atık su arıtma yöntemlerinden farklı olarak "*Fotokataliz Teknolojisi*", bu atıkları doğrudan zararsız maddelere dönüştürmektedir. Ayrıca, bu organik atıklar fotokatalitik bozunurken aynı anda hidrojen üretimi de sağlandığından, bu yöntem çevreci olmakla birlikte ekonomik yoldan hidrojen üretimini de mümkün kılmaktadır.



Şekil 1.1. Fotoelektrokimyasal (PEC) sistemlerin uygulama alanları

Bir fotoelektrokimyasal (PEC) hücrede biyokütlenin/organik atıkların fotokatalitik bozunmasıyla hidrojen ve elektrik üretimi, iki şekilde avantaj sağlamaktadır. Bu şekilde hem organik atıkların değerlendirilmesi ve katalitik bir yöntem kullanılarak organik kirleticilerin giderilmesi mümkün olmakta hem de Güneş ışığından doğrudan elektrik ve hidrojen üretimi mümkün olmaktadır. Bu

nedenle hidrojenin; fotokatalitik yolla biyokütle ya da organik atık gibi yenilenebilir kaynaklardan, düşük maliyet ve yüksek verimle üretilmesi için yapılan çalışmalar giderek daha da önem kazanmaktadır.

1.1. Fotoelektrokimya ve Fotoelekrokimyasal (PEC) Hücreler

Fotoelektrokimya, çözelti içindeki fotoaktif bir elektrot üzerine ışık düşürüldüğü zaman meydana gelen elektrokimyasal süreçlerle ilgili tüm çalışmaları kapsar (Bak ve ark., 2002; Kıcır, 2012). Bu tür çalışmalarda kullanılan hücreler ise "*Fotoelektrokimyasal (PEC) hücre*" olarak adlandırılırlar. Fotoelektrokimyasal bir hücrede kullanılacak fotoelektrotların, Güneş enerjisinden maksimum absorpsiyonu sağlamak için gerekli optik ve iyi bir yük iletimi sağlamak için gerekli elektronik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle bu tür sistemlerde fotoaktif elektrot olarak, sadece özel üretilmiş yarıiletken malzemelerden yararlanılmaktadır.

Teorik olarak, fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılacak elektrot ve fotoelektrotların seçiminde üç seçenek bulunmaktadır:

- n-tipi yarıiletkenden yapılmış bir fotoanot ve metalden yapılmış bir katot,
- n-tipi yarıiletkenden yapılmış bir fotoanot ve p-tipi yarıiletkenden yapılmış bir fotokatot,
- metalden yapılmış bir anot ve p-tipi yarıiletkenden yapılmış bir fotokatot.

Üç farklı şekilde de dizayn edilebilen fotoelektrokimyasal hücrelerin çalışma prensibi, her üç dizayn içinde aynı olmasına rağmen, günümüzde yapılan çalışmalar genellikle bahsedilen birinci tür fotoelektrokimyasal hücre dizaynı üzerinde yoğunlaşmıştır (Bak ve ark., 2002; Kıcır, 2012).

Çok çeşitli uygulamaları bulunmakla birlikte, yarıiletkenlerin kullanıldığı fotoelektrokimyasal çalışmalar başlıca "*suyun ayrıştırılması*", "*biyokütlenin parçalanması*", "*organik sentezlerin katalizlenmesi*", "*elektrik üretimi*" ve "*atık sularda kirleticilerin giderilmesi*" gibi farklı temel amaçlara yönelik ortaya çıkmıştır. Genel olarak, 3 tür PEC hücresi tasarlanabilir (Şekil 1.2):

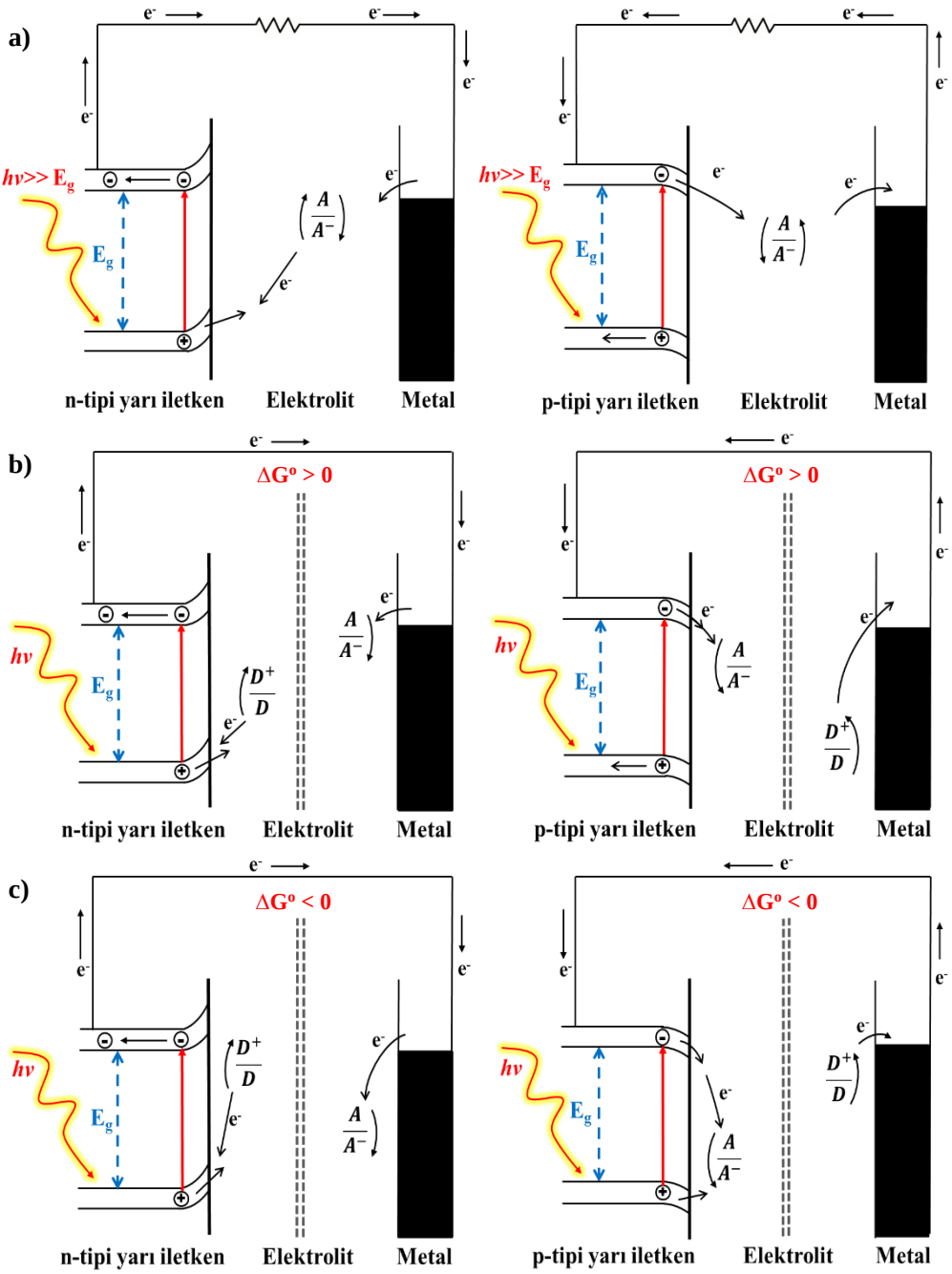
- "*Fotovoltaik Hücreler*"
- "*Fotoelektroliz Hücreleri*"
- "*Fotokatalitik Hücreler*".

Bahsedilen üç hücre sistemi arasında, çalışma prensipleri bakımından bazı temel farklılıklar bulunmasına karşın, ışığa duyarlı yarıiletken elektrotların kullanıldığı bu hücrelerde gerçekleşen fotoelektrokimyasal reaksiyonların genel süreci aşağıdaki gibidir (Mills ve Le Hunte, 1997):

$$A + D \xrightarrow[Yarıiletken]{h\nu \geq E_g} A^- + D^+ \qquad (1.1)$$

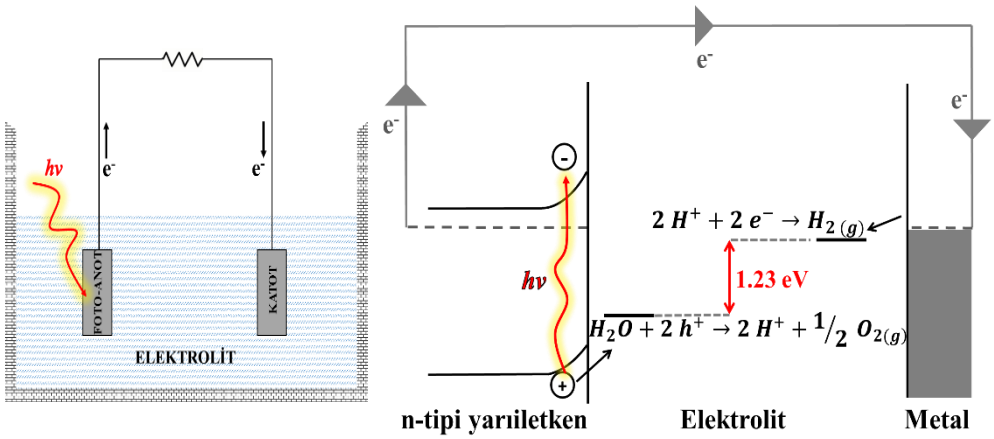
Burada E_g: yarıiletkenin bant aralığını, A ve D: çözelti içindeki redoks çiftini (A: indirgenen bileşen, D: yükseltgenen bileşen) göstermektedir. "*Fotovoltaik hücrelerde*", yarıiletkenin bant aralığına (E_g) eşit ya da daha büyük enerjili fotonların, yarıiletkenin değerlik bandı üzerine düşmesiyle beraber hücre, ışığı elektriğe dönüştürmek için çalışır. Ancak çözelti bileşiminde veya elektrot malzemelerinde net bir değişiklik olmaz. Bu durumda, sürekli elektrik enerjisi üreten bir hücre tasarlamak mümkündür. Bunun için anotta yükseltgenen bileşenin katot yüzeyinde yeniden indirgenmesi yeterli olacaktır. Tersinir redoks özelliğine sahip bileşenler yardımıyla Şekil 1.2 (a)' da ki gibi bir fotovoltaik hücre yapılabilir. Eşitlik (1.1)' de verilen reaksiyon için ΔG^o pozitif ($\Delta G^0>0$) ise süreç genel olarak bir "*Fotoelektroliz*" olarak değerlendirilir. "*Fotoelektroliz hücrelerinde*", karşı

elektrotta gerçekleşen reaksiyon yarıiletkenin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyondan farklıdır. Bu sistemlerde, net hücre reaksiyonu kendiliğinden olmayan, foton etkisi ile sağlanan uyarılma yardımıyla gerçekleşir ve böylece ışın enerjisi kimyasal enerji olarak depolanır. Örneğin, Şekil 1.2 (b)' deki gibi bir n-tipi yarıiletkenin kullanıldığı bir fotoelektroliz hücresinde gerçekleşen reaksiyonun sürdürülmesi için, D/D^+ çiftine ait gerekli dönüşüm potansiyelinin değerlik bandından daha yüksek, A/A^- çiftine ait potansiyel değerinin ise flat bant (düz bant) potansiyelinden (E_{fb}) daha düşük olması gerekmektedir (Düzbant potansiyeli, bant bükülmesi ile birlikte ileri kısımlarda tartışılacaktır). Bu durum mevcut değilse, hücreye dışarıdan bir elektrik enerjisi uygulayarak reaksiyonu istenen yönde sürdürmek mümkündür. Eşitlik (1.1)' de gösterilen reaksiyon için $\Delta G°$ negatif ise ($\Delta G^0<0$), süreç bir "*Fotokataliz*" olarak değerlendirilir. "*Fotokatalitik hücreler*", D/D^+ ve A/A^- çiftlerinin dönüşümlerine ait potansiyel değerlerinin farklı düzeylerde olması dışında, fotoelektroliz hücrelerine benzer (Şekil 1.2 (c)). Bu hücrelerde reaksiyon, kendiliğinden ($\Delta G^0 <0$) yönlenir ve ışık enerjisi, işlemin aktivasyon enerjisini yenmek için kullanılır (Bard ve Faulkner, 2001). Bu değerlendirmeler ışığında, suyun ayrıştırılması her zaman bir miktar elektrik enerjisi desteği ile sağlanabileceğinden, fotonlara karşı duyarlı yarıiletken elektrotların, elektrolizde kullanılması ile verimliliğin arttırılması süreci bir fotokataliz olarak değerlendirilmelidir (Bak ve ark., 2002). Genel olarak, fotovoltaik hücrelerde amaç elektrik üretimi iken, fotoelektroliz veya fotokatalitik hücrelerde amaç çoğunlukla hidrojen üretimi ya da sentez/parçalanma reaksiyonudur.



Şekil 1.2. Farklı fotoelektrokimyasal (PEC) hücre tipleri; a) Fotovoltaik hücre, b) Fotoelektroliz hücresi, $\Delta G^o > 0$, c) Fotokatalitik hücre, $\Delta G^o < 0$

Fotoelektrokimyasal etkinin keşfi 1839 yılında Becquerel tarafından gerçekleştirilmiştir. AgCl/elektrolit/metal sistemini incelerken, AgCl elektrotu bir elektrolit çözeltisi içerisine daldırdıktan sonra, metal karşı elektrota bağlamış ve daha sonra AgCl elektrotun yüzeyini Güneş ışığı ile aydınlatmıştır. AgCl elektrotun ışığa maruz kalmasıyla birlikte bir elektrik akımı ve voltaj gözlemlemiştir. O dönemden beri bu etki "Becquerel etkisi" olarak adlandırılmaktadır. 1972 yılına gelindiğinde ise Fujishima ve Honda'nın çalışmaları bu alanda büyük etki yaratmıştır. Fotoelektrokimyasal bir hücrede, anodik potansiyel altında suyun fotoelektrolizi (suyun ayrıştırılması) için TiO_2 yarıiletkeninin kullanımını incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada, hiç elektrik enerjisi kullanmadan suyun yükseltgenmesi ile doğrudan O_2 gazı, Pt elektrotta ise hidrojen iyonunun indirgenmesi ile H_2 gazı elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Deney sonunda elde ettikleri verim çok düşük (<<%1) olmasına karşın bu araştırma, çok daha fazla sayıda fotoelektrokimyasal çalışmanın yapılmasına ilham vermiş olması ve yarıiletken/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen süreçlerin keşfine öncülük etmesi açısından önemlidir.



Şekil 1.3. Suyun fotoelektrolizinde kullanılan fotoelektrokimyasal bir hücrenin yapısı ve karşılık gelen enerji diyagramı

n-tipi yarıiletken bir fotoanot ve metal bir katot kullanılarak oluşturulan bir fotoelektrokimyasal hücrede suyun fotoelektrolizi Şekil 1.3' de gösterilmiştir. Şekil 1.3' de görüldüğü gibi, yarıiletkenin değerlik bandı üzerine düşen ışığın absorpsiyonu ile başlayan süreç, değerlik bandından iletim bandına elektronların uyarılmasıyla sonuçlanır. Fotonlar aracılığıyla oluşturulan yüklü parçacıklar (elektron (e^-)/hol (h^+) çiftleri), yarıiletken/elektrolit ara yüzeyinde oluşan elektriksel alanının etkisiyle birbirlerinden ayrılır ve daha sonra gerekli reaksiyonları gerçekleştirmek üzere harcanırlar. Bu elektron (e^-)/hol (h^+) çiftleri, fotokatalizörün yüzeyine taşınarak, yüzeye adsorbe elektron alıcıları (acceptor) ve elektron vericileri (donor) ile reaksiyona girerler.

$$2\ h\nu \xrightarrow{\text{yarıiletken}} 2\ h^+_{DB} + 2\ e^-_{İB} \qquad (h\nu \geq E_g) \tag{1.2}$$

Burada, h: Planck sabiti, ν: frekans, e^-: elektron, h^+: hol, İB: iletim bandı, DB: değerlik bandı' nı göstermektedir.

Oluşan holler (h^+), yarıiletken/elektrolit ara yüzeyine doğru süpürülür ve burada oksijen gazı (O_2) oluşturmak üzere suyun yükseltgenme tepkimesini gerçekleştirirler (Eşitlik (1.3)). Değerlik bandı içinde oluşan hollerin elektron ihtiyacı elektrot/çözelti ara yüzeyindeki dönüşümlerden karşılanır.

$$H_2O_{(S)} + 2\ h^+ \rightarrow 2\ H^+ + {}^1\!/_2\ O_{2(g)} \tag{1.3}$$

Eş zamanlı olarak fotoanotta Eşitlik 1.2 sonucu üretilen uyarılmış elektronlar (e^-), iletim bandı üzerinden gerekli indirgenme reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere katot içine dış devre üzerinden aktarılır ve Eşitlik (1.4) gereğince, metal yüzeyinde hidrojen iyonunun hidrojen gazına indirgenmesini sağlarlar.

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_{2\,(g)} \quad (1.4)$$

Buna göre gerçekleşen toplam fotoelektrokimyasal reaksiyon, Eşitlik (1.2), (1.3) ve (1.4)' ün toplamı ile aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$2h\upsilon + H_2O_{\,(S)} \rightarrow \ {}^1/_2\,O_{2\,(g)} + \ H_{2\,(g)} \quad (1.5)$$

Bununla birlikte, suyun fotoelektroliz hücresinde elektrokimyasal olarak ayrıştırılması için Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) ise:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E \quad (1.6)$$

şeklinde gösterilmekle beraber, standart koşullarda (298 K, 1 bar), +237.141 kJ/mol değere sahiptir. Dolayısıyla bu değer, Eşitlik (1.5)' de verilen toplam hücre reaksiyonunun termodinamik olarak kendiliğinden olamayacağını gösterir.

$$E_i = \frac{\Delta G^0{}_{H_2O}}{2N_A} \quad (1.7)$$

Burada, N_A Avagaro sayısı olup değeri $6.022\times10^{23}\,mol^{-1}$ dir. Buradan;

$$E_i = h\nu = 1.23\ eV \quad (1.8)$$

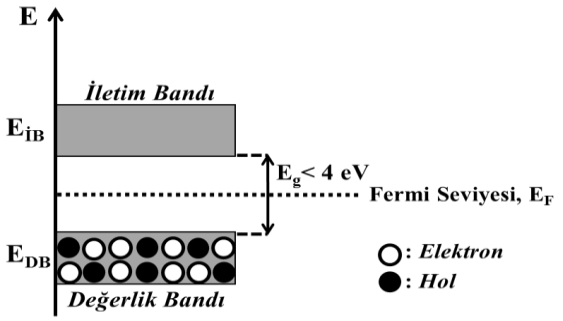
olarak hesaplanır. Eşitlik (1.5) ancak, fotoanot tarafından soğurulan foton enerjisi gerçekleştirilecek tepkimenin eşik enerjisine eşit veya daha büyük olduğu zaman gerçekleşebilir. Eşitlik (1.8)' e göre, suyun elektrokimyasal olarak ayrıştırılması için (fotoelektrolizi için), hücrenin elektromotor kuvveti (EMF)' nin 1.23 eV değerinden daha büyük olması gerekmektedir (Miller ve ark. 2012; Kıcır, 2012). Böyle bir

hücrede yarıiletken elektrotta foton destekli reaksiyonları gerçekleştirmek için kullanılan ışık, yarıiletkenin bant aralığı' ndan (E_g) büyük bir foton enerjisine sahip olmalıdır. Çünkü daha düşük enerjili ışık, yarıiletken tarafından soğurulamaz. Örneğin, n-tipi TiO_2 (rutil) için, sadece 3.0 eV üzerindeki foton enerjisi kullanışlıdır. Dünya yüzeyi üzerine düşen güneş ışınlarındaki toplam enerjinin % 95'inden fazlası bu değerin altında kaldığından, güneş ışığı TiO_2 tarafından çok etkili bir şekilde kullanılmaz. Bu malzemenin, suyun ayrışması için tasarlanan bir hücrede fotoelektrot olarak kullanılması durumunda, beraberinde bir miktar potansiyel uygulanmasını da gerektirir (Bard ve Faulkner, 2001).

Fotoelektrokimyasal yöntemlerin geliştirilmesi, bu sistemlerde kullanılan malzemelerin yapısal ve yüzey özelliklerinin ve yarıiletken/elektrolit ara yüzeyinin doğasının daha iyi anlaşılması ile mümkündür. İncelenen fotoelektrokimyasal reaksiyonların çoğu yarıiletken elektrotlarda gerçekleştiğinden, öncelikle yarıiletkenlerin çalışma prensiplerini ve yarıiletken/çözelti arayüzeyini daha ayrıntılı incelemekte yarar vardır.

1.2. Yarıiletken Fotoelektrotlar ve Çalışma Prensipleri

Yarıiletkenlerde elektronik enerji düzeylerini bantlar oluşturur ve bir yarıiletken, birbirinden bir enerji aralığı (E_g) ile ayrılmış iki enerji bandıyla karakterize edilir; değerlik bandı (E_{DB}) ve iletim bandı ($E_{İB}$) (Şekil 1.4). İzinli durumların enerji bölgeleri arasında bulunan bu "*enerji aralığı (E_g)*", "*yasaklanmış bölge*" olarak adlandırılır ve burada ne holler ne de elektronlar yer almaz. Bir bant, kısmen daha fazla serbest elektron varlığı ile karakterize edilmekle beraber, "*iletim bandı*" olarak adlandırılır. Daha düşük enerji seviyelerine sahip bant, "*değerlik bandı*" temelde elektronlarla doludur fakat pozitif yüklü holler' de içerir.



Şekil 1.4. Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı

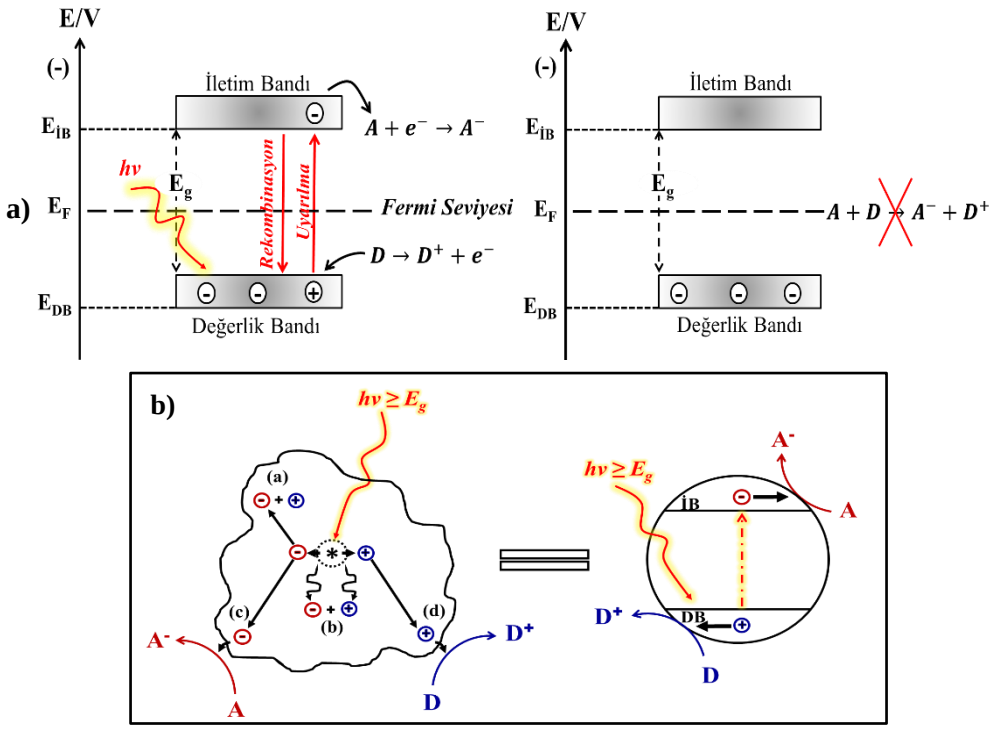
Mutlak sıfırda (T=0 K) bulunan bir yarıiletken, Şekil 1.4' teki bant yapısına sahiptir. Çünkü mutlak sıfırda yarıiletkenler herhangi bir serbest yük taşıyıcısı olmayan ve değerlik bandı tamamen dolu bir yapılanmaya sahiptirler. İletkenlik için, fotouyarılma ile yük taşıyıcıların (e^-/h^+) oluşmasına ihtiyaç vardır. Elektronların, tamamen dolu yarıiletkenin değerlik bandından (daha düşük enerji seviyesi) tamamen boş olan iletim bandına (daha yüksek enerji seviyesi) geçişinden sonra malzeme iletken özellik kazanır. Şekil 1.5 (a)' da gösterildiği gibi, yarıiletkenin değerlik bandı üzerine düşen ışığın absorpsiyonu ($h\nu \geq E_g$) ile elektronlar, değerlik bandından iletim bandına uyarılırken, değerlik bandında elektronla eşdeğer yüke sahip ancak pozitif yüklü holler (h^+) oluşur (Eşitlik 1.9). Oluşan bu e^-/h^+ çiftleri, gerekli reaksiyonlarını gerçekleştirmek üzere kullanılırlar. Fotonların yokluğunda yarıiletken üzerinde yük taşıyıcıları (e^-/h^+ çifti) üretilemediğinden, yarıiletken üzerinde herhangi bir reaksiyonun gerçekleşmesi beklenemez (Şekil 1.5 (b)).

Uyarılmış elektronlar (e^-), iletim bandı üzerinden bir indirgenme tepkimesini gerçekleştirirken, değerlik bandı üzerinde oluşan holler (h^+) bir yükseltgenme tepkimesini yürütürler (Şekil 1.5 (a)). Değerlik bandındaki hollerin (h^+) oksitleyici özelliği, yarıiletkenin yüzeyi üzerinde adsorbe olan H_2O moleküllerinin veya OH^- iyonlarının oksidasyonu ile $OH^\bullet$ radikallerini oluşturur ve organik molekülleri doğrudan parçalayabilir.

$$\text{yarıiletken} + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad (1.9)$$

$$e^- + h^+ \rightarrow \text{enerji} \quad (1.10)$$

Yük taşıyıcıları (e^-/h^+ çiftleri), Eşitlik (1. 10)' da verilen tepkimeye göre, rekombinasyona (yeniden beirleşme) uğrayabilirler. Bu istenmeyen durum, fotoelektrokimyasal hücrenin toplam verimliliğini azaltır. Elektron (e^-)/hol (h^+) çiftinin, malzemenin iç kısımlarında yeniden birleşmesini önlemek için, yarıiletken/elektrolit ara yüzeyinde bir elektriksel alan oluşturulması gereklidir.



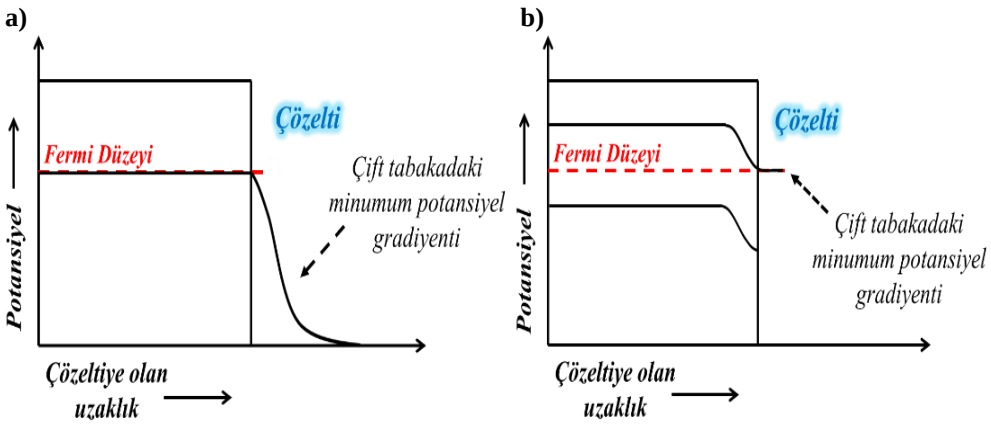
Şekil 1.5. Bir yarıiletkende a) fotouyarım ile yük taşıyıcılarının (e^-/h^+) oluşumu (Kıcır, 2012, yeniden düzenlenmiştir), b) ışığın absorpsiyonu ile yarıiletkende meydana gelen önemli olayların şematik gösterimi (Mills ve Lee, 2003, uyarlanmıştır)

Fotonlar aracılığıyla elektronların uyarılması sonucu meydana gelen yüklü parçacıkların (elektron ve hol) yarıiletkendeki hareketleri Şekil 1.5 (c)' de şematik olarak verilmiştir. Bu şemada, indirgenme ve yükseltgenmeleri olası bileşenlerin de içinde bulunduğu bir çevrenin varlığı düşünülmüştür. Şekil 1.5 (b)' de görüldüğü gibi, elektron ve holün yeniden birleşmesi (rekombinasyonu) ya yüzeyde (reaksiyon-a) ya da yarıiletkenin içinde (reaksiyon-b) meydana gelmektedir. Yüzeyde fotoelektronlar bir indirgenme reaksiyonunda harcanabilirken (reaksiyon-c), holler bir yükseltgenme reaksiyonunun (reaksiyon-d) gerçekleşmesini sağlayabilirler.

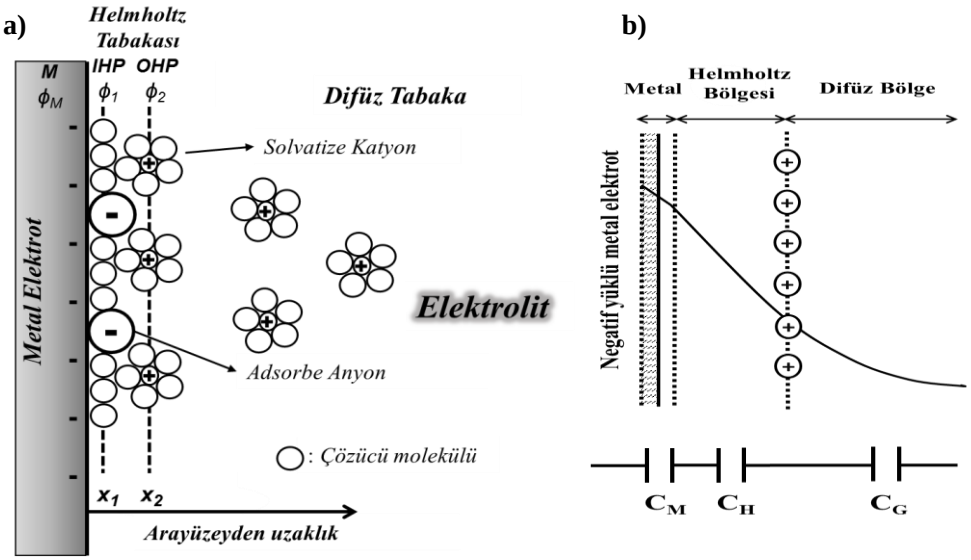
Bir yarıiletken, çözelti içerisine daldırıldığı zaman, yarıiletken/elektrolit ara yüzünde bir çift tabaka meydana gelir. Bu alan, yarıiletkenin sınır yüzeyinde ve kenar yüzeyin hemen dolayında oluşur ve gelen yüklerin yarıiletkenin derinliklerinden ara yüzey boyunca aktarılması sonucu ortaya çıkar. Ayrıca, bu elektriksel alan fotonlar aracılığıyla oluşan elektron ve hollerin verimli bir şekilde birbirinden ayrılması ve böylece rekombinasyonun önlenmesinden sorumludur. Bir yarıiletken elektriksel alan etkisi altında iken, elektron/hol çiftinin malzemenin iç kısımlarına doğru ayrılması gerçekleşir. Sınır yüzeyde elektriksel alanın etkisiyle bu yükler (e^-/h^+ çiftleri), yeniden birleşme yerine verimli bir şekilde birbirinden ayrılır ve böylece rekombinasyonun önlenmesi sağlanır.

1.3. Yarıiletken/Çözelti Arayüzeyi

Yarıiletkenlerin metallere kıyasla bant yapılarının çok farklı olmasından dolayı, yarıiletken/elektrolit ara yüzeyinde elektron alışverişi de farklı gerçekleşmektedir. Bir metal elektron alırken Fermi enerji (E_F) seviyesini kullanırken, bir yarıiletken elektron alırken değerlik bandını kullanır. Şekil 1.6' da görüldüğü gibi, bir yarıiletkende potansiyel gradiyentinin önemli bir kısmı elektrotun içinde gerçekleşmektedir. Metalde ise, metal/çözelti arayüzeyinde çift tabakada ani bir düşüş gerçekleşir. Yarıiletkenlerde, metal/çözelti ara yüzeyinde olduğu gibi, bir Helmholtz tabakası ardından Gouy-Chapman (difüz tabaka) bölgesi beklenmemelidir. Yarıiletkenlerde, elektrotun içinde yüzeyden katının derinliklerine doğru (yaklaşık 1000 Å mesafede) bir yük (elektron veya hol) dağılımı gerçekleşir. Bir metal çözelti ara yüzeyinde ise, çözelti tarafında, metalin yüzey yüküne zıt yüklü iyonların oluşturduğu bir tabaka yaklaşık 1000 Å kadarlık mesafede meydana gelir. Yarıiletkenlerde ara yüzeyde potansiyel düşmesi en fazla katı içinde olup, çözelti ile oluşan ara yüzeyde yalnızca birkaç mili volttur (Bockris, 2000).



Şekil 1.6. a) Metal/çözelti, b) Yarıiletken/çözelti arayüzeyi (Bockris, 2000)



Şekil 1.7. a) Metal/çözelti arayüzeyi (Bard ve Faulkner, 2001, uyarlanmıştır), b) Arayüzeydeki potansiyel düşme ve kapasitanslar (Bockris, 2000, uyarlanmıştır)

Bir yarıiletken bir sulu çözeltiye daldırıldığında, bir metalin bir elektrolit içine daldırılmasıyla oluşan metal/çözelti ara yüzeyinden biraz daha karmaşık bir durum ortaya çıkmaktadır. *Metal/çözelti ara yüzeyinde* (Şekil 1.7), çözelti tarafında oluşan net yük fazlalığı bir elektriksel alan etkisi yaratır. Metalin kristal yapısı içinde serbestçe dolaşan elektronlar bu etki ile sınır yüzeyde birikirler ve metalin sınır yüzeyinde indüklenmiş bir yük fazlalığı meydana gelir. Metal yüzeyinde toplanan elektronlar ve elektriksel nötürlüğü sağlamak için tam karşılarında toplanan çözeltiden gelen iyonlar arasında bir potansiyel fark oluşur. Solvatize durumdaki iyonların metale en çok yaklaşabildikleri mesafe dış Helmholtz tabakası (OHP) olup, iyonlar metale bu mesafeden daha fazla sokulamadıkları için elektron transferi bu aralıkta gerçekleşir. Katı içindeki yük tabakası ile çözeltiden gelen ters yüklü taneciklerden oluşan bu tabaka "*elektriksel çift tabaka"* olarak adlandırılır. İyonların büyüklüğü nedeniyle OHP boyunca biriken iyonlar, metal yüzeyinde biriken yükü nötürlemeye yeterli değildir. Elektrot yüzeyindeki yükü nötürlemek için geriye kalan

yükler, Gouy-Chapman modeline göre artan düzensizlik ve elektrot yüzeyinden artan uzaklıkla çözelti içinde tutunurlar. Bu yüklerin düzensiz bir şekilde Boltzman dağılımına uygun dağıldığı bu bölgeye "*difüz/dağınık çift tabaka*" denir. Ara yüzeydeki görünüm bir kapasitördeki yük birikimine benzemekle beraber kapasitörün çözelti tarafı Şekil 1.7' de görüldüğü gibi daha büyük bir hacim içine dağılmıştır. Eşdeğer devre modeli aşağıdaki gibi birbirine seri bağlı iki kapasitör ile ifade edilir.

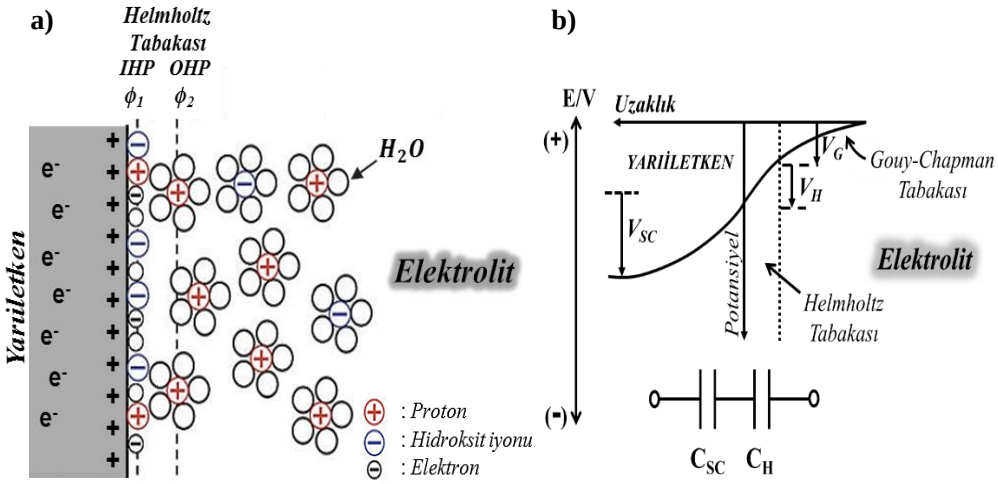
$$\frac{1}{C_{çöz}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \tag{1.11}$$

metal içindeki potansiyel farkı da toplam kapasiteye dâhil edersek (Şekil 1.7), metal/çözelti ara yüzeyindeki kapasitif davranışı ifade eden Eşitlik (1.12) elde edilir (Bockris, 2000).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_M} + \frac{1}{C_{çöz}} \tag{1.12}$$

Bir yarıiletkende elektrot içinde yük dağılımının incelenmesi, tıpkı çözelti içinde iyonların difüz tabakadaki dağılımlarına benzer şekilde ele alınır. Bir yarıiletken çözelti içerisine daldırıldığında, çözeltinin pH' sına bağlı olarak, protonların (H_3O^+) ve/veya hidroksit (OH^-) türlerinin yüzeye adsorbe edilmesi yarıiletken/elektrolit arayüzeyindeki yük ve dolayısıyla potansiyel dağılımı etkiler. Yarıiletkenlerde eşdeğer devre modeli yine birbirine seri bağlı iki kapasitörle ifade edilir, fakat burada potansiyel düşüş yarıiletkenin içinde ve Helmholtz tabakasında olur (Rajeshwar, 2006) (Şekil 1.8). Potansiyel fark, serbest yük tabakası (ileriki bölümde tartışılacaktır) ve Helmholtz tabakası üzerinde dağılmaktadır. Bu tabakalar seri bağlı iki kapasitans görevi görürler (Eşitlik 1.13).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \tag{1.13}$$



Şekil 1.8. a) Yarıiletken/Çözelti arayüzeyi (Van de Krol, 2012, uyarlanmıştır), b) Yarıiletken/elektrolit arayüzeyi için basitleştirilmiş eşdeğer devre modeli (Rajeshwar, 2006, uyarlanmıştır)

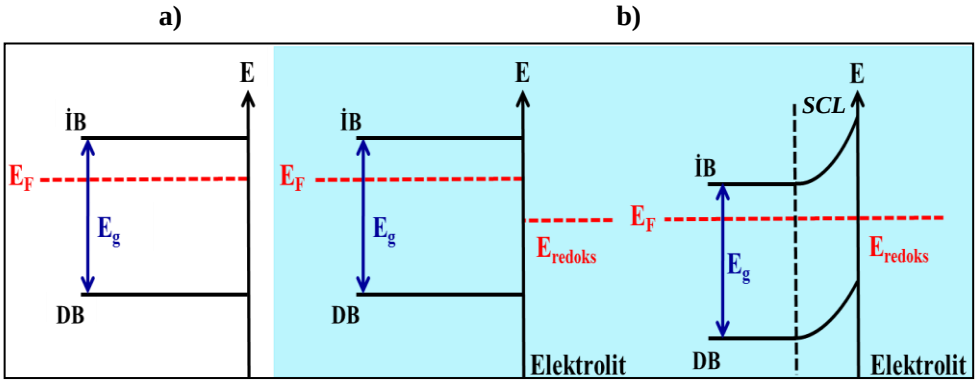
Bir elektrolit içinde yük taşıyıcıları negatif ve pozitif yüklü iyonlarken, yarıiletkenlerde yük taşıyıcıları elektron ve hollerdir (e^-/h^+). Çözelti derinliklerinde birim hacim başına düşen pozitif ve negatif yük tam olarak eşit olduğu için, herhangi bir hacim elemanındaki aşırı yük yoğunluğu sıfırdır. Benzer şekilde, yarıiletkenlerin derinliklerinde de aşırı yük yoğunluğu sıfırdır. Çünkü yarıiletkenin derinliklerinde elektron ve hol yoğunluğu (içsel (ntrinsic) yarıiletkenlerde) birbirine eşittir. Yüklü bir elektrot nasıl çözelti içindeki pozitif ve negatif yüklü iyonların üzerine elektriksel alan uygularsa, benzer şekilde OHP üzerindeki yük tabakası da yarıiletken içindeki elektron ve holler üzerinde bir elektriksel alan uygular. Bu nedenle elektron ve holler yüzey yakınında eşit sayıda bulunmazlar. Bu elektronik bulut, çözelti içindeki elektrota bitişik iyonik buluta benzer ve yarıiletken içindeki potansiyel değişim, elektrolit içindeki potansiyel değişimi gibi ele alınır (Şekil 1.8).

Yarıiletken yüzeyinde veya yakınında bulunan, elektron veya hollerin yüzeye difüzyonu, arayüzeyde önemli değişiklere neden olur. Yüzey yükünün yeterince yüksek konsantrasyonlara ulaşması durumunda yarıiletken/çözelti ara yüzeyi, metal/çözelti ara yüzeyine benzer ve potansiyel fark çözelti içerisine doğru değişir. Böyle bir durumda ara yüzdeki potansiyel farkın büyük kısmı Helmholtz-elektriksel çift tabakada olurken, yarıiletken içindeki düşüş nispeten daha küçük olacaktır. Diğer taraftan, çok düşük elektrolit konsantrasyonları için (<0.1 M), yarıiletkenin yüzeyindeki adsorbe edilen yüklerin tümünü dengelemek için dış Helmholtz düzlemindeki (OHP) iyonlar yetersiz kalır. Bu yükler, dış Helmholtz düzleminin çok ötesine uzanan bir bölgede, yani Gouy-Chapman tabakasından dengelenir. Bu katmandaki potansiyel dağılım, bir yarıiletken içindeki serbest yük bölgesine (SCL) benzemektedir ve Gouy-Chapman teorisi ile izah edilir. Elektrolit konsantrasyonu yeterince yüksek olduğunda Gouy difüz tabakası ihmal edilir (Bockris, 2000; Rajeshwar, 2006).

1.4. Yarıiletken/Çözelti Arayüzeyinde Yük Birikimi (Serbest Yük Tabakası) ve Bant Bükülmesi

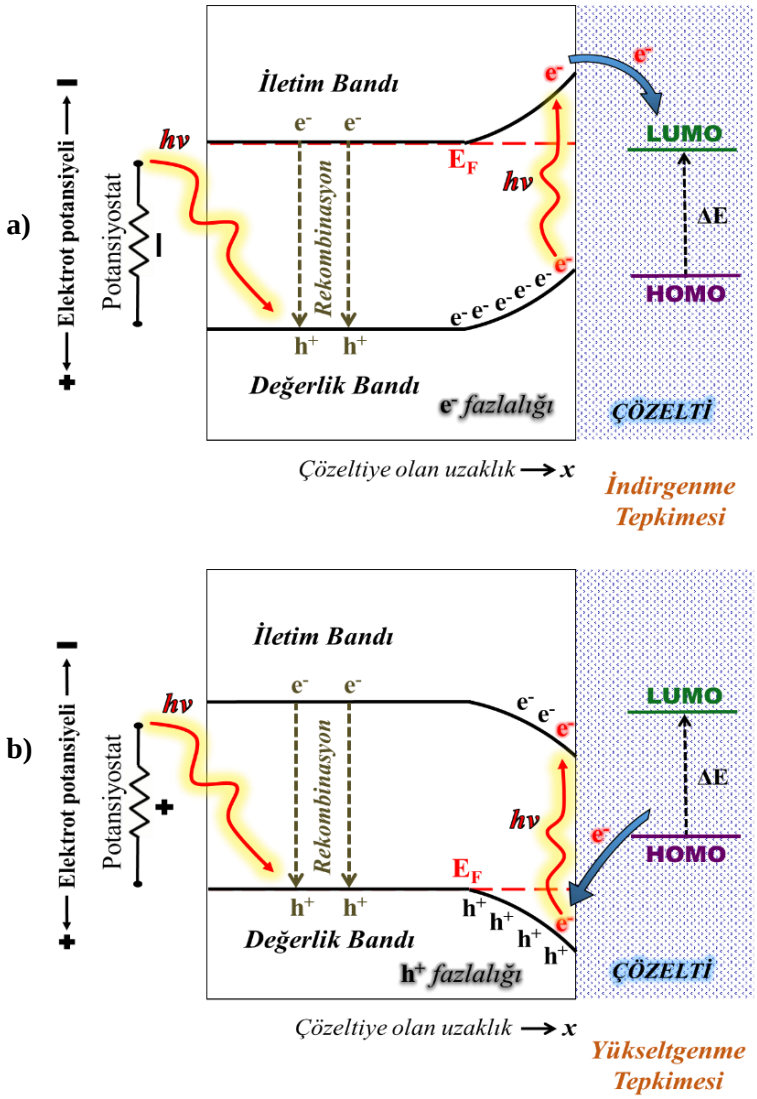
Bir yarıiletken bir elektrolit çözelti ile temas ettiğinde, çözelti içinde reaksiyona girebilecek bileşenlerin redoks potansiyeli (E_{redoks}) ile yarıiletkenin Fermi düzeyinin (E_F) farklı seviyelerde olmasından dolayı, elektrokimyasal potansiyelde bir değişim olur. Arayüzeyin dengelenmesi için bir fazdan diğerine yük akışına ihtiyaç vardır ve böylece yarıiletken içinde dâhili bir elektriksel alan oluşur. Bu elektriksel alan, yüklerin ayrılması ve birikimi ile ilişkili olup fotouyarılmış elektron ve hollerin etkin bir şekilde birbirinden ayrılmasına katkıda bulunur. Bu sayede rekombinasyon oranı azaltılır. Yük birikimi, bir yarıiletkenin yüzeyine veya arayüzüne yakın bir yerde bulunur ve yarıiletkenin derinliklerinden gelen yüklerin arayüzey boyunca birikmesiyle oluşur. Bu duruma bağlı olarak bantlarda bükülme meydana gelir. Bant bükülme miktarı yarıiletkenin Fermi seviyesi ile elektrolit içindeki türlerin redoks potansiyellerinin farklılığına bağlıdır. Bükülmenin olduğu

bu bölgeye “Serbest yük tabakası (SCL)” adı verilir ve bu tabaka çözelti tarafındaki iyonların yol açtığı elektrostatik çekim etkisiyle malzemenin sınır yüzeyinde zıt yüklü birikimin uyarılması sonucu ortaya çıkar. Öte yandan, dışardan bir güç kaynağı ile yarıiletken malzemeye bir yük biriktirme (artı veya eksi) gerçekleştirildiğinde, yine sınır yüzeyinde bu yükler birikir ve çözelti tarafındaki zıt yüklü iyonlar ile dengelenir. Şekil 1.9’ da, bir yarıiletkenin bir elektrolit çözeltisine daldırılmadan önce ve daldırıldıktan sonraki davranışı gösterilmektedir. Yarıiletkenin Fermi seviyesi (E_F) iletim bandına yakınken, çözeltide bulunan ve ara yüzeyde reaksiyona girebilecek bileşenin redoks potansiyeli (E_{redoks}), kimyasal türlerin indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerine ait potansiyellerin arasına düşmektedir. Yarıiletken çözelti ile temas ettikten sonra, yarıiletkenin Fermi seviyesi ve elektrolit içindeki bileşenlerin redoks potansiyeli, dengenin kurulması için aynı hizada eşitlenmektedir.



Şekil 1.9. n-tipi bir yarıiletken için (a) çözeltiye daldırmadan önce, (b) çözeltiye daldırdıktan sonra enerji bant diyagramı, bant bükülmesi ve serbest yük tabakasının (SCL) oluşumu

Bir yarıiletken için, elektrot/elektrolit arayüzeyi dışında dikkate alınması gereken diğer önemli özellik “bant bükülmesi” dir. Bu olayı daha iyi anlamak için, bant bükülmesi ve fotoakım üretimi Şekil 1.10’ da detaylı olarak şematize edilmiştir.



Şekil 1.10.a) Fotokatotta ve b) Fotoanotta gerçekleşen bant bükülmesi ve fotoakım üretimi

Çözelti konsantrasyonunun yeterince yüksek tutulması dışında, harici bir kaynak aracılığıyla malzemeye dışardan bir potansiyel uygulayarak da arayüzeyde yük birikimi gerçekleştirilebilir. Şekil 1.10' da görüldüğü gibi, dışardan bir güç kaynağı ile yarıiletken malzemeye bir yük biriktirme (negatif veya pozitif)

gerçekleştirildiğinde sınır yüzeyde bu yükler birikir ve çözelti tarafındaki zıt yüklü iyonlar ile dengelenir. Çözelti tarafındaki yük tabakası nedeniyle, potansiyel düşüş ve yük birikimi yarıiletkenin içerisinde gerçekleşir. Böylece, OHP' yi dolduran iyonik yük işaretine bağlı olarak yüzey yakınında yarıiletkenin bant yapısı aşağı ya da yukarı doğru bükülür.

Yarıiletken elektrota dışarıdan negatif bir potansiyel uygulanırsa, yarıiletkenin arayüzeye yakın kısmında değerlik bandı üzerinde elektronlar (e^-) birikir ve bantlar yukarı doğru bükülür (Şekil 1.10 (a)). Yarıiletkenin değerlik bandı üzerine yarıiletkenin bant aralığına eşit ya da daha büyük enerjili ışığın düşmesiyle, bu elektronlar iletim bandına uyarılır. Bu işlem yarıiletkenin iç kısımlarında gerçekleşirse elektron ve holler rekombinasyona uğrayabilirken; uyarılmanın yarıiletkenin SCL bölgesinde yani bant bükülmesinin meydana geldiği alanda gerçekleşmesiyle, bu bölgedeki elektriksel alana bağlı olarak elektron ve holler etkili bir şekilde birbirinden ayrılır. İletim bandına başarılı bir şekilde transfer edilen elektronlar, çözelti içinde bulunan kimyasal türün LUMO seviyesine aktarılır ve böylece indirgenme reaksiyonun gerçekleşmesini sağlarlar. Diğer taraftan, yarıiletken üzerine dışardan pozitif bir potansiyel uygulanması durumunda, tam tersi bir sürecin işleyeceği kesindir. Bu durumda, yarıiletkenin arayüzeye yakın kısmında artan hol (h^+) yoğunluğu bantların aşağı doğru bükülmesine neden olur. Yarıiletkenin değerlik bandı üzerine düşen ışığın etkisiyle iletim bandına etkili bir şekilde taşınabilen elektronlar, çözeltide bulunan bileşenin HOMO seviyesi üzerine aktarılarak yükseltgenme reaksiyonunu gerçekleştirirler (Şekil 1.10 (b)).

Yarıiletken/çözelti arayüzeyinde gerçekleşecek tepkimeler için önemli olan, bant konumu, bant bükülme miktarı ve E_{iB} ile E_{fb} arasındaki fark ile yarıiletkenin derinliklerinde bulunan serbest elektron konsantrasyonudur.

Yük birikimi ve potansiyel dağılımı, yüzeye iletilen yüklerin miktarına ve malzeme içindeki düşük enerjili donörlerin yoğunluğuna bağlıdır. Yük yoğunluğu ve elektrot/çözelti arayüzeyine karşılık potansiyel fark arasındaki ilişki "*Poisson denklemine*" göre;

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{\rho\,(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \tag{1.14}$$

şeklinde ifade edilir. Burada; Φ: iki faz arasındaki potansiyel fark, ρ: yarıiletkenden x uzaklıktaki yük yoğunluğu, ε: yarıiletkenin dielektrik sabiti, ε_0: vakum dielektrik sabitidir. Bu eşitlik yardımıyla ilgili matematiksel işlemler yapılarak, bir yarıiletken malzeme içinde sınır yüzeyinden itibaren ne kadar derinliğe dek bir yük birikmesinin (potansiyel gradiyentinin) meydana geleceği yani bant bükülme miktarı aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

$$w_{(SCL)} = \left[\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{A^2 e N_q}(E - E_{fb})\right]^{1/2} \tag{1.15}$$

Karşılıklı yük birikiminin meydana geldiği her arayüzeyde ortaya çıkan kapasitif etki ve buna karşılık ölçülen kapasitans değerinin irdelenebilmesi için, aşağıda verilen "*Mott-Schottky*" eşitliği kullanılır (Bockris, 2000).

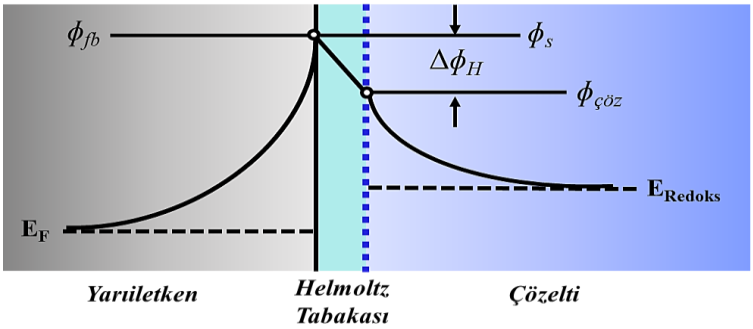
$$\frac{1}{C_{SC}{}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_q}\left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e}\right) \tag{1.16}$$

Burada, C_{SC}: yarıiletkende yük birikimine ait kapasitans (serbest yük tabakası; bant bükülmesi), E_{fb}: Flatbant potansiyeli (V), w: bant bükülme (space charge layer, depletion layer) genişliği, N_q: alıcı/verici yoğunluğu (cm^{-3}), ε: yarıiletkenin dielektrik sabiti, ε_0: vakum dielektrik sabiti ($8.854x10^{-15}$ F/cm), e: elektron yükü

(1.602×10^{19} Coulomb), A: yüzey alanı (cm), k: Boltzman sabiti ($1.38x10^{-23}$ J/K), T: sıcaklık (K), E: uygulanan potansiyel (V), anlamına gelmektedir. E' ye karşı $1/C_{SC}^2$ grafiğe geçirildiğinde, pozitif/negatif eğimli eksenin x eksenini kestiği nokta üzerinden E_{fb} belirlenebilir. ε_0, ε ve A bilinen değerler olmasından dolayı, Nq (N_D/N_A) değeri ise, eğimden rahatça bulunabilir.

1.5. Uygulanan Potansiyelin Değiştirilmesiyle Bant Bükülmesinde Meydana Gelen Değişiklikler ve Flatbant Potansiyeli

Katkılı yarıiletkenlerin iletkenliği bile genellikle bir elektrolit çözeltisininkinden daha düşüktür. Bu yüzden yarıiletken elektrotun, bir elektrolit çözeltisine temas ettirilmesiyle hemen hemen tüm potansiyel düşüş yarıiletken elektrotun sınır tabakasında ve çok az arayüzeyin çözelti tarafında gerçekleşir (Şekil 1.11). Bu durum, metal elektrotlardaki durumun tam tersidir.

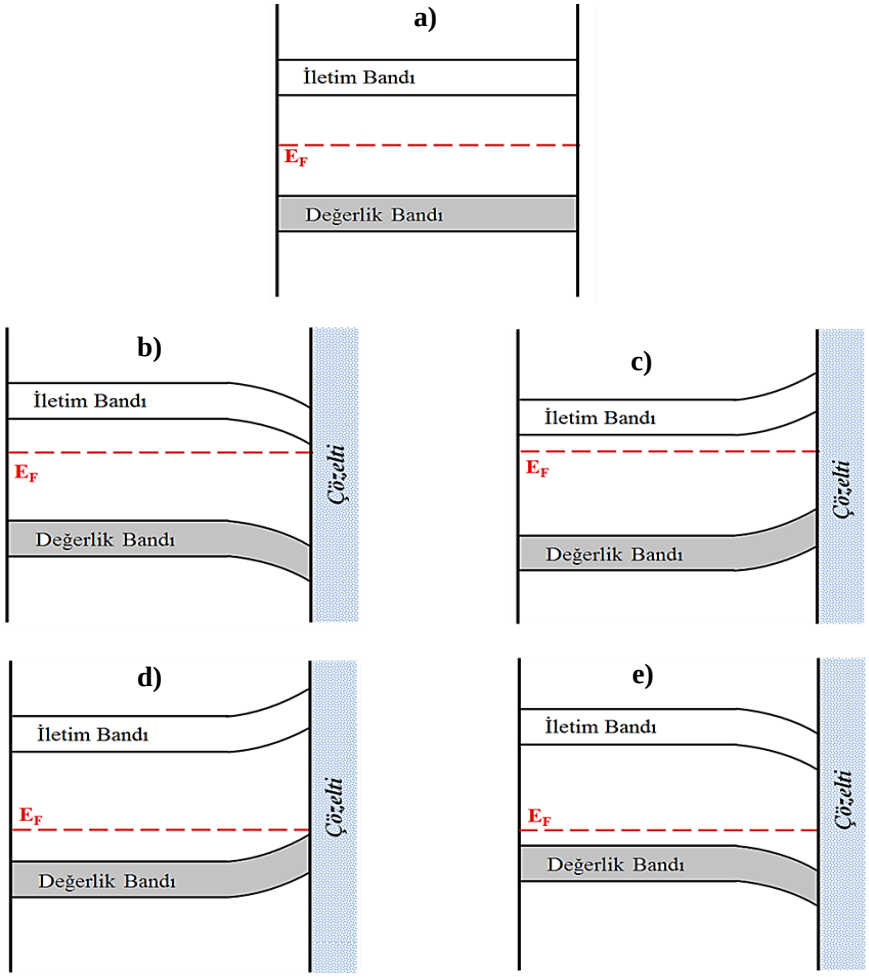


Şekil 1.11. Yarıiletken/çözelti arayüzeyindeki potansiyel değişim

Yarıiletkenin derinliklerinde potansiyel (Φ =0) sıfır olarak kabul edilirse, yüzey bölgesinde elektrostatik potansiyelin (Φ) değişimi, bantların bükülmesini gerektirir. Bir yarıiletkenin çözeltiye daldırılmasıyla arayüzeye yakın kısmında bant kenarlarının enerjilerindeki değişim ve dolayısıyla bant bükülme büyüklüğü ve yönü, uygulanan potansiyel ile değiştirilebilir. Bir n-tipi yarıiletken elektrot için, yüzey potansiyeli (Φ_s) yarıiletkenin derinliklerine göre daha pozitif hale getirilirse,

hol yoğunluğu yüzeye yakın yerlerde artacak şekilde katı içinde bir yük dağılımı gerçekleşir. Bu durumda bantlar aşağıya doğru bükülür ve böylece iletim bandındaki elektronların konsantrasyonu arttırılır (Şekil 1.12). Buna "*Zenginleşme Tabakası (Enrichment layer)*" denir. Yüzey potansiyelinin daha negatif olması durumunda ise (Φ_s <0), tersi yönde değişimin gerçekleşeceği açıktır. Bu kez yüzeye yakın bölgede bantlar aşağı doğru bükülür ve yüzeydeki elektron konsantrasyonu azaltılır. Bu durumda oluşan "*Tükenme Tabakası (Depletion Layer)*" dır. Aynı şekilde, p-tipi yarıiletkenlerde durum tam tersidir. Bantlar yukarı doğru bükülürse Zenginleşme Tabakası' ndan, aşağıya doğru bükülürse Tükenme Tabakası' ndan bahsedilir (Bott, 1998; Bockris, 2000; Schmickler ve Santos, 2010). Diğer taraftan, elektrostatik potansiyelin sabit olduğu (yani, yarıiletken boyunca Φ=0) özel potansiyel, sıfır yük potansiyeline (E_{pzc}) eşdeğer olan "*Flatbant potansiyeline (Düz bant potansiyeline; E_{fb})*" işaret eder. Aşırı elektrik yükünün olmadığı durumlarda (fazla elektron varlığında negatif; fazla hol varlığında pozitif), bu bantlarda elektron ve hollerin enerjileri, mesafeden bağımsız olur ve Şekil 1.12 (a)' da görüldüğü gibi "*Flatbant*" durumu gözlenir. Flatband durumunda, yarıiletken üzerinde ara yüzeyde aşırı negatif veya pozitif yük birikmesi ve bant bükülmesi yoktur (Bockris, 2000).

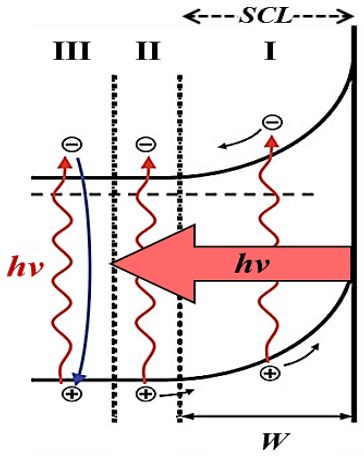
Flatbant potansiyeli, fotoelektrokimyasal sistemlerde fotoelektrotlarda gerçekleşecek reaksiyonlar için önemli bir niceliktir. Özellikle suyun fotoelektrolizi, fotoanot olarak kullanılacak yarıiletkenin Flatbant potansiyeli, H^+/H_2 çiftinin redoks potansiyelinden daha yüksek olduğunda gerçekleşebilir. Flatbant potansiyeli, yapısal ve elektronik özellikler yoluyla istenilen seviyeye değiştirilebilir. Negatif Flatbant potansiyelleri olan malzemelerden yapılmış bir fotoanot ile donatılmış fotohücreler, harici bir potansiyel uygulamaya gerek kalmaksızın su molekülünü ayrıştırabilirler. Alternatif olarak, diğer tüm malzemeler su ayrışması için toplam gerilimi oluşturmak için bir potansiyel uygulanmasını gerektirir.



Şekil 1.12. Bantlarda meydana gelen değişiklikler: a) Flatbant durumu; n-tipi yarıiletken için b) zenginleşme tabakası, c) tükenme tabakası; p-tipi yarıiletken için d) zenginleşme tabakası, e) tükenme tabakası (Bott,1998; Bockris, 2000; Schmickler ve Santos, 2010)

Fotokataliz çalışmalarında fotoanot olarak kullanılacak yarıiletkenlerin etkili bir şekilde ışığı soğurması ve yük taşıyıcılarının (e^-/h^+) etkili bir şekilde birbirinden ayrılması, verimlilik açısından oldukça önemlidir. n-tipi bir yarıiletkenin fotoanot olarak kullanılması durumunda, bant içinde ışığın soğurulması ve elektron/hol çiftinin rekombinasyona uğraması, bükülmenin gerçekleştiği kısımlarda

farklılık gösterir. Şekil 1.13' te görülmekle beraber, ışık yoğunluğu, yüzeyden uzaklaştıkça katlanarak azalır (Lambert-Beer yasası). Yüzeyden II numaralı bölgenin son kısmına kadar üretilen tüm yük taşıyıcıları, fotoakıma katkıda bulunurken (bölgeler I ve II), buna karşılık III. bölgede üretilen tüm taşıyıcılar rekombinasyona uğrayarak tekrar birleşmektedir. Metal oksitler gibi düşük absorpsiyon katsayısına sahip yarıiletken malzemelerde, elektron/hol çiftlerinin çoğu yüzeyden çok uzakta üretilir ve bu yük taşıyıcılar, arayüzeye ulaşmadan önce yeniden birleşirler (Van de Krol, 2012).



Bölge I:
- *En şiddetli absorpsiyon*
- *Yük ayrımı*
- *Alan destekli taşıma(Sürüklenme)*

Bölge II:
- *Absorpsiyon (I numaralı bölgeye göre daha az)*
- *Difüzyonla taşıma*
- *Holler, yeniden birleştirmeden önce I. bölgeye ulaşabilir.*

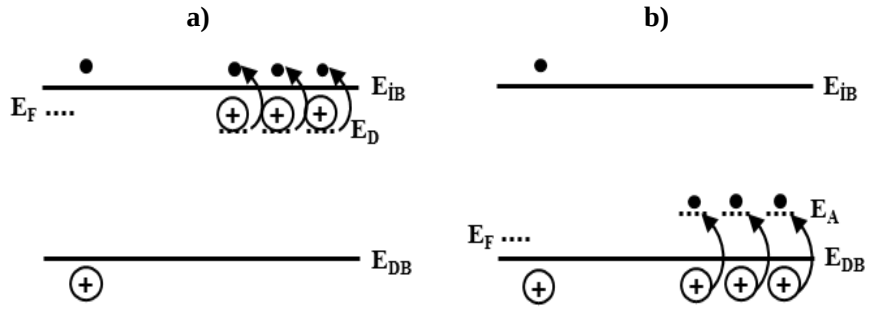
Bölge III:
- *Absorpsiyon (ışık şiddeti oldukça azdır)*
- *Rekombinasyon*

Şekil 1.13.n-tipi bir yarıiletken fotoanotta tükenme tabakasının oluşumuyla beraber absorpsiyon ve rekombinasyon bölgeleri (Van de Krol, 2012)

Fotokatalizde, bant bükülmesi (ve dolayısıyla w) ne kadar büyük olursa, yük taşıyıcılarının ayrılması (e^-/h^+) o kadar hızlı gerçekleşir ve böylece rekombinasyonunun en aza indirgenmesi sağlanmış olur. Dolayısıyla, fotokataliz çalışmalarında kullanılacak yarıiletken elektrotların bantlarında meydana gelen bükülmenin genişliği, PEC hücrenin etkinliği açısından oldukça önemlidir.

1.6. Yarıiletkenlerde Katkılama: Bant yapısındaki Değişim ve Kusur Kimyası

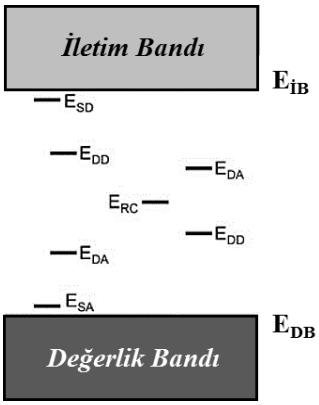
Yarıiletken fotoelektrotlar elektriksel özelliklerini geliştirmek için çoğunlukla n- ya da p-tipi katkılanırlar. İletim bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki holler, alıcı ve verici atomların (dopantlar) enerji düzeylerine yerleşerek yeni ikincil bir malzeme yaratabilirler (Şekil 1.14). Örneğin, bir arsenik atomu (V-A Grubu elementi), kristalin silikona (Grup IV-A elementi) katkılandığında bir elektron verici olarak davranır ve iletim bandının hemen altında (yaklaşık -0.05 eV içinde) bir enerji seviyesi; E_D meydana getirir (Şekil 1.14). Oda sıcaklığında, verici (donor) atomların çoğu iyonize olurlar ve her biri, bir İB elektronu vererek, verici atomda izole pozitif bir alan bırakır. Böyle bir malzemede elektriksel iletkenliğe "*çoğunluk taşıyıcıları (majority carriers)*" olarak adlandırılan İB elektronları katkı sağlar, İletkenliğe sadece küçük bir katkıda bulunan hollere ise "*azınlık taşıyıcıları (minority carriers)*" denir. Verici atomlarla katkılı bir malzeme n-tipi yarıiletkendir. Bir alıcı atom (örneğin, Galyum, Grup III-A elementi) silisyuma katkılanırsa, değerlik bandının hemen üzerinde yeni bir enerji seviyesi; E_A meydana getirir. Elektronlar, DB' dan bu alıcı bölgelere uyarılırlar. Bu durumda, holler çoğunluk taşıyıcılar, elektronlar azınlık taşıyıcıları ve malzemede p-tipi yarıiletkendir (Bard ve Faulkner, 2001).



Şekil 1.14.a) n-tipi, b) p-tipi katkılanmış yarıiletkenlerde enerji düzeylerinin şematik gösterimi (Bott, 1998; Bard ve Faulkner, 2001)

Bazı katkı maddeleri, geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerin optik absorpsiyonunu veya yarıiletkenin yüzeyinde katalitik aktiviteyi arttırabilirler (Şekil 1.15). Bazı katkı maddeleri ise, rekombinasyon merkezleri olarak işlev gören orta boşluklu yığın enerji düzeyleri yaratarak yarıiletkenin özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir. Yabancı katyon veya anyondan oluşan katkı maddelerinin yanı sıra, malzemede doğal nokta kusurları da bulunmaktadır. Örneğin, örgü (lattice) içinde yer alan boşluklar (vacancies), dokular arası ara geçişler (interstitials (interstisyel)) ya da substituent olarak adlandırılan başka bir atom veya grubun yerini alan ya da bir molekülde belirli bir konumu işgal eden atomların varlığı gibi. Bu substituent atom veya iyonlar, normal atomik alanlar arasındaki boşluklara eklenir. Yarıiletkenlerin yapısı içinde meydana gelen bu kusurlar da, yarıiletkenlerin optik, elektronik ve katalitik özelliklerini etkilemektedirler. Bunlar, içsel kimyasal kusur reaksiyonları ya da örgü stokiyometrisinde meydana gelen değişiklikler ile oluşmaktadırlar. Neredeyse her kusur bir şekilde materyalin performansını etkilediğinden, katkı ve kusur konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi anlama ve tahmin etme kabiliyeti, etkili fotoelektrot tasarımında büyük önem taşır (Van de Krol, 2012).

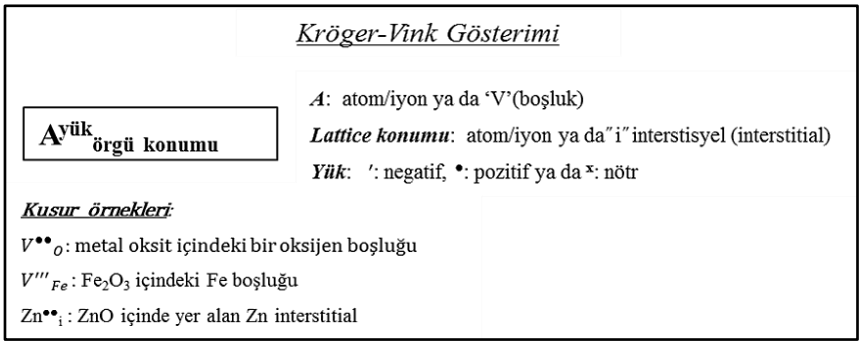
Düşük intrensik yük taşıyıcı mobiliteleri nedeniyle metal oksit fotoelektrotlar, çoğunlukla verici ve alıcı türlerle katkılanmaları gerektirir. Örneğin, Fe_2O_3 kristali içindeki bir Fe^{3+} bölgesindeki Ti^{4+} verici (donor) tipi bir katkı maddesidir. Verici atom tarafından eklenen ekstra değerlik elektronu, verici çekirdeğe zayıf şekilde bağlıdır ve iletim bandına uyarılır, burada iletkenliğe katkıda bulunur. Aksine, alıcı (acceptor) tipi katkı maddeleri içindeki holler değerlik bandına uyarılabilir. Bir hol, eksik bir elektrona eşdeğer olduğu için, bunu, değerlik bandından alıcı türlerin enerji seviyesine kadar uyarılmış bir elektron olarak da görebilirsiniz.



Şekil 1.15. Bir yarıiletken içinde çeşitli katkıların enerji düzeyleri (S:sığ, D:derin, A:alıcı, D:verici) (Van de Krol, 2012)

Şekil 1.15 incelendiğinde, verici (donor) ya da alıcı (acceptor) türler, sırasıyla orta sıranın altı ya da üstünde olabilir. Ara boşluk halleri olarak da tanımlanabilen (RC) düzeyler ise genellikle bir yarıiletkende rekombinasyonun en çok gerçekleştiği merkezlerdir. Derin katkı maddeleri (DD) enerji düzeyleri, ya optik olarak aktif merkezler ya da katalitik olarak aktif yüzeyler olarak işlev görürler (Van de Krol, 2012).

Kovalent bağlı yarıiletkenlerde, tüm kafes (lattice) alanları birbirine benzediğinden katkılama oldukça basit ve kolaydır. Bu, GaAs gibi polar bir bileşik için bile geçerlidir. Bu materyalde, örneğin Si, Ga ve As kafes alanlarına katkılanabilir. İyonik bağlı malzemeler için durum oldukça farklıdır, çünkü büyük elektrostatik çekim, anyon ve katyonların değişimini engeller. Bu, aşağıda belirtildiği üzere, yarıiletken malzemelere katkılamaya belirli kısıtlamalar getirmektedir.



Şekil 1.16.İyonik katılarda nokta kusurları için Kröger-Vink gösteriminin temel unsurlarını özetleyen diyagram (Van de Krol, 2012)

Çeşitli katkı maddelerinin metal oksitlere ve diğer iyonik materyallere katkılanması, Şekil l.16' da özetlenen Kröger-Vink gösterimi ile kolayca anlaşılabilir (Van de Krol, 2012). Kusur (defect) reaksiyonları, kütlenin, örgü sitokiyometrisinin ve yükün korunmasını gerekli kılar. Kimyasal kusur reaksiyonları tanımlanırken, tıpkı diğer kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi kütle ve yükün korunmasını gözetmek gerekir. İyonik katıların kusur kimyasında farklı olan şey, kafes alanındaki stokiyometrinin korunmasıdır. Örneğin, Fe_2O_3 yarıiletkenini ZnO ile katkılanırsa, iki çinko iyonu Fe' in yerini alır ve iki oksijen iyonu da Fe_2O_3' ün kristal örgüsünde bulunan üç oksijen atomundan ikisinin yerini işgal eder. Bu, üçüncü oksijen alanının boş kalması demektir, bu da oksijen boşluğuna neden olur:

$$2\,ZnO \xrightarrow{Fe_2O_3} 2\,Zn'_{Fe} + 2\,O^{x}_{O} + V^{\bullet\bullet}_{O} \qquad (1.17)$$

Bu reaksiyon kendiliğinden meydana gelmeyeceği için, geri dönüşümlü bir reaksiyon değildir. Bu, çözünme reaksiyonu için bir denge sabiti tanımlayamayacağı anlamına gelir. Daha yakın incelersek, Eşitlik 1.17' de verilen reaksiyonda, kütle, yük ve örgü stokiyometrisinin muhafaza edildiği açıkça görülmektedir. Oksijen bakımından zengin bir atmosferde sentez yaparak Eşitlik 1.17' deki oksijen boşluğundan kurtulmaya çalışılabilir. Bu durumda hem kütle hem de örgü

stokiyometrisi oksijen gazı eklendiğinde korunur; bu da yükün bir hol ilavesiyle dengelenmesi gerektiği anlamına gelir:

$$2\ ZnO + {}^{1}/_{2}\ O_{2(g)} \xrightarrow{Fe_2O_3} 2\ Zn'_{Fe} + 3\ O^{x}{}_{O} + h^{\bullet} \quad (1.18)$$

Bir hol varlığında, Fe_2O_3 yarıiletkeni p-tipi iletkenlik gösterir. Bununla birlikte, aslında metal oksitler, alıcı özellikte bir madde ile katkılandıklarında bile n-tipi kalırlar. Bu durumda, holün Eşitlik 1.18' e göre sol tarafındaki bir elektron ile değiştirilmesi daha uygun olur. Yabancı Zn katkısının yükü, sırasıyla bir iyonik ($V^{\bullet\bullet}{}_{o}$) ve bir elektronik kusur ($h^{\bullet}$) ile dengelenir (Eşitlik 1.17 ve 1.18) (Van de Krol, 2012).

Bu iyonik ve elektronik dengeleme mekanizmaları arasındaki farkı daha ayrıntılı göstermek için, Ti katkılı Fe_2O_3 yarıiletkeni aşağıda örnek verilmiştir.

$$6\ TiO_2 \xrightarrow{3\ Fe_2O_3} 6\ Ti^{\bullet}{}_{Fe} + 9\ O^{x}{}_{O} + {}^{3}/_{2}\ O_{2(g)} + 6\ e' \quad (1.19)$$

$$6\ TiO_2 \xrightarrow{4\ Fe_2O_3} 6\ Ti^{\bullet}{}_{Fe} + 12\ O^{x}{}_{O} + 2\ V'''_{Fe} \quad (1.20)$$

$$3\ O^{x}{}_{O} + 2\ V'''_{Fe} \leftrightarrow {}^{3}/_{2}\ O_{2(g)} + 6\ e' \quad (1.21)$$

İyonik dengeleme reaksiyonunu elektronik dengelemeden çıkartırsak, yani Eşitlik (1.20)' yi ters çevirir ve Eşitlik (1.19)' dan çıkartırsak Eşitlik (1.21) elde edilir. Bu eşitlik ise, yukarıda verilen iki geri dönüşümsüz reaksiyon arasındaki farkın, tersinir bir indirgeme/yükseltgenme reaksiyonu olarak yazılabileceğini gösterir. Bunun önemli bir sonucu, bir katkı maddesinin eklenmesinin tek başına bir metal oksit fotoelektrotun iletkenliğini arttırmak için yeterli olmadığıdır. Diğer

taraftan, hem katkısız hem de katkılı metal oksitler için geçerli olmakla beraber, n-tipi metal oksitler için standart oksijen indirgeme reaksiyonu;

$$V^{\bullet\bullet}_O + {}^1\!/_2\, O_{2(g)} + 2\, e' \leftrightarrow O^x_O \qquad (1.22)$$

ile ifade edilmektedir.

Katkılanmış metal oksitler için, yabancı metal iyonları kusur yoğunluklarını etkiler. Farklı/yabancı bir katkı maddesinin bir yarıiletkene eklenmesi, yarıiletkende zıt yüklü kusurların konsantrasyonunu arttırmakta fakat aynı yüklü kusurların konsantrasyonunu azaltmaktadır (Van de Krol, 2012). Metal oksitlerdeki katkı maddelerinin konsantrasyonu çoğunlukla en fazla % 1-2 ile sınırlıdır ve bu, ~10^{21} cm^{-3} dolayında bir taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gelir. Daha yüksek konsantrasyonların etkili olması muhtemel değildir ve hatta katkı maddesi fazının ayrılmasına yol açabilir.

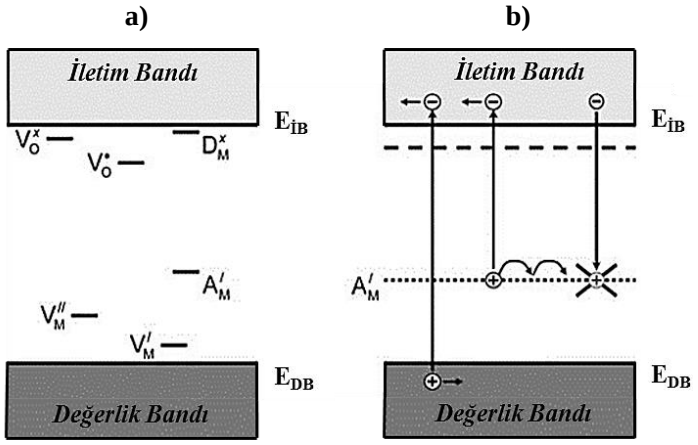
Eşitlik (1.17)' den Eşitlik (1.20)' ye kadar, her bir iyonik dengeleme reaksiyonu için sadece bir tip iyonik kusur düşünülmüştür. ZnO katkılı Fe_2O_3 durumunda, Zn alıcısı, bir oksijen boşluğu yerine bir katyonik interstisyel ($Fe_i^{\bullet\bullet\bullet}$) ile dengelenmektedir. Fakat interstisyel Fe' nin daha yüksek yükü onu enerjik olarak daha az elverişli hale getirir. Benzer şekilde, Eşitlik (1.20)' de gösterilen reaksiyonda demir boşlukları yerine oksijen interstisyelleri, Ti donor atomları ile dengelenmektedir. Ancak bu durumda interstisyel anyonların büyük boyutu bunu engellemektedir. Genel olarak verici katkı maddeleri, katyon boşlukları veya elektronlar tarafından dengelenirken; alıcı katkı maddeleri, anyon boşlukları, katyon interstisyelleri veya holler tarafından dengelenmektedir. Hangi tür iyonik kusurun oluşacağı, kristal yapısına, iyonik yarıçapa ve iyonun yüküne bağlıdır.

Metal oksitlerdeki birçok kusur, çoklu oksidasyon durumlarına sahip olabilir. Örneğin, nötr oksijen boşlukları, iki aşamalı olarak iki değerli türlere iyonize edilebilir (Van de Krol, 2012).

$$V^{x}{}_{O} \leftrightarrow V^{\bullet}{}_{O} + e' \quad (1.23)$$

$$V^{\bullet}{}_{O} \leftrightarrow V^{\bullet\bullet}{}_{O} + e' \quad (1.24)$$

Karşılık gelen iyonizasyon enerji seviyeleri, Şekil 1.17 (a)' da gösterilmektedir. Verici seviyeleri iyonlaşma öncesi yüklere göre belirlenirken, alıcı seviyeleri, iyonlaşma sonrası yüklere göre belirlenir. Dolayısıyla, D^{x}_{M} sığ bir verici, A'_{M} ise derin bir alıcıdır. Şekil 1.17 (b)' de, optik olarak aktif derin alıcı (deep acceptor) seviyelerine sahip n-tipi bir yarıiletken metal oksitte fotouyarımdan sonra yük aktarımı şematize edilmektedir. Uyarımdan sonra, holler komşu alıcı seviyeleri üzerinden arayüzeye atlamak zorundadırlar (Van de Krol, 2012).



Şekil 1.17.a) Çeşitli alıcı (A) ve verici (D) seviyelerini gösteren varsayımsal bir metal oksit için enerji diyagramı, b) Optik olarak aktif derin alıcı seviyelerine sahip n-tipi metal oksit için uyarılmadan sonra, hollerin komşu alıcı seviyeler üzerinden arayüzeye atlaması (Van de Krol, 2012)

Yukarıda özetlendiği gibi, sığ donörler n-tipi bir oksitin iletkenliğini arttırmak için kullanılır. Oksijen boşlukları genellikle sığ donörler olarak düşünülür. Bununla birlikte, özellikle geniş bant aralığına sahip birçok yarıiletken metal oksitte, tekli iyonize oksijen boşluklarının oda sıcaklığında iyonizasyon enerjisi (> 3 kT) sığ

donör olarak düşünülebilmeleri için çok yüksektir. Bu, iletkenliğin çoğunlukla nötr oksijen boşluklarının iyonlaşmasıyla belirlendiğini ifade etmektedir (Eşitlik 1.23). Diğer taraftan, Eşitlik (1.23) ve (1.24)' te gösterilen reaksiyonların mekanizmalarının reaksiyon (1.22)' den biraz farklı olduğuna dikkat edilmelidir. Şekil 1.17 (b)' de gösterildiği gibi, alıcı seviyelerdeki elektronlar optik olarak iletim bandına uyarılabilir. Bu, materyalin bant aralığından daha az enerji gerektirir. Böylece, katkılı metal oksitlerin görünür ışığı soğurması bu yolla sağlanmış olur (Van de Krol, 2012).

1.7. Fotokataliz Teknolojisi ile Biyokütlenin/Organik Atıkların Parçalanması ve Hidrojen Eldesi

Son yıllarda, Malzeme Bilimi ile Temel Bilimlerin disiplinler arası işbirliğiyle yeni nanoyapılı fotokatalizörlerin geliştirilmesi, materyal çöktürme metotlarının optimizasyonu ve çevresel konularda artan bilinçle birlikte, biyokütleden hidrojen eldesi/organik kirleticilerin fotokatalitik giderilmesi konularına olan ilgi artmıştır.

Hidrojen, günümüzde tartışmasız değerli bir enerji taşıyıcısıdır ve gelecekte yenilenebilir enerji üretimi ve dağıtımına yönelik altyapıların geliştirilmesi ile giderek daha değerli hale gelecektir. Bu süreçte, hidrojenin ekonomik bir şekilde ve çevre dostu olarak üretilmesi, depolanması ve kullanılması için yeni ve geliştirilmiş teknolojiler ortaya çıkmaktadır. PEC hücrelerdeki gelişmeler ve güncel araştırmalarla, hidrojenin biyokütle gibi yenilenebilir ve temiz kaynaklardan büyük ölçekli üretimi, kısa vadede özellikle önemli olacaktır.

Diğer taraftan, pestisitler, hormonlar, ilaçlar, fenoller, yüzey aktif maddeler ve boyalar gibi kirletici organik maddelerin atık sulardaki varlığı, genotoksik ve mutajenik özelliklerinden dolayı, insan sağlığı ve çevre için ciddi sorunlardan birisidir. Adsorpsiyon, çökeltme, flokülasyon ve ters osmoz gibi konvansiyonel teknikler, organik kirleticileri uzaklaştırmadan basitçe aktarır veya onları yoğunlaştırılmış halde toplarlar. Fotokataliz gibi elektrokimyasal yöntemler,

hidroksil radikal oluşumunun avantajlarını ve elektrokimyanın verimliliğini birleştirmeleri bakımından organik kirleticilerin bozunumunu ve mineralizasyonu için iyi alternatifler yöntemler olarak görülmektedir. Fotoelektrokimyasal yöntemler, organik atıkların kısa sürede bozunmalarını sağlayarak toksisiteyi azaltmalarının yanı sıra bu kirletici maddeleri tamamen temizleyebilmektedirler (Bessegato ve ark., 2014).

Bu amaçla tasarlanan bir fotoelektrokimyasal hücre; anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç bileşenden oluşmaktadır. Anot fotokatalizörden oluşur ve bu nedenle genel olarak "fotoanot" olarak adlandırılır. Fotokatalizör bir n-tipi yarıiletken olduğunda, yarıiletkenin değerlik bandı üzerine düşen ışığın etkisiyle oluşan holler, yarıiletkendeki yükseltgenme (oksidasyon) reaksiyonlarının (bu ister biyokütlenin parçalanması ister bir organik kirleticinin parçalanması olsun) gerçekleşmesini sağlarken, değerlik bandından iletim bandına uyarılan elektronlar ise, bir dış devre aracılığıyla katota aktarılır ve katot yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarını gerçekleştiriler (hidrojen iyonunun, moleküler hidrojene indirgenmesi). Sistemi tamamlayan üçüncü bileşen ise iletkenliği artırmak ve pH' yı belirlemek için ilave edilen bir elektrolitten ibarettir. Bu şekilde bir PEC hücrede biyokütlenin/organik maddelerin bozunmasıyla birlikte hidrojen elde edilmesinde yükseltgenme ve indirgenme alanları birbirinden ayrılmakta ve böylece H_2 gazı kolaylıkla elde edilmektedir (Lianos, 2011).

Fotokataliz çalışmalarında çoğunlukla biyokütleyi temsil etmesi bakımından, yüksek verimle parçalanmaları ve mevcut yenilenebilir biyokütle ürünleri olmalarından dolayı metanol, etanol ve gliserol gibi popüler maddeler incelenmiştir (Lianos, 2011). Yarıiletken fotoanotun üzerine düşen ışık sonucu elektronların uyarılması ile fotoanotta oluşan holler, ya Eşitlik (1.25)' e göre bir biyokütlenin oksidasyonunu ya da Eşitlik (1.26)' ya göre organik bir türün parçalanmasını gerçekleştirirken, iletim bandı üzerinden katota aktarılan elektronlar hidrojen iyonlarını hidrojen gazına dönüştürürler (Mills ve Hunte, 1997).

$$\text{Biyokütle} + H_2O \xrightarrow{\text{yarıiletken}} CO_2 + H_2 \quad (1.25)$$

$$\text{Organik Kirlilik} + O_2 \xrightarrow{\text{yarıiletken}} CO_2 + H_2O + \text{mineral asitler} \quad (1.26)$$

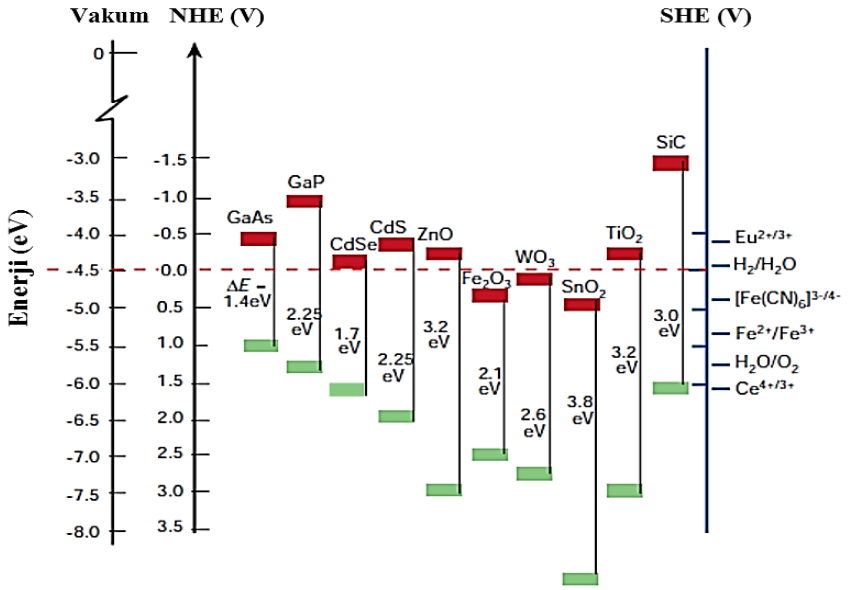
Sonuç olarak bu şekilde tasarlanan bir PEC hücrede biyokütlenin/organik atıkların fotokatalitik parçalanması sonucu moleküler hidrojen üretimi (H_2) eş zamanlı olarak gerçekleşebilmektedir.

1.8. Fotokatalitik Hücrelerde Kullanılan Fotoaktif Yarıiletken Metal Oksit Fotokatalizörler

Fotokataliz, elektrik ve hidrojen üretimi, organik bileşiklerin oksidasyonu, dezenfeksiyon gibi birçok uygulamaya sahip yeni bir alandır. Günümüzde "fotokataliz" sistemlerin ana uygulamaları, Güneş ışığının doğrudan bir enerji taşıyıcısı haline getirilmesi ve istenmeyen çevresel kirleticilerinin (organik ve inorganik bileşikler) parçalanmasını kapsamaktadır. Her ne kadar fotokataliz teknolojisi umut verici olsa da, pratik kullanımı, esasen e^-/h^+ çifti' nin rekombinasyonundan kaynaklanan düşük verimlilik ile sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle, yük taşıyıcılarını verimli bir şekilde ayıran ve rekombinasyon oranını en aza indirebilen yeni malzemeler elde etmek için araştırmalar devam etmektedir (Fu ve ark., 2008).

Genel olarak bu sitemlerde kullanılan fotoaktif elektrotlar iki temel fonksiyonu yerine getirmelidir:

• Güneş enerjisinden maksimum absorpsiyonu elde etmek için optik fonksiyon,
• Kimyasal türlerin ayrıştırılması/parçalanması (su, organik atıklar, vb.) için katalitik fonksiyon. (Bak ve ark., 2002).



Şekil 1.18. Çeşitli yarıiletkenler için bant aralığı pozisyonları (kırmızı renk: iletim bandı; yeşil renk: değerlik bandı) (Gratzel, 2001)

Şekil 1.18' de, çeşitli sulu elektrolit çözeltiler ile temas halinde olan bazı yarıiletkenlerin bant pozisyonları verilmiştir. Bant aralığı enerji değerleri gösterilmiş olmakla beraber, sağ tarafta bazı redoks çiftlerinin standart potansiyel değerleri verilmiştir. Termodinamik açıdan Şekil 1.18'de görüldüğü üzere, kimyasal bir türü fotoindirgemek için, yarıiletkenin iletkenlik bandı kimyasal türlerin indirgenme potansiyelinden daha negatif olmalı; kimyasal bir türün fotooksidasyonu için, yarıiletkenin değerlik bandı kimyasal türlerin yükseltgenme potansiyelinden daha pozitif olmalıdır. Fotokatalitik çalışmalarda bant aralığı bakımından umut vaat eden yarıiletkenlerin çoğu (GaP, CdS, CdSe vb.) toksik özellik göstermelerinden dolayı, kullanımlarının sınırlandırılması söz konusudur. GaAs bant aralığı açısından (Eg: 1.4 eV) güneş enerjisi dönüşümü için mükemmel bir aday malzeme olmasına karşılık; ne yazık ki, bu yarıiletken sulu ortamda kararlı değildir ve ya anodik ya da katodik korozyona uğrar. Ayrıca korozyon reaksiyonları sonucu oluşan $As(OH)_3$ ve AsH_3 oldukça toksiktir. Aynı şekilde Cu_2O de 2.2 eV bant aralığı ile hem anodik hem de

katodik korozyona uğramaktadır. Bunlara alternatif olarak, toksik özellik göstermeyen ve kimyasal olarak kararlı olan yarıiletken özelliğe sahip metal oksitlerin kullanımı giderek yaygın hale gelmeye başlamıştır.

İyi bir yarıiletken fotokatalizör, fotoaktivite ve fotokararlılık gibi özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca inert ve ucuz olmalılar. Küçük bant aralığı enerjisine sahip olmak, gün ışığını daha verimli kullanmayı sağlar. Metal oksit yarıiletkenler, ayarlanabilir bant aralığı enerjilerine (E_g), indirgeyici ve oksidatif işlemler için uygun bant kenar pozisyonlarına ve fotokorozyon direncine sahip olmaları nedeniyle fotokatalitik uygulamalar için uygundurlar. Sürdürülebilir performans sergileyen fotoelektrotların çoğu, oksit malzemelerden imal edilmektedir. Çünkü bahsedilen bu hususlar yalnızca diğer malzeme türlerine kıyasla fotoelektrot olarak üstün özelliklere sahip görünen oksit malzemelerle sınırlıdır. *Bu nedenle, son yıllardaki çalışmalar yarıiletken fotokatalizde en umut verici metal oksit malzemeleri olmalarından dolayı, n-tipi TiO_2 ve n-tipi ZnO içeren araştırmalar üzerinde odaklanmıştır* (Yu ve Yu, 2008; Sapkal ve ark., 2012; Avşar, 2013).

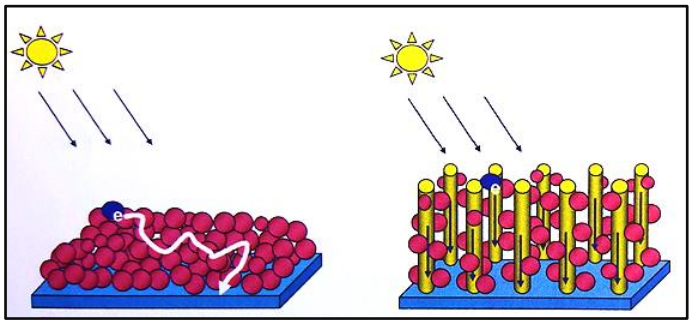
Genel olarak, fotokatalitik sistemlerde kullanılacak fotoelektrotların, yarıiletkenlik ve elektrokimyasal özellikler bakımından birkaç özel gereksinimi karşılaması beklenmektedir. Bunlar şu şekilde özetlenebilir (Bak ve ark., 2002; Van de Krol, 2012):

- Görünür bölgede ışık absorpsiyonu için uygun bant aralığı,
- Uygun flatbant potansiyeli,
- Kimyasal türlerin oksidasyon potansiyelleri ile uyumlu bant kenarı pozisyonları,
- Yük taşıyıcılarının etkili ve hızlı bir şekilde ayrılması,
- Etkili şekilde yük taşınması,
- Karanlıkta ve aydınlatmada yüksek kimyasal kararlılık; "Fotokorozyon direnci",

- Kimyasal türlerin oksidasyonu için düşük aşırı gerilimler,
- Düşük üretim maliyeti ve bakım kolaylığı,
- Nanoyapıda diziler.

Şu anda, tüm bu gereksinimleri karşılayacak özelliklere sahip bir malzeme üretilememiştir. Bunlarla birlikte, morfolojik ve yapısal özellikler (partikül boyutu, yüzey alanı), iyi yük ayrımı (e^-/h^+), uygun fotonik verimlilik gibi materyal ile ilgili tüm faktörler, foto(elektro)kataliz sistemlerin başarısını etkiler. Kristal yapı ve genel morfoloji, yarıiletken üzerine düşen ışığın absorpsiyonu ile doğrudan ilişkilidir.

Fotokatalitik sistemlerde verimliliğini artırmak için, özellikle elektrokimyasal çöktürme yöntemleri ile hazırlanan nanoyapılı malzemeler yeni özel fiziksel ve kimyasal özellikler sunabilmeleri adına dikkat çekmektedir. Yakın zamanda nanoçubuk, nanoduvar, nanolevha, nanofiber, nanotüp gibi oldukça düzenli nanoyapıda diziler, ağırlıklı olarak yüksek yüzey alanlarına sahip oldukları için bu alanın uygulamalarında fark yaratmıştır (Bessegato ve ark., 2014). Nanoyapılı morfolojinin en belirgin avantajı, spesifik yüzey alanındaki artıştır. Spesifik yüzey alanı, ortam ile malzeme arasındaki etkileşimi artırarak fotokatalizde avantaj sağlamaktadır. Yüzey alanlarının sayısındaki eş zamanlı artış, yarıiletken/elektrolit arayüzeyinde toplam yük transfer kinetiğini büyük ölçüde arttırır. Ayrıca, belirli bir morfolojide nanoyapılı malzemeler, fotoüretilmiş yük taşıyıcıları için daha kısa difüzyon yolu uzunluğu sağlayabilmektedir. Nanoyapıda hazırlanan bu malzemeler yüzey özellikleri sayesinde, etkili bir şeklide gün ışığını toplama ve dağıtma avantajı **(Işık absorplama etkinliği, Light Harvesting Efficiency)** sunabilmektedirler (Kamat, 2006) (Şekil 1.19).



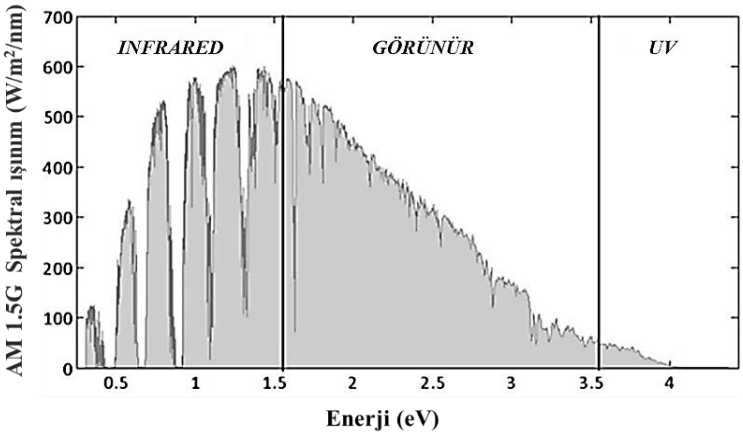
Şekil 1.19. Fotoaktif nanoyapılı bir yarıiletken malzemenin ışık toplama düzeni (Kamat, 2006)

Şekil 1.19' da nanopartikül yapıda ve düzgün hizalanmış nanoçubuk yapılı iki fotoelektrot ve bunlara ait yük taşınmaları şematize edilmiştir. Elektronun partikül yapılı filme oranla çubuk yapıda fotoanot için, sırasıyla önce iletken alt tabana ve ardından yarıiletken/elektrolit arayüzüne ulaşmak için, seyahat etmesi gereken mesafenin çok daha kısa olduğu açıkça görülmektedir.

1.9. Bir Yarıiletken Fotokatalizörün Görünür Işık İçin Aktifleştirilmesi: Bant Aralığı Mühendisliği

TiO_2 ve ZnO gibi geniş bant aralığına sahip yarıiletken metal oksitler, UV bölgesi fotokatalizörleridir ve bunların aktivasyonu görünür ışığa (%45) kıyasla Güneş enerjisinin küçük bir kısmına tekabül eden sadece UV ışığından (%5) kaynaklanmaktadır (Şekil 1.20). Buna bağlı olarak, bu malzemelerde Güneş enerjisinin kullanımı oldukça sınırlı kalmaktadır. Bu anlamda, bu fotokatalizörlerin optik tepkilerini spektrumun UV bölgesinden görünür aralığa kaydırılmasına ve görünür ışığa duyarlı hale getirilmeleri için modifikasyonlara ihtiyaçları vardır (Avşar, 2013). Bu fotokatalizörlerin aktivitesini görünür ışıkta arttırmak için çeşitli yaklaşımlar mevcuttur. Fotokatalitik özelliklerinden daha iyi yararlanabilmek ve görünür dalga boylarına daha fazla tepki vermek için, nanoyapılı materyallerin hazırlanması ve bu malzemelere katkılama yapılması potansiyel bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Yarıiletkenlerin optik özelliklerinde yapılan bu değişiklik ***bant***

aralığı mühendisliği (band gap engineering) olarak adlandırılmaktadır (Bessegato ve ark., 2014). Katkılama, elektriksel özelliklerini iyileştirmek için yarıiletkenlerin yapısına safsızlıkların eklendiği bir süreçtir. Bu yaklaşım, yarıiletken fotokatalizörlerin, geçiş metalleri ile veya non-metallerle katkılanmaları veya oksijen boşlukları oluşturma modifikasyonları olarak belirtilebilir. Metal oksit yarıiletkenlerin kristal örgüleri içerisine boşluklar şeklinde kristal kusurların eklenmesi, görünür ışık emilimini arttırmanın etkili bir yoludur. Yarıiletken bant aralığı, katkı ile değiştirilebilir ve bu sayede değerlik bandı elektronlarının iletim bandına uyarılması daha kolay olabilmektedir.



Şekil 1.20. Güneş ışığının ultraviyole, görünür ve kızılötesi bölgelerini belirten foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak AM 1.5G küresel Güneş spektrumu (Miller ve ark., 2012)

1.10. Elektrokimyasal Yöntem ile Hazırlanan Nanayapılı ZnO Yarıiletken Filmler

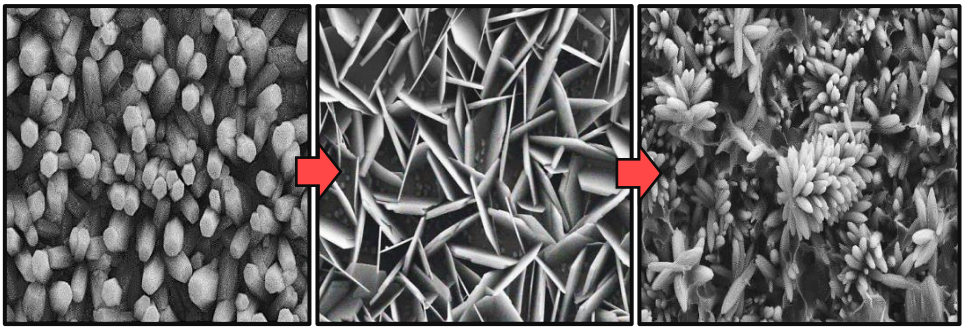
Fotokataliz çalışmalarında kullanılan PEC hücrelerin performansı, bu sistemlerde kullanılan nanayapılı yarıiletken malzemelerin özelliklerine bağlıdır. Bu amaçla kullanılan yarıiletken malzemelerin performansı ise, sentez tekniği, yarıiletkenin morfolojisi, nanopartikül boyutu, kristalografik özellikleri ve bunlara bağlı ortaya çıkan optoelektronik özelliklere bağlıdır. Bu nedenle yarıiletken

malzemenin nanoyapısını, morfolojik ve kristolografik özelliklerini kontrol etmek, fotokataliz açısından son derece önemlidir.

Literatürde bugüne kadar organik kirleticilerin giderilmesi, biyokütlenin fotodegradasyonu ile hidrojen üretimi çalışmalarında, fotoanot malzemesi olarak genellikle nanokristal titanyum dioksit (TiO_2) (sırasıyla rutil ve anatase için 3.0 ve 3.2 eV) yarıiletkeni kullanılmıştır. Bunun nedeni, titanyum dioksitin çoğu kimyasal ortamda kararlı oluşu ve ince gözenekli bir film olarak sol-jel tekniği gibi kimyasal yöntemlerle kolayca sentezlenebilmesidir. Fakat TiO_2' nin toksik oluşu, Güneş ışınımının sadece UV bölgesini soğurması, buna ek olarak nanokristal TiO_2' de elektron-hol rekombinasyon olasılığın fazla olması bu yarıiletken malzemenin dezavantajları arasında sayılabilir. Diğer birçok metal oksit ve n-tipi yarıiletken fotoaktif malzeme olarak kullanılmak üzere incelenmiş, fakat bugüne kadar istenilen verim elde edilememiştir.

Gün ışığının çok geniş bir bölgesinde aktivite gösterebilen, verimliliği daha yüksek malzemelerin geliştirilmesi yönünde çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Yarıiletken fotokatalizde n-tipi TiO_2' e alternatif olarak en güçlü aday, n-tipi çinko oksittir (ZnO). ZnO yarıiletkeni, katkılamaya bağlı olarak geniş bir aralıkta değişen iletkenlik ve bant aralığına sahip, saydam, rekombinasyon oranı düşük, elektron transfer hızı yüksek, daha iyi optoelektronik özelliklere sahip, düşük maliyetli ve çevre dostu bir malzemedir. Ayrıca, TiO_2 hazırlamak için kullanılan yöntemlerin sınırlı oluşuna rağmen ZnO elde etmek için çok çeşitli yöntemler (elektrokimyasal çöktürme, moleküler ışın epitaksi, metal organik kimyasal buhar biriktirme ve spin kaplama, vb.) kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında; elektrokimyasal çöktürme yöntemi, ZnO elde etmek için kullanılan diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında; basit oluşu, düşük sıcaklıklarda çalışmaya olanak sağlaması, daha geniş yüzeylere uygulanabilirliği, morfolojinin daha denetimli olması, yüksek tekrarlanabilirlik gibi avantajlar sağlamaktadır. Elektrokimyasal çöktürme yöntemi fotokataliz çalışmalarında, istenilen katalitik özelliklere sahip malzeme hazırlanmasında önemli bir rol oynamaktadır.

Nanoyapılı filmlerin morfolojileri değiştikçe, elektronik ve katalitik özellikleri de değişmektedir. TiO_2' in çoğunlukla nanopartikül yapıda olmak üzere, nanotüp, nanoçubuk dışında daha farklı nanoyapılarda hazırlanamamasına karşın, ZnO' in çeşitli geometrilerde kristalleşmeye doğal bir yeteneği vardır. Nanoçubuk, nanoiğne, naolevha, nanoçiçek, nanotel, nanokemer, vb. birçok farklı nanoyapıda ZnO filmi elde edilebilmektedir (Wang, 2004) (Şekil 1.21). Bununla birlikte, ZnO nanoyapıların morfolojileri, boyutları, yapısal ve kristolografik özellikleri elektrokimyasal sentez yöntemi ile kontrol edilebilmektedir (Tena-Zaera ve ark., 2012; Jiao ve ark., 2013). Çöktürme ortamına ilave edilen çeşitli inorganik iyon ve organik maddeler ile büyüme mekanizması kontrol edilebilmekte ve böylece farklı kristal yönelimlerine sahip, farklı morfolojilerde ZnO nanoyapılar hazırlanabilmektedir.



Şekil 1.21. Farklı morfolojilerde hazırlanmış nanoyapılı ZnO filmler (Kıcır ve ark., 2016)

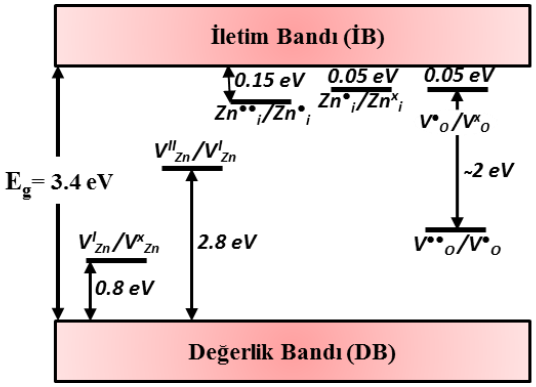
Yarıiletken malzeme üzerine ışık düşürüldüğünde, elektron/hol çiftinin oluşmasını takip eden süreçlerde, malzemenin nanoyapısı verimlilik açısından doğrudan belirleyicidir. Yarıiletken içinde rekombinasyon oranı, yük transfer hızı kristalografik özellikler tarafından belirlenir. ZnO' in kristal örgüsü içerisine farklı iyonların katkılanmasıyla, ZnO' in istenilen özellikleri (katalitik, optik, elektronik, vb.) iyileştirilebilmektedir. Bu nedenle, yüksek katalitik etkinlik sergileyecek morfolojide ZnO nanoyapıların geliştirilmesi ve bu ZnO nanoyapıların kristal

yönelimlerini, örgü parametrelerini, kusur oranlarını, bant yapılarını denetimli bir şekilde, olası en yüksek fotokatalitik verimliliği sağlayacak koşullara yaklaştırmayı hedefleyen çalışmalara ihtiyaç vardır.

Elektrokimyasal yöntemle farklı nanoyapılarda ZnO film sentezi, çöktürme kinetiği, OH^- iyonu üretimi ve çözelti derinliğinden yüzeye Zn^{2+} iyonunun taşınma hızı ile kontrol edilir. Aslında, Zn kaynağı olarak kullanılan Zn tuzunun konsantrasyonu her iki olay için de önemlidir. Bununla birlikte, çökelme potansiyeli gibi kullanılan elektrokimyasal sentez parametreleri de morfolojiyi etkilemektedir. Tena-Zaere ve ark. 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada, elektrokimyasal OH^- üretiminin ve elektrot yüzeyi yakınında Zn^{2+} konsantrasyon gradyentinin kritik rolünü göstermişlerdir. Bununla birlikte, çeşitli iyonların (sentez banyosunda olan) kapatma etkisinin (capping effect), elektrokimyasal çöktürülen ZnO nanoyapılarının tercihli yönelimleri üzerinde etkili olduğu literatürde sıklıkla bildirilmiştir. Örneğin, Pradhan ve Leung (2008a) yaptıkları çeşitli çalışmalarda, 2D nanoyapılı (nanoduvar) ZnO filmlerin elektrosentezini gerçekleştirmişler ve hızlı ZnO çökelme koşulları altında (0.1 M $Zn(NO_3)_2$ + 0.1 M KCl ve -1.1 V çöktürme potansiyeli), klorür iyonlarının polar (002) yüzeyi üzerindeki kapatma etkisine ait mekanizmayı açıklamışlardır. Ayrıca, $Zn(NO_3)_2$ konsantrasyonunun değiştirilmesiyle birlikte (0.1 M' dan 0.0001 M' a azaltılmasıyla), morfolojinin nanoduvar yapıdan nanodisk, nanobaşak ve nanodirek yapılara değiştiğini göstermişlerdir.

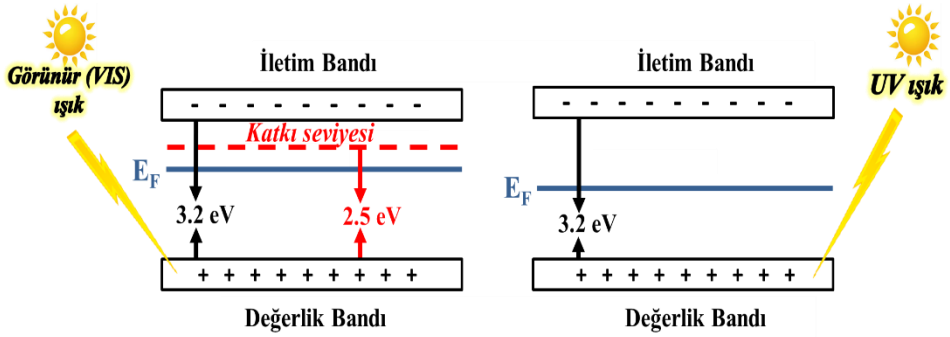
Bu doğrultuda, literatürde sulu ortamda elektrokimyasal yöntemle farklı derişimlerde çinko tuzları (çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$), çinko klorür ($ZnCl_2$), çinko asetat ($C_4H_6O_4Zn$), vb.) ve farklı katkılardan (hekzametilentetramin, tiyoüre, amonyum klorür, amonyak, KCl, amonyum asetat,) oluşan çözeltiler kullanılarak, farklı morfolojilerde ZnO nanoyapılar elde edilmiştir. ZnO nanoyapıların hazırlanmasına yönelik diğer çalışmalar, yüzey hazırlama, büyümenin gerçekleştirildiği zemin, sentez süresi, sıcaklık ve pH' nın etkisi üzerine odaklanmıştır (Peulon ve Lincot, 1998).

Diğer taraftan, ZnO yarıiletken nanoyapıların geniş bir alanda kullanılabilmesi için yapı içinde kusur kontrolü ve bununla ilişkili olarak yük taşıma parametrelerinin geliştirilmesi gerekmektedir. ZnO' in çok zengin bir kusur kimyası vardır (Şekil 1.22). Çinko oksit üzerine birçok çalışma yapılmış olup bu yarıiletkenin özellikleri ve kusur kimyası arasında çok fazla ilişki kurulamamıştır. Kusur çalışmalarının 20 yılı aşkın süredir devam etmesine rağmen, nanoyapılı malzemelerin geliştirilmesi ve birçok uygulamada kullanılabilmesi bakımından bu çalışmaların yeniden gözden geçirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. İstenilen optoelektronik, katalitik, manyetik ve fotokimyasal özelliklere sahip nanoyapıda ZnO filmler hazırlayabilmek için yüzey kusurlarını kontrol edebilmek gerekmektedir.



Şekil 1.22. ZnO'in doğal yapısındaki kusurların elektronik enerji seviyeleri. (Zn: Çinko, V: Boşluk, O: Oksijen, İ: Geçiş (interstisyel) yerleri; $^{\bullet}$: pozitif yük, $'$: negatif yük, x: sıfır yükü temsil etmektedir.) ($Zn_i^{\bullet\bullet}$, $Zn_i^{\bullet}$, Zn_i^{x}, $V_o^{\bullet\bullet}$, $V_o^{\bullet}$: Verici kusurlar; V''_{Zn}, V'_{Zn}: Alıcı kusurlar) (Schmidt-Mende ve MacManus-Driscoll,2007)

Bu nedenle, ZnO nanoyapılar farklı değerliğe sahip iyonlarla katkılanmakta ve bu katkıların ZnO' in morfolojisi ve kristolografik özellikleri (tanecik büyüklüğü, örgü parametreleri, vb.) üzerine etkileri incelenmektedir. Ayrıca bu katkılar, ZnO' in doğal örgüsü içinde yer alan kusurları da etkilemekte ve buna bağlı olarak ZnO' in elektronik, optik ve katalitik özellikleri de değişmektedir (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. Katkılı (sol taraf) ve katkısız (sağ taraf) ZnO yarıiletkeni için görünür ve UV ışığı ile aydınlatılması üzerine değişen bant aralığının ve elektron geçişinin şematik gösterimi (Avşar, 2013, uyarlanmıştır)

Literatürde çoğunlukla geçiş ve soy metallerle katkılama yapılarak ZnO' in bant aralığı daraltılmaya çalışılmıştır (Avşar, 2013). Bant aralığındaki azalma, ışık absorpsiyon kapasitesinde bir artış ve absorpsiyonun görünür ışığa kayması anlamına gelir. Bu süreçte katkılar elektron ve holler için tuzaklar gibi davranırlar ve elektron/hol rekombinasyon oranını düşürürler. Katkılı ZnO filmlerin Fermi enerji seviyeleri katkısız ZnO' inkinden daha düşüktür. Uyarılmış elektronlar katkı seviyeleri üzerine aktarılırlar, böylece elektron-hol rekombinasyon hızının ve oranının azaltılması sağlanabilmektedir. *Elektronlar, elektron tuzakları veya aktif bölgeler olarak işlev gören katkı seviyeleri üzerinde biriktikçe, Fermi seviyesi, iletim bandına daha da yakınlaşır.* Katkılar ayrıca arayüzeyde yük aktarım hızını ve buna bağlı olarak fotokatalitik aktiviteyi arttırırlar.

1.11. Çalışmanın Amacı

İstenilen düzende, homojen dağılım ve tekrarlanabilirlik ile iyi tanımlanmış farklı nanoyapıların elde edilmesinin fotokatalitik çalışmalara yönelik uygulamalar açısından önemli olduğu iyi bilinmektedir. Yarıiletken malzeme üzerine ışık düşürüldüğünde, elektron/hol çiftinin oluşmasını takip eden süreçlerde malzemenin nanoyapısı verimlilik açısından doğrudan belirleyicidir. Bu nedenle, tez çalışmasının ilk kısmında, elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile morfolojik ve kristalografik

özellikler denetimli şekilde değiştirilerek katalitik etkinliği yüksek, nanoyapılı ZnO filmlerin (çubuk, levha, çiçek) üretimi geçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, çeşitli destek elektrolitlerin morfoloji üzerindeki etkisi [potasyum klorür (KCl), amonyum asetat (CH_3COONH_4) ve sodyum asetat (CH_3COONa)] detaylı olarak incelenmiş ve aydınlatılmıştır. Tekrarlanabilirliği daha iyi anlamak için morfolojiyi çubuk yapıdan levha ve çiçek yapıya dönüştüren mekanizma detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Morfolojik özelliklerin ve buna bağlı olarak gelişen optik, elektronik ve yüzey özelliklerinin katalitik aktivite üzerindeki etkisi, etanolün anodik oksidasyonu ile fotokatalitik degradasyonu sırasında elektrotların etkinliği ile ilişkilendirerek aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde, elde edilen nanolevha yapılı filmlerin fotokatalitik özelliklerinden daha iyi yararlanabilmek ve daha yüksek dalga boylarındaki ışımalara daha fazla tepki verebilmeleri için, bu morfolojideki ZnO filmlere farklı oranlarda Mn^{2+}/Al^{3+} katkılamalar yapılmıştır. Katkılama ile nanolevha yapılı ZnO filmlerin morfolojik ve kristalografik özellikleri, dolayısıyla optik, elektronik ve yapısal özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. İlave edilen katkıların; nanoyapıların boyutları, morfolojisi, örgü parametreleri, bant yapısı, optik, elektronik ve yüzey özellikleri üzerine nasıl etki ettiği detaylı olarak incelenmiş ve aydınlatılmıştır. Ayrıca, katkılama ile değiştirilen bu özelliklerin, etanolün fotokatalitik degradasyonu üzerine etkileri kapsamlı olarak araştırılmıştır. Bununla birlikte, katkısız ve katkılı ZnO nanoyapıların katalitik aktiviteleri, elektrotların etkinliği ile ilişkilendirilerek karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Bu tez çalışması ile yenilenebilir enerji teknolojileri alanında bilgi birikimine ve uygulanabilir süreçlerin tasarımına yönelik katkı yapılmaya çalışılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, tez konusu kapsamında incelenen ve yararlanılan kaynaklara ait özet bilgiler 3 bölüme ayrılarak verilmiştir.

2.1. Fotokatalitik Aktivite ile İlgili Çalışmalar

Nanoyapıdaki yarıiletken malzemeler, özellikle metal oksitler sahip oldukları iyi optik, elektronik ve diğer fiziksel özellikler nedeniyle, fotokataliz uygulamaları açısından ilgi görmektedir. Bu tür çalışmaların çoğunda, kimyasal ortamda kararlı oluşu ve sol-jel tekniği gibi kimyasal yöntemlerle kolayca sentezlenebilme avantajlarından dolayı fotoanot malzemesi olarak, nanokristal titanyum dioksit (TiO_2) tercih edilmiştir. Bununla beraber, kullanılan diğer fotokatalizörlerin etkinliklerini arttırmak amacıyla, TiO_2 yarıiletkeni ile ikili bileşikleri hazırlanmıştır. Ancak, son yıllarda yapılan birçok çalışmada ZnO' in TiO_2' e kıyasla önemli avantajları olduğu ortaya konmuştur.

Sakthivel ve ark., (2003) güneş ışığını kullanarak TiO_2, ZnO, Cu_2O, ZrO_2, ∂-Fe_2O_3, WO_3 ve CdS yarıiletken malzemelerin katalitik aktivitelerini, "asit kahverengi-14" boyasının fotokatalitik olarak parçalanması reaksiyonunda incelemişler ve ZnO yarıiletkeninin bu seri içinde en aktif fotokatalizör olduğunu rapor etmişlerdir.

ZnO ve TiO_2 yarıiletkenlerin katalitik etkinliklerini kıyaslayan başka bir çalışma **Vu ve ark. (2013)** tarafından gerçekleştirilmiştir. Onlar aynı zamanda morfolojinin aktivite üzerindeki etkisini araştırmışlar ve bu amaçla hidrotermal yöntem kullanarak paslanmaz çelik tel örgü üzerine farklı morfolojilerde ZnO nanoyapılar çöktürmüşlerdir. Elde ettikleri örgü destekli bu farklı ZnO nanoyapıların aktivitelerini metilen mavisinin fotokatalitik parçalanma reaksiyonunda, ticari TiO_2 partikülleri ile karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Sentezledikleri nanoyapılı ZnO filmlerin, referans olarak kullandıkları TiO_2' e göre çok daha yüksek etkinlik

gösterdiğini, ayrıca nanoçubuk yapılı ZnO filmlerin diğer nanoyapılı ZnO filmlere göre daha iyi katalitik aktivite sergilediğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte, çubuk uzunluğunun da katalitik aktivite üzerindeki etkisi incelenmiş, bu amaçla farklı uzunluklarda elde edilen ZnO nanoçubuk filmler için metilen mavisinin bozunma reaksiyonu zamana bağlı çalışılmıştır. Daha kısa uzunluklarda hazırlanmış ZnO nanoçubukların daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Venkatesha ve ark., (**2012**) yılında yaptıkları bir çalışmada elektrokimyasal sentez parametreleri ile morfolojinin kontrol edilebileceğini ve morfolojinin kontrol edilebilir olmasının katalitik etkinlik çalışmalarında önemli olduğunu vurgulamışlardır. Bu amaçla, elektrokimyasal yöntemle çiçek yapıda ZnO mikroyapılar sentezlemişler ve akım yoğunluğu ve pH' nın morfoloji üzerine etkisini araştırmışlardır. Kontrollü bir büyümenin düşük elektrolit konsantrasyonunda düşük akım yoğunluğu altında mümkün olduğunu, yüksek akım yoğunluğu altında ise düzensiz bir büyümenin gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, elde ettikleri bu ZnO yapıların fotokatalitik davranışlarını, Levafix Mavi CA (LB) boyasının UV ışık altında fotokatalitik olarak parçalanmasına karşı araştırmışlardır. Bununla birlikte, ticari ZnO' in de LB' nin fotokatalitik olarak parçalanmasına karşı davranışını incelemişler, ticari ZnO' in etkinliğinin sentezlenen çiçek yapıda ZnO filmlerle kıyaslandığında daha düşük olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu sonuç, belirli bir morfolojiye sahip nanoyapılı ZnO filmin elektron transferi açısından nanoparçacıklardan oluşan filmlere oranla daha avantajlı birer fotokatalizör olduğunu desteklemektedir.

Mclaren ve ark., (2009) morfoloji ile tanecik büyüklüğünün fotokatalitik aktivite üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla solvothermal sentez yöntemini kullanarak, literatürde yaygın olarak çalışılan TiO_2 yarıiletkenine oranla özellikle organiklerin fotokatalitik ayrışması ve suyun fotoelektrolizi ile hidrojen üretiminde daha yüksek etkinlik gösterdiğini belirttikleri ZnO' i farklı morfolojilerde sentezlemişlerdir. Sentezlemiş oldukları hekzagonal levha ve çubuk yapıda ZnO

filmleri, metilen mavisi bileşiğinin fotokatalitik parçalanmasına karşı incelemişler ve hekzagonal levha yapıdaki ZnO filmin, çubuk yapıdaki filme oranla daha iyi katalitik etkinlik gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. Fotokataliz için, polar (002) yüzeyinin non-polar (100) ve (101) yüzeylerinden daha aktif olduğunu rapor etmişlerdir.

Yine 2009 yılında yapılan başka bir çalışmada **Kislov ve ark., (2009)** ZnO numunelerin fotokatalitik aktivite ve fotokararlılıkların, kristalografik yönelimlerine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Klauson ve ark. (2015) ise, çeşitli morfolojilerde ZnO nanoyapılar (nanoiğne, nanoçubuk, nanopiramit şeklinde ZnO kristalleri ve çubuk ile piramit şeklinde ZnO kristallerin üzerine levha yapıda çöktürülmüş ZnO hiyerarşik yapılar) sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu malzemelerin aktivitelerini dört farklı organik kirleticinin (metil-tert-butil eter (TBE), humik asit (HA), N,N-dimetil-p-nitrosoaniline (RNO) ve prednisolon (PNL)) fotokatalitik oksidasyonuna karşı incelemişlerdir. Ayrıca, ticari P25 titanyum dioksit (Evonik) fotokatalizörünün etkinliğini de yine bu dört organik kirleticinin katalitik parçalanmasına karşı araştırmışlardır. Nanoyapılı ZnO filmlerin tümü, bu dört organik kirleticinin fotokatalitik olarak parçalanmasında ticari TiO_2 filminden çok daha iyi katalitik etkinlik gösterdiği belirlenmiş, ayrıca her bir nanoyapılı ZnO filmin fotokatalitik etkinliğinin birbirinden önemli derecede farklılık gösterdiği rapor edilmiştir. Bununla birlikte, her bir organik kirleticilerin fotokatalitik parçalanmasında etkin olan nanoyapılı ZnO fotokatalizörü de değişiklik göstermiştir. Bu durumu, farklı morfolojiye sahip ZnO filmlerin her birinin, yüzeyin organik atığı adsorplama yeteneği ve daha güçlü hidroksil radikallerinin ($OH^{\bullet}$) üretimi açısından yüzey özelliklerinin birbirinden farklı olmasına bağlayarak açıklamışlardır. Elde ettikleri bu sonuç, fotokataliz çalışmalarında yarıiletkenin morfolojik özelliklerinin katalitik performansı doğrudan etkilediğini açıkça göstermektedir.

Benzer şekilde morfolojinin katalitik aktivite üzerine etkisini belirleyebilmek için **Xiea ve ark. (2011)** hidrotermal yöntem ile farklı morfolojilerde (küre, çiçek, tabaka) ZnO filmler hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu filmlerin katalitik etkinliklerini, metil turuncusu bileşiğinin fotokatalitik parçalanma sürecine karşı incelenmişler ve UV ışığı altında tabaka yapıdaki ZnO filmlerin katalitik aktivitelerinin daha yüksek olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca, yarıiletkenin katalitik performansının morfolojiye ve bant yapısına bağlı olarak değişiklik gösterdiğini belirtmişlerdir.

Bir başka çalışmada, **Zi ve ark. (2014)** fotovoltaik verimlilik üzerine morfolojinin etkisini araştırmışlar, bu amaçla FTO üzerinde elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile nanotabaka ve nanotel yapıda ZnO filmi çöktürmüşlerdir. Farklı morfolojilerde ZnO filmi elde etmek için sabit akım yoğunluğu altında $Zn(NO_3)_2$ derişimini değiştirmişler, böylece çözelti derişimin morfoloji üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Konsantrasyon arttıkça morfolojinin nanotel yapıdan nanotabaka yapıya dönüştüğünü belirlemişlerdir. Yapılan fotovoltaik ölçümler sonunda nanotel yapıda ZnO filmin daha yüksek etkinlik gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. Bu durumu, nanotel yapının daha geniş yüzey alanına sahip olması sayesinde daha fazla boya maddesini adsorplayabilmesi şeklinde açıklamışlardır.

Literatürde yer alan araştırmalar incelendiğine, aşağıda maddeler halinde özetlenen sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

- Fotokataliz çalışmalarında ZnO' in morfolojik, kristalografik ve yapısal özelliklerinin fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisinin aydınlatılması için daha detaylı çalışmalara ihtiyaç vardır.
- Fotokatalitik aktivite çalışmalarında kullanılan ZnO nanoyapıları hazırlamak için elektrokimyasal çöktürme yönteminin kullanıldığı çalışma sayısının sınırlı olduğu ve farklı çalışmalarda rapor edilen sonuçların bazı hususlarda birbirleriyle önemli farklılıklarının varlığı göze çarpmaktadır.

- Ayrıca, nanoyapılı ZnO filmlerin morfolojik ve kristalografik özelliklerinin, optik ve elektronik uygulamalar üzerindeki etkisinin fotokatalitik çalışmalara oranla daha yaygın olarak araştırıldığı görülmektedir.

ZnO nanoyapıların morfolojik, kristalografik ve yüzey özelliklerinin katalitik etkinlikte önemli rol oynaması, ayrıca elektrokimyasal yöntemle ZnO' in kontrollü bir şekilde istenilen morfolojide hazırlanabilmesi günümüzde yapılan çalışmaları, elektrokimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak ZnO nanoyapıların sentezlenmesi ve sentez parametrelerinin morfoloji üzerindeki etkisinin araştırılması üzerine yoğunlaştırmıştır.

2.2. ZnO Nanoyapıların Sentezi ve Kontrollü Morfolojik Gelişim ile İlgili Çalışmalar

Uygun hizalanmış, düzenli, homojen dağılım sergileyen ve tekrarlanabilirlik ile iyi tanımlanmış farklı ZnO nanoyapılar elde etmenin fotokatalitik çalışmalarda son derece önemli olduğu kabul edilmektedir. Bu nedenle, çalışmalar istenilen özelliklere sahip ve kontrollü sentez üzerinde yoğunlaşmıştır. Elektrokimyasal çöktürme yöntemi, bu ihtiyaçlara cevap verebilecek önemli avantajlara sahiptir.

Sun ve ark., (2012) $Zn(NO_3)_2$ ve KCl' ün farklı derişimlerini içeren sulu çözeltilerden, elektrokimyasal yöntem ile ITO üzerinde ZnO nanoyapılar çöktürmüşlerdir. Çöktürme çözeltisi içinde yer alan $Zn(NO_3)_2$ ve KCl' nin derişimleri sistematik olarak değiştirilerek, NO_3^- ve Cl^- iyonlarının ZnO nanoyapıların morfolojileri üzerindeki etkisi, ZnO nanoyapıların büyüme mekanizması ve çekirdeklenmenin etkisini incelenmiştir. Deneyler, iki set halinde gerçekleştirilmiştir. İlk deney setinde, destek elektrolit KCl' nin konsantrasyonu sabit (0.1 M) tutularak, $Zn(NO_3)_2$ çözeltisinin derişimi (0.05 M ile 0.001 M arasında) değiştirilmiş ve böylece farklı NO_3^- konsantrayonlarının, çekirdeklenme hızı ve morfoloji üzerindeki etkisi araştırılmıştır. $Zn(NO_3)_2$ konsantrasyonu değiştikçe ZnO

filmlerin morfolojilerinin değiştiği taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yardımıyla ortaya konmuştur. $Zn(NO_3)_2$ derişiminin 0.05 M olması durumunda, yaklaşık 1 μm çapında, en/boy oranını oldukça düşük, geniş ve kısa ZnO nanoçubukların elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca filmin bazı bölgelerinde nanoçubukların üzerinin çinko kompleksi olduğu düşünülen birikinti ile kaplandığı bildirilmiştir. $Zn(NO_3)_2$ derişiminin 0.01 M' a düşürülmesiyle alt tabakaya dik, iyi tanımlanmış, homojen dağılmış ZnO nanoçubukların elde edildiği gösterilmiştir. Daha düşük NO_3^- konsantrasyonunda (0.005 M), morfolojinin düzgün pürüzsüz hekzagonal nanoçubuk yapıdan sivri uçlu nanokule yapılara dönüştüğü ortaya konmuştur. Nitrat derişimin daha da düşürülmesiyle (0.001 M) ITO üzerinde yer yer yüzeyin ZnO filmi ile kaplanmadan boş kaldığı SEM görüntüleri ile açıkça gösterilmiştir. Bu durumu, $Zn(NO_3)_2$ derişiminin azalmasına bağlı olarak çekirdeklenme hızının azalması şeklinde açıklamışlardır.

İkinci deney seti, klorür (Cl^-) iyonlarının elde edilen ZnO nanoyapıların şekli ve boyutu üzerine nasıl etki ettiğini belirlemek üzere yapılmıştır. Bu deneylerde ilk olarak, $Zn(NO_3)_2$ derişimi 0.01 M' da sabit tutularak, çözelti ortamında 0.1 M KCl olmaksızın ZnO sentezi gerçekleştirilmiş ve ortamda KCl olması durumunda elde edilen nanoyapılı ZnO filmi ile kıyaslanmıştır. $Zn(NO_3)_2$ derişimi sabit tutularak (0.005 M) KCl derişimi değiştirilmiş (0.1 M ile 2.0 M arasında) ve böylece yüksek konsantrasyonlarda Cl^- iyonunun elde edilen ZnO nanoyapıların şekli ve boyutunu nasıl etkilediğini incelenmişlerdir. Cl^- konsantrayonunun 0.5 M' dan daha düşük olması durumunda, Cl^- ün, çekirdeklenme hızı ve ZnO nanokristalin çekirdek oluşumu üzerinde etkisinin ihmal edilebileceği belirtilmiştir. Yüksek Cl^- konsantrasyonu varlığında ise (> 1 M) çekirdeklenmenin yüzey üzerinde sadece belirli bölgelerde olabildiği vurgulanmıştır. Elektrokimyasal çöktürme işleminde Cl^- iyonlarının "kapatma ajanı" rolü üstlendiğini ve düzgün hekzagonal ZnO nanoyapıların ancak yüksek Cl^- derişimi altında, klorür iyonlarının ZnO' in polar

(002) kristal düzlemi üzerine adsorpsiyonu ile mümkün olabileceğini rapor etmişlerdir.

Pradhan ve Leung, (2008a) elektrokimyasal çöktürme yöntemini kullanarak ITO üzerinde 1-boyutlu (1D) ve 2-boyutlu (2D) olmak üzere dört farklı morfolojide ZnO nanoyapı elde etmişlerdir. Çöktürme işlemi, $Zn(NO_3)_2$ ve KCl içeren sulu çözeltilerden, -1.1 V (Ag/AgCl) sabit potansiyelde, 70 ^oC sabit sıcaklık altında, 1D nanoyapılar için 1 saat, 2D nanoyapılar için 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Nanoyapıların boyutlarını ve morfolojilerini kontrol etmede $Zn(NO_3)_2$ konsantrasyonun etkili olduğunu vurgulanmışlardır. ZnO nanoyapıların çeşitliliği, çöktürme çözeltisi içinde $Zn(NO_3)_2$ konsantrasyonu (0.001 M ile 0.1 M arasında) değiştirilerek sağlanmıştır. Tüm sentezlerde destek elektrolit KCl' ün derişimi (0.1 M) sabit tutulmuştur. Elde edilen ZnO nanoyapıların morfolojileri SEM analizi ile karakterize edilmiştir. $Zn(NO_3)_2$ derişimi 0.1 M olarak ayarlandığında ITO üzerinde, yanal yönde büyümüş, yüzeye dik, 2-boyutlu nanoduvar yapılar elde edilirken; NO_3^- derişimi 0.05 M' a düşürüldüğünde yine 2-boyutlu üst üste istiflenmiş nanodisk morfolojide ZnO filmi elde edilmiştir. $Zn(NO_3)_2$ derişimi 0.1 M' dan 0.001 M' a doğru azaltıldıkça morfolojinin 2D nanoyapılardan 1D nanoyapılara (nanobaşak ve nanodirek) doğru değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri yardımıyla ZnO nanoyapıların büyüme mekanizması ve çöktürme kinetiği açıklanmaya çalışılmıştır. Gerçekleştirilen tüm sentezlerde 0.1 M KCl destek elektrolitin kullanılmasına rağmen, sadece 2D nanoyapılı ZnO filmlerin EDX ve XPS analizlerinde önemli miktarda Cl^- varlığı tespit edilmiştir. Bu Cl^- iyonların varlığı, oldukça elektronegatif Cl^- iyonlarının polar (002) düzlemi üzerinde adsorpsiyonundan kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Cl^- iyonlarının (002) düzlemi üzerinde adsorpsiyonu sayesinde, bu doğrultuda büyümenin engellendiği, bunun yerine nanpolar düzlemler boyunca büyümenin gerçekleştiği ve 2-boyutlu nanoduvar ve nanodisk morfolojilerin oluştuğu

belirlenmiştir. 2D nanoyapıların elde edilmesinde Cl^- iyonların önemli rol oynadığı vurgulanmıştır. Ayrıca 2D nanoyapıların oluşumu, yüksek nitrat konsantrasyonunun (0.1 M ve 0.05 M) hızlı hidroksilasyona sebep olması, hızlı hidroksilasyon kinetiğinin de (002) yönünde tercihli yönelimin üstesinden gelerek diğer düzlemler boyunca büyümeye izin vermesi şeklinde açıklanmıştır. Diğer taraftan ortamda bulunan 0.1 M KCl destek elektrolitine bağlı olarak $Zn(NO_3)_2$' ın düşük derişiminin bulunduğu çöktürme çözeltileri içinde de yeterli Cl^- iyonunun bulunduğu fakat düşük $Zn(NO_3)_2$ derişiminde, hidroksilasyonun yavaş olduğu ve yavaş hidroksilasyon kinetiğinin de iyon değişimi için yeterli zaman tanıdığı düşünülmüştür. Bu iyon değişimi sayesinde, Cl^- iyonlarının polar (002) yüzeyine adsopsiyonunun engellendiği ve böylece 1D nanoyapıda (nanobaşak ve nanodirek) ZnO filmlerin elde edildiği belirlenmiştir. Elde edilen bu ZnO nanoyapıların güneş pilleri ve sensör uygulamaları için avantaj sağlayabileceği belirtilmiştir.

Pradhan ve Leung, (2008b) yukarıda verilen çalışmalarının devamı niteliğinde yaptıkları farklı bir çalışmada, elektrokimyasal çöktürme yöntemini kullanılarak ITO üzerinde iki boyutlu (2D) ZnO nanoyapılar çöktürülmüştür. Bu çalışmada, elektrokimyasal çöktürme parametrelerini (elektrolit konsantrasyonu, çöktürme potansiyeli ve sıcaklığı) sistematik olarak kontrol ederek, yüksek hizalama ve düzgünlükle iyi tanımlanmış 2D nanoyapılar üretmenin mümkün olduğunu vurgulanmıştır. Bu amaçla, ilk olarak çözelti bileşimi (0.1 M $Zn(NO_3)_2$ + 0.1 M KCl) ve uygulanan potansiyel (-1.1 V) sabit tutularak çöktürme sıcaklığı değiştirilmiştir. Sentez sıcaklığını, ZnO' in morfolojisini nanoyaprak yapıdan nanoduvar yapısına dönüştürmek için kullanmışlardır. Elektrokimyasal çöktürme yöntemini kullanarak, 40-100 nm kalınlığa ve birkaç μm uzunluğa sahip 2D ZnO nanoyapıları, 22°C ile 90 °C arasında değişen farklı sıcaklık değerlerinde ITO üzerinde büyütmüşlerdir. Depozisyon sıcaklığının istenilen morfolojide ZnO filmin morfolojisinin kontrol edilmesinde önemli bir rol oynadığı ortaya konmuştur. 80 °C' de, nanoduvar yapının birbiri ile birleşip kümeleştiği bir forma dönüştüğü; sıcaklığın 90 ° C' ye çıkarılması

ile morfolojinin oldukça düzensiz kümeleşmiş elyaf benzeri yapılar haline geldiği SEM analizi yardımıyla gösterilmiştir. Elde edilen tüm ZnO nanoyapıların optik bant aralığı değeri 3.3 eV olarak belirlenmiş olmasına rağmen, morfolojilerine bağlı olarak geçirgenlik değerlerinin % 40 ila % 75 oranları arasında değiştiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, XPS analizi yardımıyla elde ettikleri ZnO nanoyapıların içinde Cl^- iyonların varlığını göstermişlerdir. Böylece, ZnO' in (002) düzleminin Cl^- iyonları ile kaplamasını ve dolayısıyla (100) düzlemli büyümeyi yönlendiren 2D büyüme mekanizmasını desteklediğini göstermişlerdir.

Elektrokimyasal çöktürme yöntemini kullanarak çözelti derişiminin morfoloji üzerindeki değişimini belirleyebilmek için yapılan bir diğer çalışmada, **Xu ve ark., (2009)** çöktürme ortamında bulunan destek elektrolit türünün morfoloji üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla, sentez ortamına çeşitli iyon ve amin türleri ekleyerek (KCl, NaCl, etilendiamin (EDA) ve hekzametilentetramin (HMT)), ITO yüzeyi üzerinde farklı morfolojilerde ZnO nanoyapılar hazırlamışlardır. Ortamda KCl, NaCl türlerinin bulunması durumunda hekzagonal levha yapıda, EDA olması halinde çubuk yapıda, HMT varlığında ise çiçek yapıda ZnO filmleri elde etmişlerdir. Ayrıca, çöktürme ortamına eşit derişimlerde KCl ve NaCl ilave ederek, farklı tür Cl^- kaynağının (farklı katyon türünün), ZnO levha yapısına nasıl etki ettiğini incelemişlerdir. KCI destek elektroliti yerine NaCI kullanılmasıyla, levha yapıların hekzagonal görüntüsünün bozulduğu ve her bir levha yapının birbiri ile yığışmış ağ-benzeri bir yapı meydana getirdiğni rapor etmişlerdir. Bundan başka, EDA konsantrasyonunun çubuk yapıda ZnO filmin yarıçapı üzerindeki etkisini incelemişler ve sentez çözeltisi içinde EDA derişimi arttıkça, morfolojinin konik yapıdan düzgün hekzagonal çubuk yapıya dönüştüğünü göstermişlerdir.

Jiao ve ark., (2013) elektrokimyasal potansiyostatik çöktürme yöntemini kullanarak ITO üzerinde ZnO nanoyapıların sentezini gerçekleştirmişlerdir. Klorür iyonlarının nanoyapılı ZnO filmlerin morfolojileri üzerindeki etkisini ve çöktürme mekanizmasını sistematik olarak incelemişlerdir. Bunun için, $Zn(NO_3)_2$

konsantrasyonu sabit tutularak çöktürme çözeltisi içerisine farklı derişimlerde KCl ve KNO_3 tuzları ilave etmişlerdir. ZnO nanoyapıların çöktürülmesi sırasında elde edilen kronoamperogram sonuçları ve akım-potansiyel eğrilerinden (dönüşümlü voltametri, CV) yararlanarak büyüme mekanizması açıklamaya çalışmışlardır. Ayrıca, ZnO nanoyapıların morfolojileri, SEM analizi ile karakterize edilmiştir. ZnO nanoyapıların morfolojileri üzerinde Cl^- iyonlarının tek başına etkili olmadığı, aynı zamanda OH^- iyon konsantrasyonunun da morfoloji üzerinde etkili olduğunu bildirilmişlerdir. Çöktürme çözeltisi içinde düşük konsantrasyonlarda KNO_3 olması durumunda, Cl^- iyonlarının (002) düzlemine adsorpsiyonunun mümkün olduğu, buna bağlı olarak (002) düzlemi boyunca büyümenin durduğu, bunun yerine nan-polar düzlemler boyunca büyümeninin devam ettiği ve nanoçubuk yapıda ZnO filmi elde edildiği belirlenmiştir. Diğer taraftan, çöktürme çözeltisi içerisine yüksek derişimlerde KNO_3 elektrolitinin ilave edilmesine bağlı olarak, OH^- iyon konsantrayonunun Cl^- iyon konsantrasyonundan fazla olması durumunda, Cl^- iyonlarının adsorpsiyon etkisinin ihmal edildiği rapor edilmiştir. Böylece polar (002) düzlemi üzerindeki adsorbe OH^- iyonlarının Zn^{2+} iyonları ile reaksiyona girmesiyle (002) yönelimli büyümenin diğer yönelimlerden daha hızlı olduğu ve bu durumun, kule benzeri yapıların oluşumuna neden olduğunu belirtmişlerdir. Cl^- iyon derişiminin arttırılmasıyla, Cl^- iyonlarının adsorpsiyonun OH^- iyonları ile yarışabildiği belirlenmiştir. Yeterli OH^- iyonun yüksek yoğunluklu çekirdeklenme ve tek boyutlu büyüme sağlarken, Cl^- iyonlarının (002) düzlemi üzerine adsorpsiyonu sayesine bu iyonların kapatma etkisinin polar düzlemin büyüme hızını kısıtladığı ve böylece kule benzeri yapıların Cl^- adsorpsiyonu sayesinde nanoçubuk yapılara dönüştüğü sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, çöktürme çözeltisi içindeki NO_3^- ve Cl^- iyon derişimleri ayarlanarak ZnO nanoyapıların morfolojilerinin (nanoçubuk veya nankule) kontrol edilebileceği önerilmiştir.

Tena-Zaera ve ark., (2008) çinko klorür ($ZnCl_2$) çözeltisi içinde çözünmüş moleküler oksijenin (O_2) indirgenmesinin, elektrokimyasal çöktürme süresince ZnO nanotel dizilerinin oluşumu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. O_2 indirgenme oranı (OH^- üretim hızı) ile Zn^{2+} iyonunun difüzyonu arasındaki oranın morfolojik gelişim üzerindeki etkisi vurgulanmıştır. Yüzey üzerinde OH^- üretim hızının Zn^{2+} difüzyon hızından nispeten yüksek olduğu zaman hiçbir yanal büyümenin gözlenmediği, fakat çöktürme veriminin oldukça düşük olduğunu rapor etmişlerdir. OH^- üretim hızının düşürülmesi ile ZnO nanotellerin uzunluklarının arttığı ve yanal büyümenin gözlemlenmediği gösterilmiştir. Çalışmada ayrıca, çöktürme ortamında bulunan KCl' ün iki farklı derişi için, Cl^- iyonların kapatma etkisi değerlendirilmiş ve OH^- üretim hızının azaltılmasıyla birlikte yüksek klorür konsantrasyonu varlığında ([KCl]=3.4 M) morfolojik gelişimin uzunlamasına büyümenin arttırılmasının yanı sıra önemli bir yanal büyümeyle sonuçlandığı vurgulanmıştır.

Tena-Zaera ve ark. (2012) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise, ZnO nanotel dizilerinin nitrat bazlı çözeltiler içerisinden elektrokimyasal çöktürülmesini, çinko ve nitrat iyon konsantrasyonu, uygulanan akım ve geçen yük miktarı gibi parametrelerinin bir fonksiyonu olarak sistematik olarak incelemişlerdir. ZnO nanotellerinin büyüme mekanizmalarını açıklamak için NO_3^- ün elektrokimyasal indirgenmesiyle üretilen OH^- iyonu ve Zn^{2+} iyon konsantrasyonlarına dayalı bir model önermişlerdir. OH^- üretimi ve Zn^{2+} nin difüzyonu arasındaki oranın, nanotelin büyümesini ve dolayısıyla nanotelin boyutlarını belirleyen önemli bir parametre olduğunu vurgulamışlardır. Ek bir NO_3^- kaynağı olarak $NaNO_3$ kullanıldığında, $Zn(NO_3)_2$ çözelti içinden çökelmeye kıyasla yüzey üzerinde daha büyük uzunlukta ZnO nanotelleri daha yoğun şekilde üretmişlerdir. Elde edilen ZnO nanotel dizileri, FE-SEM, XRD, XPS ve optik spektroskopi ile karakterize edilmiştir. Dahası, Tena-Zaere ve ark. elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal OH^- üretim oranı ile Zn^{2+} konsantrasyonu gradiyantı arasındaki oranın kritik rolünü göstermişlerdir. Zn^{2+} difüzyon oranının OH^- üretim

oranından düşük olması durumunda yanal büyüme engellendiği ve uzunlamasına büyümenin ve tersi durumda yanal büyümenin tercih edildiğini belirtmişlerdir.

2.3. ZnO Nanoyapılara Mn/Al Katkılamalar ile İlgili Çalışmalar

İstenilen özelliklere sahip nanoyapıda morfolojik sentezin gerçekleştirilebilmesi umut verici de olsa, nanoyapılı ZnO filmlerin fotokatalitik aktivitelerini arttırmak için çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalar genellikle, ZnO nanoyapılara diğer elementlerle katkılama yapılmasını ya da karma yapıların oluşturulmasını kapsamaktadır. Literatürde bugüne kadar ZnO filmlere Mn veya Al katkılama çalışmaları genellikle hidrotermal, solvotermal, sol-jel, elektrospin ve kimyasal çöktürme yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, morfolojinin kontrol edilebilir olmasında avantaj sağlamasına rağmen, elektrokimyasal çöktürme yönteminin kullanılmış olduğu çalışma sayısının sınırlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, katkılama ile elde edilen ZnO filmlerin morfolojilerinin arzulanan hizalama, düzen, homojen dağılım, tekdüzelik ve tekrarlanabilirlik ile iyi tanımlanmış nanoyapılardan uzak olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, elektrokimyasal yöntem kullanılarak istenilen morfolojik ve yapısal özelliklere sahip katkılı ZnO nanoyapıların üretimine yönelik çalışmaların yapılmasına ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

Henni ve ark., (2016) OH^- kaynağı olarak hidrojen peroksit içeren $ZnCl_2$ çözeltisi içerisinden elektrokimyasal yöntemle katkısız ve Al-katkılı ZnO (AZO) nanoyapıların sentezini gerçekleştirmişler ve filmlerin büyüme mekanizmasını araştırmışlardır. AZO ince filmlerinin, morfolojik, yapısal, optik ve fotoelektrokimyasal özellikleri sentez çözeltisi içinde değiştirilen farklı Al konsantrasyonları (% 0.1 ile % 2.0 arasında) açısından incelenmiştir. XRD kırınım desenleri filmlerin (002) tercihli yönelime sahip wurtzite yapıda olduğunu göstermiştir. AZO filmleri içinde artan Al miktarına bağlı olarak morfoloji, iyi hizalanmış altıgen nanoçubuk yapılardan homojen olmayan, düzensiz, yığın halinde

geniş parçacıklar şeklinde kümelenmiş bir forma dönüştüğü SEM analizi yardımıyla gösterilmiştir. Bu morfolojik değişime bağlı olarak (002) düzlemine ait pik şiddetindeki azalma da XRD analiz sonuçlarında gösterilmiştir. Diğer taraftan, bant aralığı değerlerinin, Al katkısı ile 3.31 eV' tan 3.45 eV' a arttığını rapor etmişlerdir. Fotoelektrokimyasal testler sonucu, AZO nanoyapıların katkısız ZnO nanoyapılara oranla UV ışığı altında akım değerlerinin 21 μA' den 58 μA' e yükseldiği gösterilmiştir.

Chen ve ark., (2014) elektrokimyasal yolla sulu $Zn(NO_3)_2$ + $Al(NO_3)_3$ çözeltisinden FTO kaplı cam yüzey üzerine üzerinde Al-katkılı ZnO nanotel yapılar çöktürmüşlerdir. Çözelti derişiminin, uygulanan potansiyelin ve çöktürme süresinin hazırlanan katkılı ZnO nanoyapıların morfolojileri, elektriksel iletkenlikleri ve optik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, çinko nitrat ve alüminyum nitrat' tan oluşan sulu çözeltiler farklı derişimlerde hazırlanarak, farklı sentez süreleri ile çöktürülmüştür. Al katkısıyla beraber morfoloji, yığışmış nanoçubuk yapıdan, üzeri ağ benzeri bir yapı ile kaplı, homojen olmayan, yığışmış nanotel yapıya dönüşmüştür. Bununla birlikte Al-katkısının, elektriksel iletkenliği arttırdığını rapor etmişlerdir.

Elektrokimyasal çöktürme yönteminin kullanıldığı bir diğer çalışmada, **Zou ve ark., (2011)** ZnO filmine Mn^{2+} ve Li^{+} iyonlarını birlikte katkılamışlardır. Bu amaçla, $ZnCl_2$ (0.01 M), $MnCl_2$ (0.01 M/0.02 M), LiCl (0.01 M), KCl (0.1 M) ve tartarik asitten (0.05 M) oluşan çözelti bileşimini kullanmışlardır. Uygulanan akım yoğunluğunu (3.5 mA/cm^2) sabit tutarak, çöktürme çözeltisi içinde sadece $MnCl_2$ derişimini 2 kat arttırmış ve böylece Mn' nın ZnO filmin morfolojisi ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) analizi yardımıyla, $MnCl_2$ derşiminin 2 kat arttırılmasıyla ZnO filmi içindeki Mn katkısının % 3.2' den % 5.4 değerine arttığını belirlenmiştir. Elde edilen katkılı filmlerin nanoçubuk morfolojide olduğu, yapı içinde artan Mn katkısına bağlı olarak nanoçubuk dizilerinin yoğunluğunun ve nanoçubukların yarıçaplarının 80 nm' den

100 nm' ye arttığı Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) analizi yardımıyla ortaya konmuştur. Katkılı ZnO nanoçubukların XPS spektrumları alınmış ve Mn katkısının film içindeki varlığı ayrıca bu analiz yardımıyla gösterilmiştir. Bununla birlikte, hazırlanan Mn-katkılı ZnO nanoçubukların, oda sıcaklığında ferromanyetizma ve ferroelektrik özellik gösterdikleri rapor edilmiştir. Ferroelektrik davranışın kaynağının, Zn iyonu ile katkı iyonları arasındaki yarıçap farkından dolayı olduğu belirtilmiştir.

ZnO filme Mn katkılamanın yapıldığı bir diğer çalışmada **Ping ve ark., (2016)** elektrokimyasal çöktürme yöntemini kullanarak $ZnCl_2$ (0.005 mol/L), $Mn(CH_3COOH)_2$ (0.00025 mol/L) ve $Zn(CH_3COOH)_2$ (0.00025 mol/L) içeren sulu çözeltiler içerisinden Mn-katkılı ZnO filmleri Si alt taban üzerinde çöktürmüşlerdir. Sentez çözeltisi içerisine elektriksel iletkenliğin arttırılması amacıyla 0.1 M KCl destek elektroliti ilave edilmiştir. Mn iyonlarının ZnO kristali içerisinde Zn konumuna katıldığını XRD sonuçları ile rapor etmişlerdir. Ayrıca, Mn katkısıyla ZnO nanokristalin filmin morfolojisinin sütun benzeri yapılara dönüştüğü SEM görüntüleri ile gösterilmiştir. Fotolüminesans spektrumunda (PL), Mn katkısının ZnO filmlerin görünür emisyon bandını genişlettiği, fakat eksiton bağlanma enerjisinin azalmasına neden olduğu belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Tüm elektrokimyasal çalışmalar üç elektrot tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Elektrokimyasal deneyler CHI 660 B (Seri No.A1383) ve CHI 660 D (Seri No.F1190) cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrot Materyalleri: ITO (İndiyum katkılanmış kalay oksit) kaplı cam levhalar çalışma elektrotu (Direnç: 10-15 Ω/cm^2, yüzey alanı 1 cm^2), Gümüş-gümüş klorür referans elektrot (Ag/AgCl,Cl^-), Platin levha (yüzey alanı 2 cm^2) karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Kullanılan Kimyasallar:

Çinko Nitrat Tetrahidrat; $Zn(NO_3)_2.4H_2O$
Potasyum Klorür; KCl
Amonyum Asetat; CH_3COONH_4
Sodyum Asetat; CH_3COONa
Mangan (II) Klorür Dihidrat; $Mn(II)Cl_2.\ 2H_2O$
Alüminyum (III) Klorür; $AlCl_3$ (anhidrit)
Etanol; CH_3CH_2OH
Sodyum Sülfat; Na_2SO_4
Sodyum Hidroksit; NaOH.

Karakterizasyon Çalışmaları İçin Yapılan Analizler:

Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM): Elde edilen katkısız ve katkılı nanoyapılı ZnO filmlerin morfolojilerinin belirlenmesi ve yüzey özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. Ayrıca, ZnO nanoyapıların yarıçap ve kalınlıkları da yine bu analiz yardımıyla belirlenmiştir.

X-ışını Kırınım Analizi (XRD): Katkısız ve katkılı tüm nanoyapılı ZnO filmlerin, kristal yönelimleri, örgü parametreleri ve c/a oranı gibi kristolografik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS): Hazırlanan katkılı ZnO filmlerde, çöktürme çözeltisi içerisine eklenen iyonlarının (%1' den %10' a kadar değişen oranlarda) ne kadarının ZnO film yapısına girdiğini kantitatif olarak belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bunun için hazırlanan ZnO filmlerin asidik ortamda çözünmesi sağlandıktan sonra AAS ile çözelti analizi yapılmıştır.

Enerji dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX): Katkılı ZnO nanoyapılarda katkı işlemi için seçilen Mn ve Al elementlerinden her birinin, elde edilen katkılı ZnO filmlerin yapısına hangi oranda girdiğini kalitatif ve kantitatif olarak belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Elementel X-Işını Haritalama (Elementel Mapping): Elde edilen katkılı ZnO nanoyapılarda, katkıların (Mn veya Al) ZnO filmi içindeki dağılımlarının renkli olarak gösterilmesi için kullanılmıştır. Bu sayede katkıların, yüzey üzerinde mi yoksa ZnO film yapısı içerisine mi çöktükleri belirlenmiş ve renkli olarak gösterilmiştir.

UV-Görünür (UV-vis) Spektrofotometri Cihazı: Bu tez çalışması kapsamında elde edilen tüm nanoyapılı ZnO filmlerin ışığı soğurma özelliklerinin ve bant aralıklarının (E_g) belirlenmesinde kullanılmıştır.

Mott-Schottky Analizi: Mott-Schottky analizi, yarıiletken/çözelti ara yüzeyinin karakterize edilmesinde kullanılmıştır. Bu analiz yardımıyla, elde edilen tüm katkısız/katkılı nanoyapılı ZnO filmlerin iletkenlik tipleri (n- ya da p-tipi), flatbant (E_{fb}) potansiyelleri, bant bükülme genişlikleri (w) ile ayrıca yük yoğunlukları (N_D) hesaplanmıştır.

Hall Etkisi Ölçümü (HMS-3000): Elde edilen katkısız ZnO nanoyapıların mobilite ve iletkenlik değerleri bu analiz yardımıyla belirlenmiştir.

Temas Açısı Ölçümü (KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer): Katkısız ve katkılı nanoyapılı ZnO filmlerin ıslanabilirlik davranışlarını ve sıvı temas açılarını (Ɵ) belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları İçin Gerçekleştirilen Analizler:

Sunlite Solar Simülatör Cihazı (ABET Technologies, Model: 11002, AM 1.5G Spectral Match): Tez kapsamında hazırlanan katkısız ve katkılı tüm nanoyapılı ZnO fotokatalizörlerin etkinliklerinin belirlenmesi için yapılan fotokatalitik aktivite çalışmalarında gün ışığını simüle etmek amacıyla kullanılmıştır. Elektrot yüzeyine düşen ışık şiddeti, lamba ve elektrot arasındaki mesafe ile ayarlamış olup, ışık şiddeti 1.5 sun (100 mW/cm^2) olacak şekilde sabitlenmiştir.

3.2. Metod

Çalışma elektrotlarının hazırlanması: Çöktürme işleminden önce ITO elektrotların yüzeyi, yağımsı maddelerden temizlenmesi ve aktif hale getirilebilmesi için yüzey hazırlıma işlemine tabi tutulmuştur. Bunun için ITO elektrotlar sırasıyla, yaklaşık 50 ^0C sıcaklıktaki 1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi, etanol (CH_3CH_2OH), sonra saf su içinde 3 dakika süre ile ultrasonik banyoda bekletilmiş, her bir yıkama çözeltisinden sonra ve en son tekrar saf su ile durulanarak kurutulmuştur.

Çöktürmede kullanılacak çözelti ve destek elektrolitlerin belirlenmesi: ZnO ince filmlerin çöktürülmesinde, çinko nitrat [$Zn(NO_3)_2$] tuzundan oluşan sulu çözelti, çöktürme ortamı olarak seçilmiştir. Çöktürme ortamı olarak $Zn(NO_3)_2$ çözeltisinden farklı çinko tuzlarının kullanılması durumunda, O_2 gibi bir yükseltgeyici ile ortamı beslemek gerektiği bilinmektedir. Fakat $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi ile gerçekleştirilecek bir çöktürme işleminde, ortamdan sağlanan Zn^{+2} iyonları NO_3^- iyonlarının indirgenmesiyle oluşan OH^- iyonları ile birleşerek direkt $Zn(OH)_2$ oluşumunu sağlamaktadır. Burada, çöktürme çözeltisinin yükseltgeyici bir madde ile

desteklenmesi gerekmeksizin, yükseltgeyici maddenin yapacağı işi, NO_3^- iyonları tek başına gerçekleştirmektedir. Yani elektrokimyasal olarak ZnO çöktürülmesi için, ortamı yükseltgeyici bir madde ile beslemek yerine NO_3^- iyonu içeren bir çözelti kullanmak daha pratiktir. Bu nedenle elektrokimyasal yolla çöktürülecek ZnO ince filmler için, çinko nitrat [$Zn(NO_3)_2$] tuzu seçilmiştir (Pradhan ve Leung, 2008a ve 2008b; Tena-Zaera ve ark., 2008 ve 2012; Kıcır ve ark., 2012).

Tez kapsamında ilk olarak yüksek fotokatalitik aktivite sergileyecek uygun morfolojinin belirlenmesi amaçlanmış ve katkılama çalışmalarının bu morfolojide ZnO nanoyapılar üzerinden devam etmesi planlanmıştır. Bu amaçla, elektrokimyasal ZnO film sentezi için, farklı derişimlerde farklı destek elektrolit türleri (KCl, CH_3COONH_4, CH_3COONa) içeren çinko nitrat [$Zn(NO_3)_2$] çözeltileri kullanılmıştır. Morfolojinin gelişimi ve değişimi, çöktürme ortamına ilave edilen destek elektrolit türlerin "capping effect" etkisi yapması, ortama ekstra "OH^- iyonu" sağlaması, ayrıca elektrolit iletkenliğini değiştirerek difüzyon hızına dolayısıyla çekirdeklenmeye etki etmesi yönünden ele alınmıştır.

Diğer taraftan, Mn ve Al katkılı ZnO filmlerin sentezi için çöktürme ortamına Mn kaynağı olarak $MnCl_2.2H_2O$ tuzu, Al kaynağı olarak ise $AlCl_3$ tuzu ilave edilmiştir.

Farklı nanoyapılarda ZnO film sentezleri: Farklı morfolojilerde nanoyapılı ZnO filmlerin sentezi; farklı destek elektrolitlerinin (KCl, CH_3COONH_4, CH_3COONa) farklı derişimleri ile hazırlanan 5 mM $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi içinde, -1.0 V sabit potansiyelde, 70 ºC' de, 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir.

Mn ve Al katkılı nanoyapılı ZnO film sentezleri: Mn ve Al katkılı ZnO film sentezleri, çöktürme çözeltisine %1 ile %10 arasında değişen oranlarda $MnCl_2.2H_2O$ veya $AlCl_3$ tuzları ilave edilerek, yine aynı elektrokimyasal parametreler altında (-1.0 V sabit potansiyelde, 70 ºC' de, 30 dakika süreyle) gerçekleştirilmiştir.

Akım-Potansiyel Eğrileri (Dönüşümlü Voltametri, CV): Nanoyapılı ZnO filmlerin elektrokimyasal olarak çöktürülebilmeleri için gereken potansiyel

değerlerinin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Diğer taraftan bu ölçüm, hazırlanan tüm katkısız ve katkılı ZnO fotoanaotların katalitik etkinliklerinin belirlenmesi için de yapılmış olup, aydınlık ve karanlık altında tüm ZnO fotoanotların dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri yapılmıştır.

Potansiyostatik Ölçümler: Hem katkısız hem de katkılı tüm ZnO nanoyapıların ITO üzerinde elektrokimyasal çöktürülmesinde kullanılmıştır.

Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları: Hazırlanan katkısız ve katkılı nanoyapılı ZnO filmlerin katalitik etkinlikleri, biyokütle için model olarak seçilen etanolün anodik oksidasyonuna karşı incelenmiştir. Bu amaçla, hazırlanan tüm ZnO fotoanotların, 1.0 M etanol içeren 0.05 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde (pH:10.01), 5 mV/s tarama hızında, Sunlite solar simülatör yardımıyla aydınlatılmış koşullar altında ve karanlıkta dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Daha sonra katkısız ve katkılı ZnO fotoanotların aydınlık ve karanlık altında elde edilen akım değerleri belirlenerek, her bir elektrotun katalitik etkinliği hesaplanmıştır. Böylece, hem morfolojinin hem de ilave edilen katkıların nanoyapılı ZnO filmlerin aktiviteleri üzerine etkileri detaylı bir şekilde irdelenerek açıklanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi ile Farklı Morfolojilerde Nanoyapılı ZnO Filmlerin Hazırlanması

4.1.1. Çözelti Seçimi ve Çöktürme Potansiyelinin Belirlenmesi

Nanoyapılı ZnO filmlerin elektrokimyasal çöktürülmesi için, çinko nitrat [$Zn(NO_3)_2$] içeren sulu çözelti, çöktürme ortamı olarak seçilmiştir. $Zn(NO_3)_2$' tan farklı bir çinko tuzunun kullanılması durumunda, sentez ortamını sürekli oksijen (O_2) ya da peroksit (H_2O_2) gibi bir hidroksil kaynağı ile beslemek gerekmektedir (Eşitlik (4.1)-(4.4)) (Tena-Zaera ve ark., 2012; Jiao ve ark., 2013). Diğer taraftan, oksijenin (O_2) sudaki çözünürlüğünün sınırlı olması ve H_2O_2' nin kararlılığının çok düşük olması bu türlerin kullanımını sınırlandırmaktadır. $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi ile gerçekleştirilecek elektrokimyasal çöktürme işleminde, ortamdaki Zn^{2+} iyonları, NO_3^- iyonlarının indirgenmesiyle oluşan OH^- iyonları ile birleşerek doğrudan $Zn(OH)_2$ oluşturur. Burada, sentez çözeltisinin hidroksil kaynağı olarak ekstra bir tür ile desteklenmesi gerekmeksizin, aynı tuzun anyonu (NO_3^-) yeterli olmaktadır (Tena-Zaera ve ark., 2012; Jiao ve ark. 2013, Skompska ve Zarebska, 2014; Kıcır ve ark., 2016).

$$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4\,OH^- \quad E^0: +0.201\,V \tag{4.1}$$

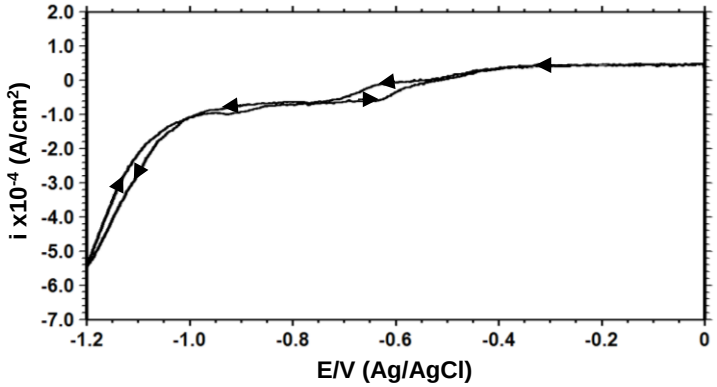
$$O_2 + 2\,H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2\,OH^- \quad E^0: -0.346\,V \tag{4.2}$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2\,H_2O \quad E^0: +1.576\,V \tag{4.3}$$

$$H_2O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow 2\,H_2O + OH^- \; E^0: +1.162\,V \tag{4.4}$$

Gerek literatürde yer alan çalışmalar, gerek önceki çalışmalarımız ışığında, kontrollü bir ZnO morfolojisi elde etmek için $Zn(NO_3)_2$ derişiminin olabildiğince düşük tutulması, sürecin daha çok elektrokimyasal parametrelerle denetlenmesinin daha elverişli olduğu sonucuna varılmıştır (Sun ve ark., 2012; Skompska ve Zarebska, 2014; Kıcır ve ark., 2016). Bu nedenle, sentez çalışmalarında $Zn(NO_3)_2$ çözeltisinin derişimi 5 mM olarak seçilmiştir.

Yüksek derişim, daha çok yığışma şeklinde (hızlı) bir birikime neden olmaktadır. Bunun sonucunda, elektrot yüzeyinde irili ufaklı rastgele taneciklerle kaplı bir film meydana gelir (Pradhan ve Leung, 2008a; Kıcır, 2012). Kimyasal ya da elektrokimyasal çöktürmede ilk adım, yüzeyde $Zn(OH)_2$ birikimidir. Çinko hidroksit' in su kaybetmesiyle beraber ZnO kristalleri ortaya çıkar (25 ^oC' de $Zn(OH)_{2(aq)}$ için Kçç: $3.0x10^{-16}$). Bu nedenle, sentez sırasında dehidrasyon basamağının gerçekleşebilmesi için sentez çözeltisinin sıcaklığı önemlidir. Bu konuda yapılan çalışmalar, yüzeydeki adsoprsiyon/desorpsiyon dengeleri ve dehidrasyon hızı açısından optimum sıcaklığın 70 ^oC olduğunu ortaya koymuştur (Pradhan ve Leung, 2008b; Xu ve ark., 2009). Bu çalışmada, banyo sıcaklığı için ayrı bir çalışma yapılmamış ve banyo 70 °C sabit sıcaklıkta tutulmuştur. 70 °C sıcaklıkta, 5 mM $Zn(NO_3)_2$ sentez çözeltisi içinde ilk olarak, dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları yapılmış ve Şekil 4.1' de verilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV), elektrot/çözelti arayüzeyinde gerçekleşen tepkimelerin tanımlanmasında, bu tepkimelerin oluşumuna ait potansiyel değerlerinin termodinamik verilerle desteklenerek belirlenmesinde kullanılan en güçlü tekniktir. CV' de görülen katodik ve anodik pikler için olabilecek dönüşümlerin Nerst eşitlikleri, Pourbaix ve Handbook' tan yararlanılarak yazılmış ve Ag/AgCl referans elektrota karşı denge potansiyelleri hesaplanarak aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir. Bu kapsamda, ilk olarak 5 mM çinko nitrat çözeltisi içinde alınan voltamogram incelendiğinde, başlangıç elektrot potansiyel değeri 0.0 V (Ag/AgCl) olup, -1.2 V' a kadar 50 mV/sn tarama hızı ile değiştirilmiş ve ardından başlangıç değerine geri dönülmüştür.



Şekil 4.1. ITO elektrotun 5 mM $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı 50 mV/s

İleri taramada gözlenen katotik akım, Eşitlik (4.5)' de verilen tepkimeye göre NO_3^- iyonlarının indirgenmesiyle ilgili olup, NO_3^- iyonları indirgendikçe katodik akım yavaşça artmaktadır. Bu reaksiyon ITO yüzeyi üzerinde OH^- iyonlarının üretimi için gereklidir ve bu OH^- iyonları, Zn^{2+} iyonlarıyla reaksiyona girerek çinko hidroksiti ($Zn(OH)_2$)' i oluşturur (Eşitlik (4.6)). Bu nedenle, $Zn(OH)_2$' in çöktürülmesi, elektrokimyasal OH^- üretimi ve az çözünen çinko hidroksit ($Zn(OH)_2$)' in kimyasal olarak çöktürülmesi olmak üzere iki aşamadan oluşur. İlk aşamada, hidroksit iyonlarının yüzey konsantrasyonu, (4.5) numaralı tepkimeye göre nitrat iyonlarının indirgenmesi yoluyla hızla artmaktadır. İkinci aşamada, hidroksit iyonları $Zn(OH)_2$ oluşturmak üzere, elektriksel çift tabakanın çözelti tarafı boyunca yerleşen Zn^{2+} iyonlarıyla etkileşime girerek katot yüzeyinde kimyasal olarak reaksiyona girmektedir. Bu şekilde, $Zn(OH)_2$ çökelmesi gerçekleşmektedir. $Zn(OH)_2$ ise, Eşitlik (4.6)' ya göre kendiliğinden dehidrasyona uğrayarak suyunu kaybetmekte ve ITO yüzeyi üzerinde ZnO halinde çökmektedir (Tena-Zaera ve ark., 2012; Jiao ve ark., 2013; Kıcır ve ark., 2016).

$$NO_{3\,(aq)}^{-} + H_2O_{(s)} + 2e^- \rightarrow NO_{2\,(aq)}^{-} + 2OH^-_{\,(aq)} \quad (4.5)$$

$$Zn^{+2}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \xrightarrow{\text{hidroksilasyon}} Zn(OH)_{2\,(s)} \xrightarrow[70\ ^oC]{\text{dehidrasyon}} ZnO + H_2O \quad (4.6)$$

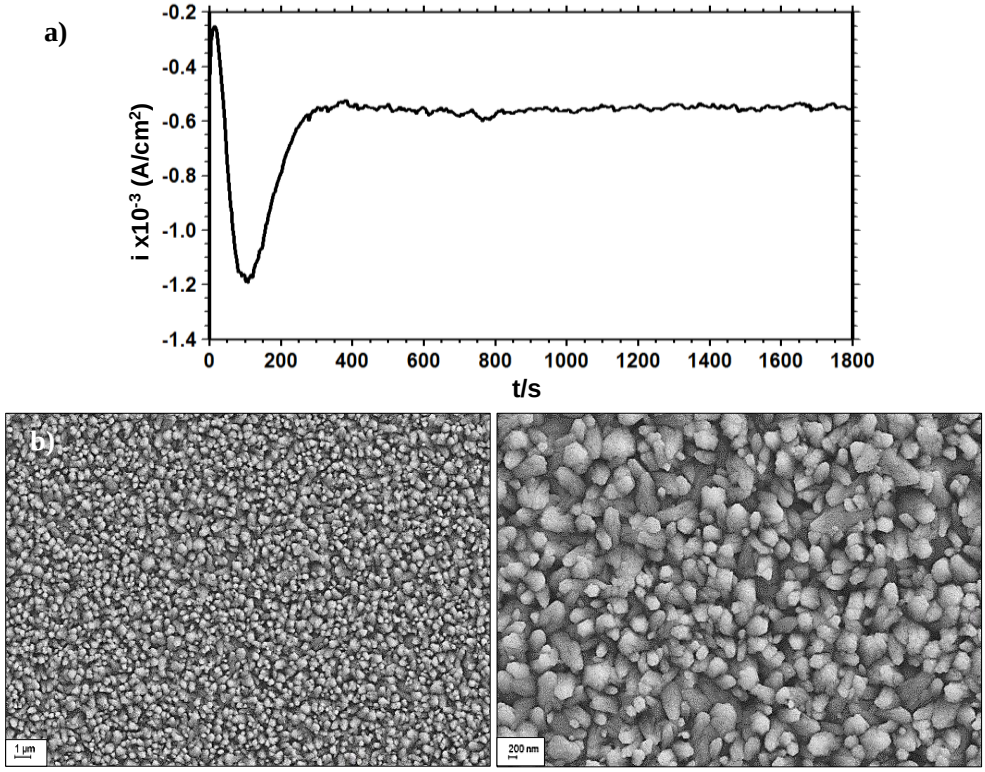
Toplam Reaksiyon:

$$Zn^{+2}_{(aq)} + NO_{3\,(aq)}^{-} + 2e^- \longrightarrow ZnO + NO_{2\,(aq)}^{-} \quad (4.7)$$

Görüldüğü gibi, ZnO elde edilmesi elektrokimyasal/kimyasal süreçleri beraber içerir. İlk adımda gerçekleşen NO_3^- iyonlarının indirgenmesi ile yüzey pH' sı hızla yükselir ve hemen çift tabaka dolayındaki OH^- iyonları ile Zn^{+2} iyonları birleşerek yüzeyde çökerler. Bu sırada, oluşan $Zn(OH)_2$' in dehidrasyonu yoluyla ZnO meydana gelir. Dehidrasyonun hızlandırılması, ortam sıcaklığı arttırılarak sağlanır. Düşük sıcaklıklarda dehidrasyon gerçekleşemediğinden, $Zn(OH)_2$ yüzeyde kararlı bir film oluşturamaz.

Bu bilgiler ışığında ve Şekil 4.1 incelendiğinde, -1.0 V' dan daha ileri potansiyellerde Eşitlik (4.8) gereğince Zn^{2+}' nin metalik Zn' ya indirgenme olasılığı bulunduğundan ITO üzerinde ZnO filmin geliştirilmesi, -1.0 V sabit potansiyel altında 30 dakika süre ile gerçekleştirilmiş olup, elde edilen kronoamporemetrik ölçüm sonuçları Şekil 4.2' de verilmiştir.

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Zn_{(k)} \quad E: -1.03\ V \quad (4.8)$$



Şekil 4.2. a) ITO üzerinde 5 mM $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi içinde -1.0 V sabit potansiyel altında 30 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi, b) bu çöktürme ortamında elde edilen nanopartikül yapılı ZnO filmin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri

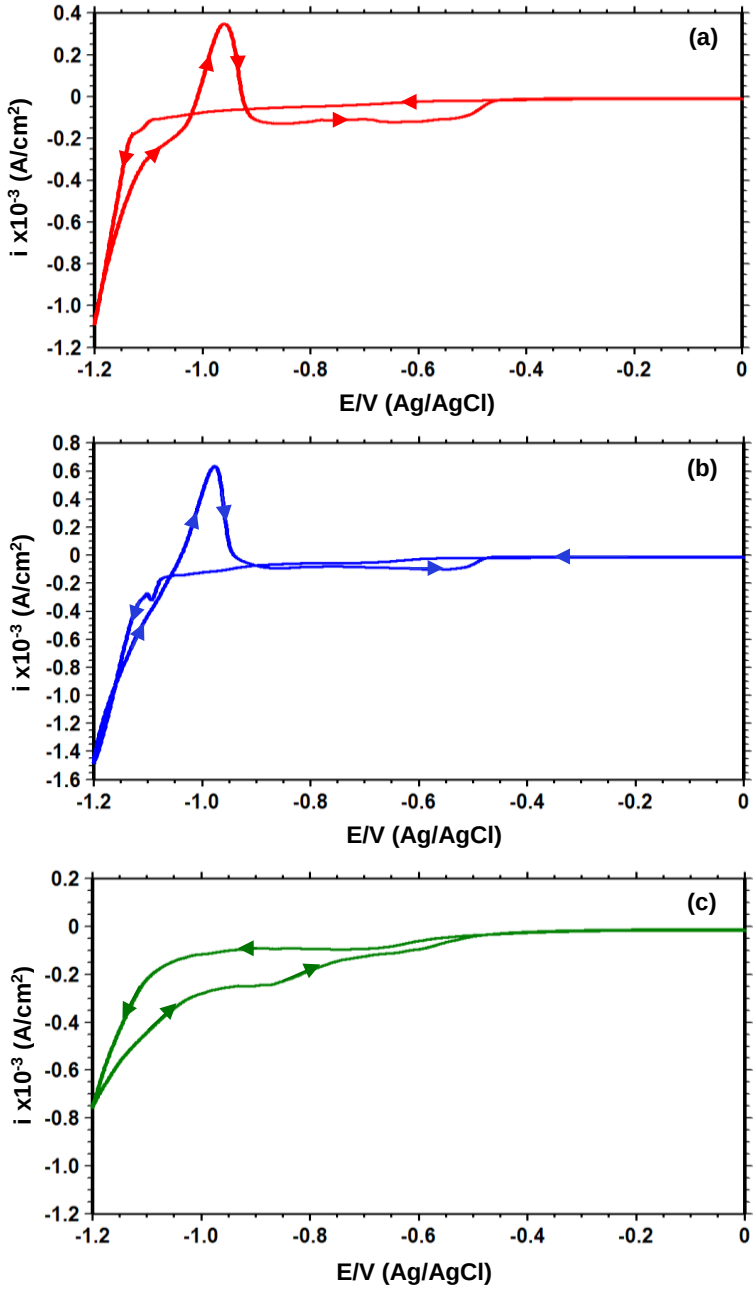
Şekil 4.2 (a)' da görüldüğü gibi, başlangıçta çekirdeklenme çok hızlı olmakla beraber, katodik akım değeri hızlı bir şekilde artmaktadır (çekirdeklenmenin yaklaşık olarak 300 sn' de tamamlandığı görülmektedir). Sentez süresi ilerledikçe Şekil 4.2 (b)' deki gibi, ITO yüzeyi irili ufaklı ZnO partikülleri ile kaplanmaktadır. Böyle bir yüzeyde, NO_3^- iyonlarının indirgenmesi ve buna bağlı olarak akım değeri azalmaktadır. Bu aşamadan sonra akım değeri, NO_3^- iyonunun, sınırlı oranda açık kalan elektrot yüzeyinde yavaş indirgenmesinden dolayı hemen hemen aynı kalmaktadır. Yukarıda (4.5) numaralı eşitlik için tartışılan NO_3^- iyonlarının indirgenmesi ile OH^- iyonları oluşmakta, oluşan bu OH^- iyonlarına bağlı olarak

yüzeyde pH hızla yükselmektedir. Zamanla Zn^{2+} iyonları çözelti derinliklerinden ITO yüzeyine ulaşarak, buradaki OH^- iyonları ile reaksiyona girerek $Zn(OH)_2$ oluşumunu sağlamaktadır (Eşitlik (4.6)). Başlangıçta yüzeyde hızla üretilen OH^- konsantrasyonuna bağlı olarak (300 sn.) yüzey pH' sı hızla yükselmekte ve çözelti derinliklerinden yüzeye taşınan Zn^{2+} iyonları, (002) düzlemi üzerinde OH^- iyonlarıyla reaksiyona girmektedir. Yüzeyde OH^- iyon konsantrasyonu, hızlı çekirdeklenmeye bağlı olarak zamanla hızla azalmaktadır. Buna karşılık çözelti derinliklerinden gelen Zn^{2+} iyonlarının hızı ile yüzeyde üretilen OH^- iyonlarının azalan hızı arasındaki fark, çökelmenin düzenli bir morfolojide gelişimi için yetersiz kalmakta ve $Zn(OH)_2$' in ZnO' e dehidratasyonuyla elde edilen filmin nanopartikül yapıda kalmasına neden olmaktadır (Şekil 4.2 (b)). Bu nedenle, çözelti derinliklerinden Zn^{2+} iyonlarının yüzeye taşınma hızı ve OH^- oluşum hızı arasındaki fark, nanoyapılı ZnO filmi oluşumunda hayati öneme sahiptir. Bununla birlikte, indirgeme oranının, çöktürme hızının ve mekanizmanın, elektrokimyasal deney parametrelerinin doğru kombinasyonu ile kontrol edilebileceği vurgulanmalıdır. Herhangi bir zamanda, ITO yüzeyinde Zn^{2+} ve OH^- iyonlarının konsantrasyonu çözelti derinliklerindekinden farklıdır. Böylece, ZnO çöktürme hızı, elektrot yüzeyi ve çözelti derinlikleri arasındaki yol boyunca difüzyon kinetiği ve OH^- oluşum miktarı ile kontrol edilebilir.

Tez çalışmasının ilk bölümünde, ilk olarak yüksek fotokatalitik aktivite sergileyecek uygun morfolojinin belirlenmesi amaçlanmış ve katkılama çalışmalarının bu morfolojide nanoyapılı ZnO filmi üzerinden devam etmesi planlanmıştır. Morfolojik gelişim, çöktürme ortamının komposizyonuna, çöktürme potansiyeline, sentez süresi ve sıcaklığına, vb. parametrelere bağlıdır. Genel olarak, ZnO' nun morfolojisi ve kristal yapısı, çöktürme çözeltisinin bileşiminden etkilenen difüzyon kinetiği ile kontrol edilir. Bu nedenle, düzgün, tekrarlanabilir, arzu edilen morfolojik yapı ve elektronik özelliklere sahip ZnO nanoyapıların elde edilebilmesi amacıyla sentez çözeltisi bileşimi kullanılmıştır. Buna bağlı olarak, farklı

morfolojilerde ZnO nanoyapıların elde edilmesi için çöktürme ortamı komposizyonu değiştirilmiş ve çöktürme ortamına, kapatma etkisi gösterecek ya da ortama ekstra OH^- iyonu sağlayacak ve böylece çöktürme hızını ve mekanizmasını değiştirerek, morfolojinin değişmesini sağlayacak farklı destek elektrolit türleri (KCl, CH_3COONH_4) ilave edilmiştir (Xu ve ark., 2005; Sheng ve ark., 2011; Sun ve ark., 2012; Jiao ve ark., 2013; Skompska ve Zarebska, 2014; Kıcır ve ark., 2016). Bu sentez çözeltileri içinde ZnO nanoyapıların ITO üzerinde elektrokimyasal sentezleri için uygun çöktürme potansiyelini belirleyebilmek ve karakterizasyonlarını yapmak amacıyla dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.3' de verilmiştir.

Şekil 4.3' (a) ve (b)' de görüldüğü gibi, Zn^{2+} iyonlarının indirgenmesine bağlı olarak -1.1 V potansiyel değerinde katodik akım hızlıca artmaktadır. Geri taramada, 0.1 M ve 0.3 M KCl destek elektrolit içeren çözeltilerde -1.0 V dolaylarında elde edilen anodik pik, ileri yönlü tarama sırasında yüzeyde çöken metalik çinko partiküllerinin oksidasyonu ile ilgilidir. Bu nedenle, bu ortamlara ait çöktürme potansiyeli metalik çinkonun çökmesini engellemek amacıyla -1.0 V olarak seçilmiştir. Destek elektrolit olarak, amonyum asetat (CH_3COONH_4) içeren sentez çözeltisi içinde (Şekil 4.3 (c)), NO_3^- iyonlarının indirgenmesi, yukarıda KCl destek elektrolitini içeren ortam için tartışılmış olup, Zn^{2+} iyonlarının indirgenmesi -1.2 V dolaylarında gözlenmektedir. Ayrıca, geri tarama yönünde tartışılan anodik pik bu sentez ortamında elde edilmemiştir. Amonyum ve asetat iyonlarının varlığı, Zn^{2+} iyonunun indirgenme potansiyelini kaydırmıştır. Bu kayma, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonunun oluşumundan kaynaklanmaktadır (Sheng ve ark., 2011) . İleri kısımlarda tartışılacak olup, NH_4^+ iyonunun hidrolizi ile oluşan NH_3 ürünü, belirtilen kompleksin oluşumuna sebep olmaktadır.

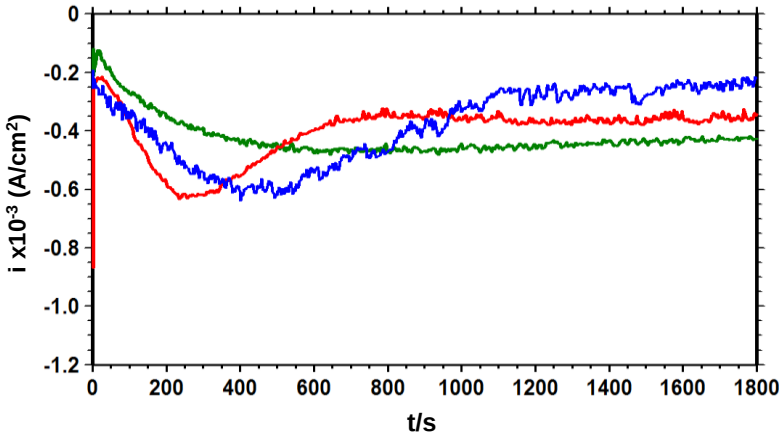


Şekil 4.3. ITO elektrotun 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + a) 0.1 M KCl; b) 0.3 M KCl; c) 10 mM CH_3COONH_4 çözeltileri içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları, tarama hızı 50 mV/s

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, farklı nanoyapılarda ZnO film sentezi, farklı destek elektrolitleri (KCl ve CH_3COONH_4) ile birlikte sulu $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi içerisinde, -1.0 V sabit potansiyel altında 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. ZnO Filmlerin Sentezi

Farklı sentez çözeltilerinden ZnO nanoyapıların gelişmesine ait kronoamporemetrik ölçüm sonuçları Şekil 4.4' de verilmiştir. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ sentez çözeltisinin KCl destek elektrolitin 0.1 M derişimiyle desteklenmesi durumunda, başlangıçta elektrokimyasal OH^- üretim hızı oldukça yüksektir. Buna bağlı olarak, yüksek katodik akım ilk 300 saniye içinde ölçülmüştür. Başlangıçta, OH^- konsantrasyonu ITO yüzeyinin yakınında yüksektir. ITO yüzeyi negatif yükle (-1.0 V çökelme potansiyeli altında) yüklendikçe söz konusu hidroksil iyonları zamanla yüzeyden dağılır. Aynı anda Zn^{2+} iyonları, çözelti derinliklerinden ITO yüzeyine taşınır ve OH^- iyonları ile reaksiyona girerek $Zn(OH)_2$' i oluştururlar. Elektrot yüzeyi yakınındaki Zn^{2+} iyonları, $Zn(OH)_2$ çökelme reaksiyonunda tükendikçe, Zn^{2+} iyonlarının çözelti derinliklerinden elektrot yüzeyine göçü devam eder. Böylece, $Zn(OH)_2$ çökelme hızı, elektrot yüzeyi ve çözelti derinlikleri arasındaki yol boyunca OH^- üretim hızı ve Zn^{2+} difüzyon hızı ile kontrol edilir (Peulon ve Lincot, 1998). Sonuç olarak, gözlemlenen akım değeri, ZnO çökelme oranının doğrudan bir ölçüsü değildir, OH^- üretim oranının doğrudan ölçüsüdür. Artan çöktürme süresiyle birlikte, ITO elektrot yüzeyi büyük ve küçük ZnO partikülleri ile kaplanır. Bu, elektrokimyasal yük aktarım hızının azalmasına yol açar ki bu da daha az OH^- üretimi demektir. Çekirdeklenme aşamasının tamamlanmasından (700 saniye) ve yüzeydeki sabit çöktürme koşullarının elde edilmesinden sonra, akım değeri kısmen kapanmış bir elektrot yüzeyinde ZnO parçacıklarının daha da büyümesi sırasında yavaş yavaş devam eden NO_3^- indirgenmesi nedeniyle neredeyse sabit kalır.



Şekil 4.4. Farklı elektrolit çözeltiler içinde [5 mM $Zn(NO_3)_2$ + (kırmızı, —): 0.1 M KCl; (mavi, —): 0.3 M KCl; (yeşil, —): 10 mM CH_3COONH_4], -1.0 V sabit potansiyel altında 30 dakika süreyle ITO üzerinde nanoyapılı ZnO filmlerin geliştirilmesi

KCl destek elektrolit derişimi 0.3 M' a yükseltildiğinde çekirdeklenme hızı belirgin şekilde düşmekte ve çekirdeklenme çok daha uzun sürede tamamlanmaktadır (yaklaşık 1100 saniye). Bu sentez ortamında, ITO yüzeyi, aşırı miktarda ortamda bulunan diğer iyonlar tarafından (K^+, ağırlıklı olarak Cl^-) bastırılır (Zarebska ve ark., 2013). Bu durum, hem NO_3^- iyonunun indirgenme hızının hem de yukarıda ele alınan difüzyon kinetiğinin değişmesine sebep olmaktadır. Önümüzdeki bölümde tartışılacağı gibi, bu olay, elde edilen morfoloji üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu sentez ortamında, Cl^- konsantrasyonu bir önceki sentez ortamına göre oldukça yüksektir (üç kat daha fazla Cl^- iyonu bulunmaktadır). KCl' ün yüksek konsantrasyonu elektriksel direncin azalmasına neden olmuş, aynı zamanda NO_3^- iyonlarının elektrot yüzeyinde adsorpsiyonunu da olumsuz yönde etkilemiştir. Cl^- iyonları NO_3^- iyonlarına göre çok daha küçük boyuta sahiptir ve bu iyonlar NO_3^- iyonları ile yüzeyde yarışmalı adsorpsiyon avantajı sağlar. Özellikle, ZnO' in pozitif yüklü (002) düzlemi üzerinde Cl^- iyonlarının adsorbe edilmesi, levha morfolojisinin oluşumunda dramatik bir etki yaratmıştır. Diğer taraftan, NO_3^- iyonlarının adsorpsiyonunun sınırlı olmasından dolayı, NO_3^- indirgeme hızı da (yani, OH^-

üretimi) değişir. Bir sonraki bölümde de açıklanacağı üzere, bahsedilen bu iki olay ortaya çıkan morfoloji üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Sentez çözeltisine 10 mM CH_3COONH_4 elektroliti ilave edildiğinde, çekirdeklenme süresi net bir şekilde ayırt edilememekte ve katodik akım zamanla hafif bir artış sergilemektedir. $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$ kompleks iyonunun etkisi, yukarıdaki bölümde Şekil 4.3' de CV sonuçları için tartışılmıştır. Ayrıca, bu ortamdaki asetat iyonlarının (4.9) numaralı denkleme göre hidrolizi, hidroksil konsantrasyonu arttırmakta ve bu durum ZnO' in çökme hızını etkilemektedir. Bu durumun daha iyi yorumlanması FE-SEM çalışma sonuçları ile aşağıdaki bölümde yapılacaktır.

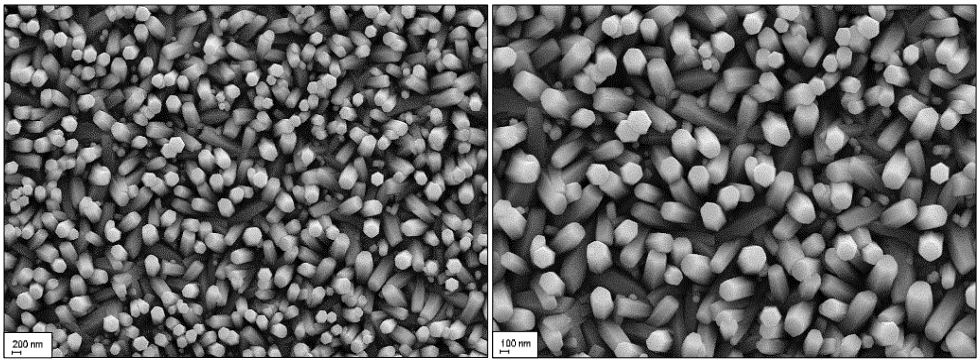
$$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^- \quad (4.9)$$

4.1.3. ZnO Filmlerin Karakterizasyonu

4.1.3.1. FE-SEM Analizleri

Eklenen destek elektrolit tür ve konsantrasyonun büyüme mekanizmasına etkisini belirlemek için, elde edilen ZnO nanoyapıların yapısal özellikleri Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) ile analiz edilmiştir. Şekil 4.5' de görüldüğü gibi, 5 mM $Zn(NO_3)_2$ sentez çözeltisinin 0.1 M KCI destek elektrolit ile desteklenmesiyle, oldukça düzenli ve yüzeye dikey olarak yönlendirilmiş nanoçubuk morfolojide ZnO filmi elde edilmiştir. Elde edilen her bir nanoçubuğun yüksekliği 800 nm civarında olup, yarıçapları 130 nm ile 150 nm arasında değişmektedir. Düşük $Zn(NO_3)_2$ konsantrasyonunda, ZnO filminin kristal yapısı, (100) ve (101) düzlemlerinden ziyade (002) polar düzlemi üzerinde daha hızlı büyümektedir (Pradhan ve Leung, 2008a). Zn^{2+} iyonunun difüzyon oranının OH^- üretim hızından daha düşük olması durumunda yanal büyüme engellenir ve uzunlamasına büyüme gelişir; yukarıda belirtildiği gibi bunun tersi de geçerlidir. Ayrıca, yüzey ile klorür iyonlarının adsorptif etkileşimi düzgün hizalı altıgen (hekzagonal) yapılı yüzey üretimi için kapatma etkisi yaratır. Cl^- ve OH^- iyonları

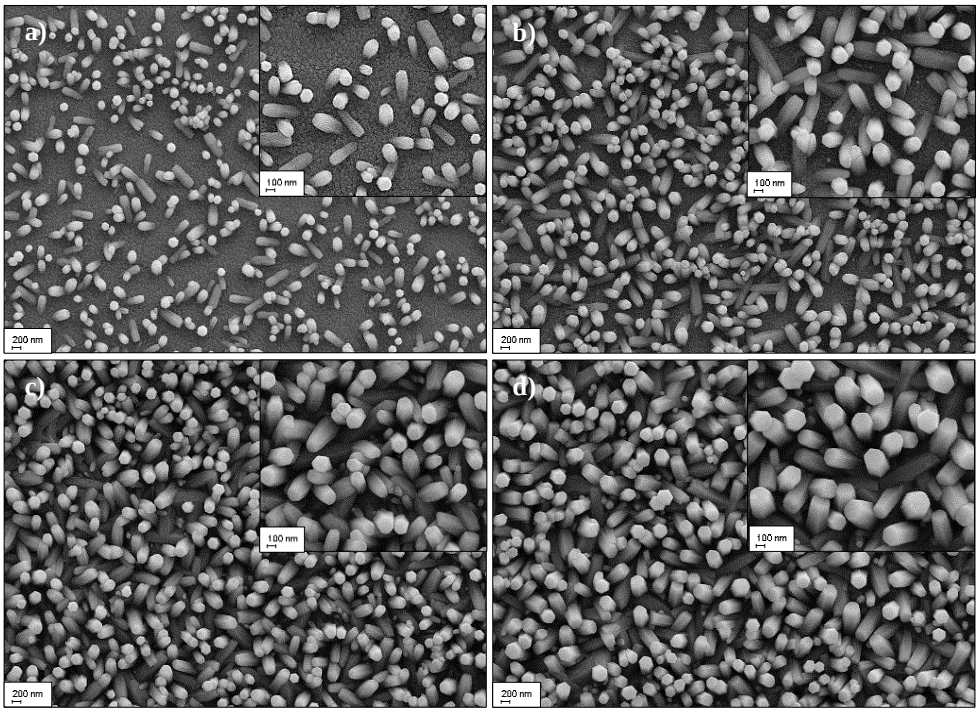
arasındaki rekabetçi adsorpsiyon, ZnO çökme hızını ve tercihli büyüme doğrultusunu yönetir (Jiao ve ark., 2013).



Şekil 4.5. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.1 M KCl çözeltisi içinde 30 dakika süreyle hazırlanan nanoçubuk yapılı ZnO filmin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri

ZnO filmlerinin polar (002) düzlemi boyunca büyümesi ve çubuk yapısının geliştirilmesi, yüzey yüküne bağlıdır. NO_3^- iyonları Cl^- iyonlarından daha büyük moleküllerdir ve molekülün boyutu, doğrudan solvatasyon miktarını etkilenir. NO_3^- iyonlarının solvasyonu Cl^- iyonlarından daha yüksektir. Solvatize NO_3^- iyonları üzerindeki negatif yük, solvatize Cl^- iyonlarından daha düşüktür. Bu nedenle, NO_3^- iyonları negatif yüklü yüzeye daha hızlı erişir ve NO_3^- iyonu konsantrasyonu yüzey üzerinde artar. NO_3^- iyonlarının NO_2^- iyonlarına indirgenmesi sonucunda (Eşitlik 4.5), OH^- konsantrasyonu elektriksel çift tabaka dolayında artar. OH^- iyonlarının konsantrasyonu çift tabakanın etrafındaki Cl^- iyonlarından çok daha yüksektir ve bu nedenle Cl^- iyonlarının etkisi ihmal edilir (Jiao ve ark., 2013). Artan OH^- konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey pH' sı hızla artar ve (002) düzleminin yüzey yükü negatif hale gelir. Zn^{2+} iyonları, elektrostatik etkileşimle negatif yüklü (002) düzleme doğru çekilir ve daha sonra OH^- iyonları ile birlikte (002) düzlemi üzerinde çökerler. Yeterli OH^- iyonu ile beraber hidroksilasyon mekanizması, (002) yönünde tercihli büyümeyi desteklemiş ve bu da c-ekseni boyunca bir boyutlu büyümeyi (1D)

sağlamıştır. Ayrıca, sentez çözeltisi içinde Cl^- iyon konsantrasyonu 0.1 M' dan daha fazla arttırılırsa (> 0.1 M KCl), Cl^- iyonlarının adsorpsiyonu OH^- iyonlarının adsorpsiyonu ile rekabet edebilir hale gelir (Jiao ve ark., 2013).

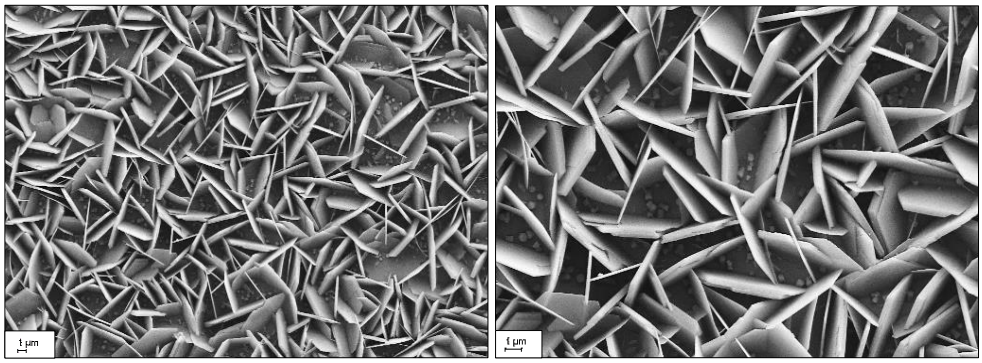


Şekil 4.6. Nanoçubuk yapılı ZnO filmlerin farklı çöktürme sürelerinde alınan FE-SEM görüntüleri; a) 5, b) 10, c) 20, d) 30 dakika

Nanoçubuk yapıda filmin oluşumuna dair aşamalarının daha iyi anlaşılabilmesi için, 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.1 M KCl çözeltisi içinde 5 ile 30 dakika arasında değişen farklı çöktürme süreleri için ZnO film sentezi gerçekleştirilmiş ve FE-SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.6). 5 dakika çöktürme süresi ile elde edilen filmde yüzeyde bazı bölgelerin açıkta kaldığı ve yüzeyin ZnO filmi tarafından kaplanmadığı açıkça görülmektedir. Yukarı kısımlarda, çekirdeklenme oranının Cl^- iyonlarının varlığında çok daha yavaş gerçekleştiği belirtilmiş olmakla beraber, bu durum yüzeyin bir kısmının açık kalmasına neden olmuştur. Bununla birlikte,

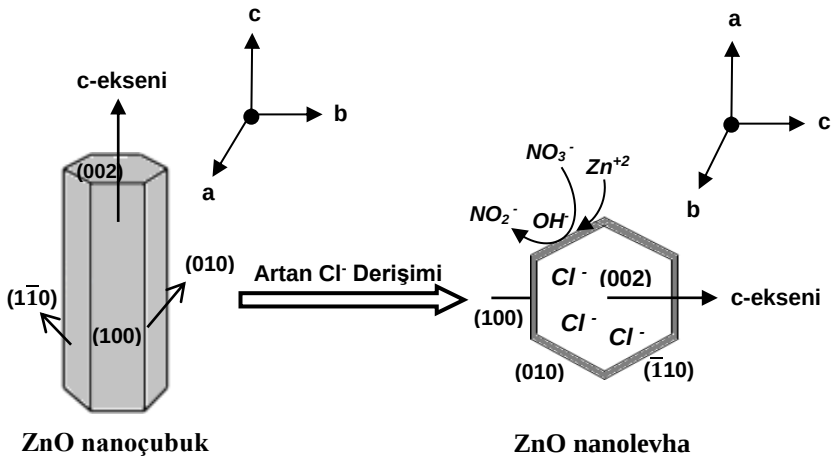
çöktürme süresinin uzatılmasıyla beraber kademeli olarak, dikey hizalanmış ZnO nanoçubukların yüzey kaplama homojenliği de artmıştır. Ayrıca, daha uzun çöktürme süreleri ZnO nanoçubukların polar (002) düzlemi boyunca, yani c- ekseni boyunca büyümesini desteklenmiş ve daha homojen, daha uzun nanoçubukların elde edilmesi sağlanmıştır (Şekil 4.6).

Sentez çözeltisi içinde KCl elektrolit konsantrasyonu 0.3 M' a yükseltildiğinde, ZnO filmin morfolojisi 1D nanoçubuk yapıdan, 2D hexagonal nanolevha yapısına dönüştürülmüştür (Şekil 4.7). Pradhan ve Leung, 2008 yılında yaptıkları çalışmalarda 2D ZnO nanoyapıların ancak hızlı çökelme koşullarında; yüksek $Zn(NO_3)_2$ konsantrasyonu (0.1 M) ve yüksek çöktürme potansiyeli (-1.1 V) altında elde edilebileceğini bildirmişlerdir. Aynı çalışmada, kapatma etkisinin daha yüksek Cl^- konsantrasyonlarında (> 0.1 M) ortaya çıktığı bildirilmiştir. Dahası, Chen ve ark., 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada elektrolit konsantrasyonunun aynı olmasına karşın düşük çöktürme potansiyeli (-1.0 V) nedeniyle 2D nanoyapılı filmler elde edememişlerdir. Bu durumu, Cl^- iyonlarının kapatma etkisinin ancak çökelme hızlı olduğu zaman gözlemlenebileceği şeklinde açıklamışlardır.

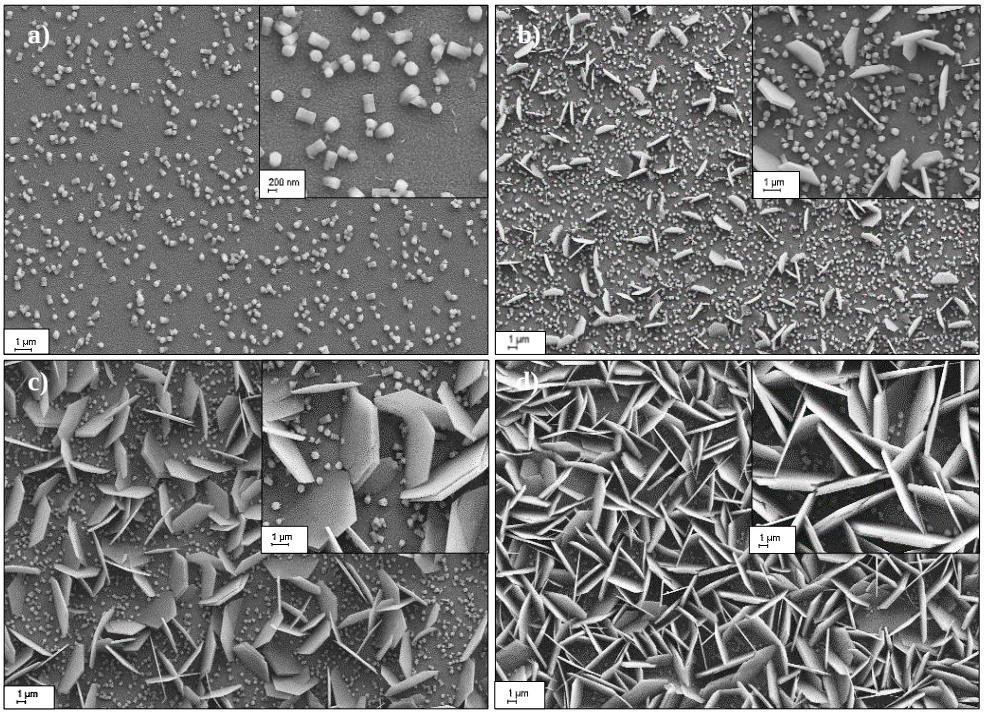


Şekil 4.7. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl çözeltisi içinde 30 dakika süreyle hazırlanan nanolevha yapılı ZnO filmlerin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri

2D nanoyapılı film sentezi için 5 mM Zn $(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl sentez çözeltisi kullanılmış ve -1.0 V çöktürme potansiyeli seçilmiştir. Böylece hem OH^- üretim hızı hem de Zn^{2+} difüzyon hızı düşürülmüştür. Özetlemek gerekirse, bu çalışmada, literatürün aksine çökelme hızını düşürerek, Cl^- iyonlarının polar (002) düzlemi üzerindeki kapatma etkisi arttırılmıştır. Dahası, ilgili FE-SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8), elde edilen nanolevha yapılı morfolojinin, daha önce literatürde bildirilen sonuçlardan oldukça farklı olduğunu görülmektedir. literatürün aksine, istenilen düzeyde iyi tanımlanmış, yüksek oranda sıralı, dikey hizalanmış ve homojen olarak dağılmış nanlevha yapılar bu çalışmada elde edilebilmiştir. Elde edilen morfolojide, bütün nanolevha yapıların tek tek, düzgün dağılmış, yüzeye dik, çapraz bir şekilde birbirine bağlanmış bir ağ yapısına benzer şekilde altıgenlerden oluştuğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.7). Nanoçubuk yapıların c- ekseni, ITO yüzeyine dik olmasına rağmen, elde edilen nanolevha yapılarının c- ekseni yüzeye paraleldir (Şekil 4.8). Ayrıca, elde edilen nanolevha yapıların diyagonal eksen uzunlukları yaklaşık 2.9 μm ve 3.6 μm arasında değişmektedir.



Şekil 4.8. Morfolojinin nanoçubuk yapıdan nanolevha yapıya dönüşmesinin şematik gösterimi

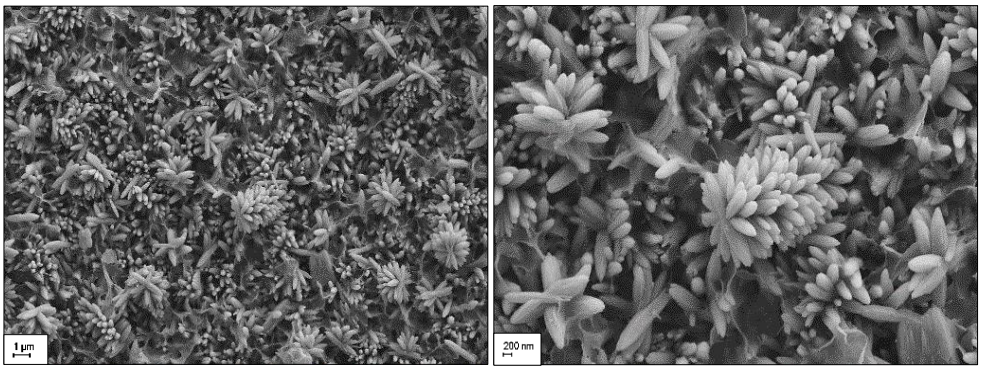


Şekil 4.9. Nanolevha yapılı ZnO filmlerin farklı çöktürme sürelerinde alınan FE-SEM görüntüleri; a) 5, b) 10, c) 20, d) 30 dakika

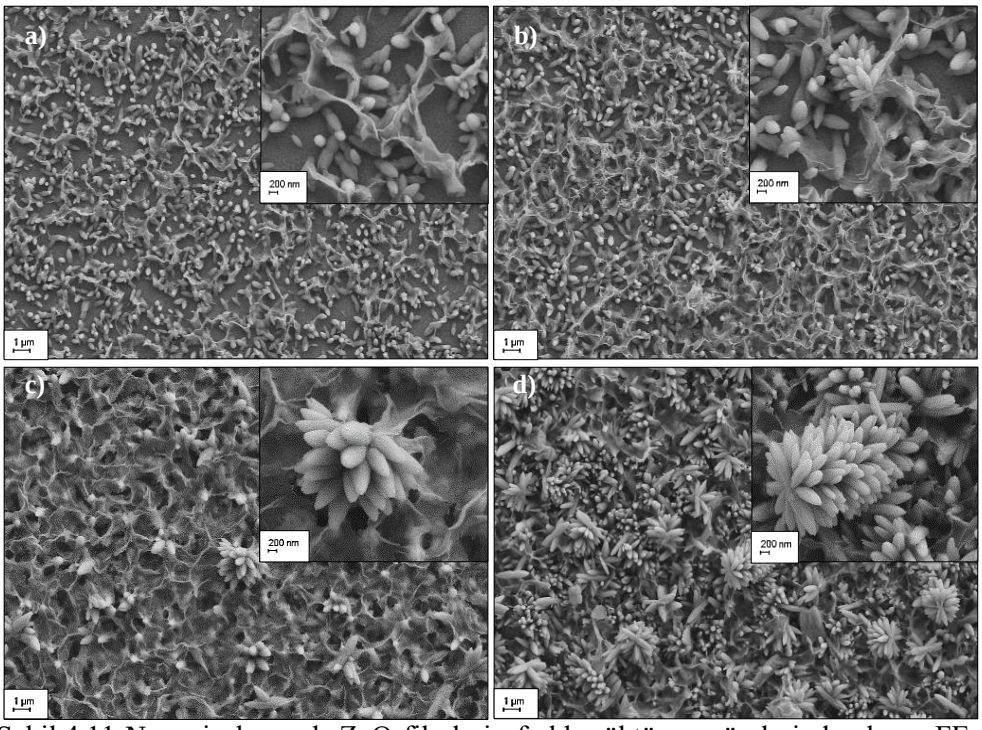
Yüksek Cl^- derişimi, hidroksilasyon kinetiğini ve büyüme mekanizmasını değiştirerek nanolevha yapıda film oluşumuna neden olmuştur. 2D yapıda büyümenin aşamalarını daha iyi anlamak için FE-SEM görüntüleri, 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl sentez çözeltileri içinde 5 ile 30 dakika arasında çeşitli çöktürme süreleri için çekilmiş ve Şekil 4.9' da verilmiştir. Bu sentez koşullarında, çöktürme hızı oldukça düşüktür, 5 dakika sonunda ITO yüzeyinde, çoğunlukla yatay olarak hizalanan devrik, kısa çubuk görünümünde küçük parçacıklar gözlenmekle beraber, yüzeyin büyük bir kısmı açık bulunmaktadır. Çöktürme süresinin arttırılması ile bu devrik, kısa çubuk görünümündeki yapıların sayısı artmış ve önceden oluşan parçacıklar 2D levha yapıda büyümeye başlamışlardır. İlk olarak önce küçük parçacıklar oluşmuş ve daha sonra büyüme farklı düzlemlerin polariteleri arasındaki fark ve yukarıda tartışılan iyon etkisi tarafından yönetilmiştir. 30 dakika sonunda

yüzey, tamamen homojen olarak dağılmış belirgin hekzagonal nanolevha yapılarla kaplanmıştır.

5 mM $Zn(NO_3)_2$ sentez çözeltisi içerisine 10 mM CH_3COONH_4 destek elektrolitin eklenmesi durumunda, üç boyutlu (3D) nanoçiçek yapılandırılmış ZnO filmi elde edilmiş olup, FE-SEM görüntüleri Şekil 4.10' da verilmiştir. Asetat anyonları, sulu çözelti içinde gerçekleşen (4.9) numaralı hidroliz tepkimesine göre, ortama fazladan hidroksil iyonu sağlar ve bu da daha hızlı çökelme hızı anlamına gelir. Öte yandan, Zn^{2+} nin yavaş difüzyon hızı 1D büyümeyi desteklemektedir. Böylece, küçük nanoçubuklar, çiçek benzeri görünüm oluşturan demetler şeklinde rasgele ve hızlı bir şekilde tüm yüzey üzerine çökmektedirler (Şekil 4.10).

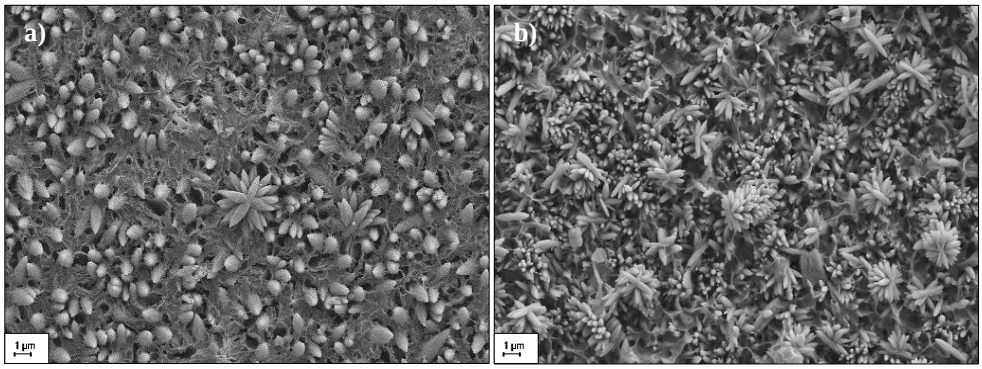


Şekil 4.10. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 10 mM CH_3COONH_4 çözeltisi içinde 30 dakika süreyle hazırlanan nanoçiçek yapılı ZnO filmin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri



Şekil 4.11. Nanoçiçek yapılı ZnO filmlerin farklı çöktürme sürelerinde alınan FE-SEM görüntüleri; a) 5, b): 10, c): 20, d): 30 dakika

Şekil 4.11' de nanoçiçek morfolojinin oluşum aşamaları FE-SEM görüntüleri ile ayrıntılı olarak verilmekle birlikte; FE-SEM görüntüleri, 5 mM Zn $(NO_3)_2$+10 mM CH_3COONH_4 sentez çözeltisi içinde 5 ile 30 dakika arasında değişen çeşitli çöktürme süreleri için gerçekleştirilmiştir. Yüzey üzerinde çöken ilk küçük parçacıklar arasındaki dallanma, en baştan itibaren görülebilmektedir (5 dak.). Bu sonuç, hidroliz reaksiyonu ve yüzeye yakın OH^- üretiminin etkisi ile açıklanmaktadır. Literatürde çiçek benzeri yapı büyümesi için bazı benzer açıklamalar vardır (Simimol ve ark., 2013; Phuruangrata ve ark., 2014). Görüldüğü gibi, her nanoçiçek sıkıca paketlenmiş nanoçubuk demetlerinden oluşurken; her nanoçubuk, polar (002) düzlem boyunca oluşturulmuştur. Bu ağlar, 20. dakikaya kadar filmin bazı bölümlerinde yer almasına rağmen, 20. dakikadan sonra ITO yüzeyinin hemen hemen tamamını kaplamıştır.



Şekil 4.12.5 mM $Zn(NO_3)_2$ + a) 10 mM CH_3COONa, b) 10 mM CH_3COONH_4 çözeltileri içinde 30 dakika süre ile elde edilen ZnO nanoyapıların FE-SEM görüntüleri

NH_4^+ iyonlarının nanoçiçek yapıda büyüme üzerindeki etkisini belirlemek için, ZnO film sentezi, CH_3COONH_4 destek elektrolitin yerine sodyum asetat (CH_3COONa) içeren çözelti içinde gerçekleştirilmiş olup, ilgili FE-SEM görüntüleri Şekil 4.12' de verilmiştir. Destek elektrolit olarak CH_3COONa elektrolitin bulunması durumunda da yine çiçek benzeri yapıların oluştuğu Şekil 4.12 (a)' da görülmekle beraber, asetat iyonlarının ZnO filmin nanoçiçek yapıda büyümesi üzerindeki etkisi net olarak anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, Şekil 4.12 (a) incelendiğinde, CH_3COONH_4 destek elektroliti, düzenli olarak tekrarlanan çiçek benzeri kümeler ile daha muntazam bir morfoloji sağlamıştır. Bu nedenle, NH_4^+ iyonlarının aşağıdaki reaksiyonlara göre nanoçiçek yapının oluşumuna katkıda bulunduğu düşünülmektedir (Sheng ve ark., 2011; Xu ve Wang, 2011).

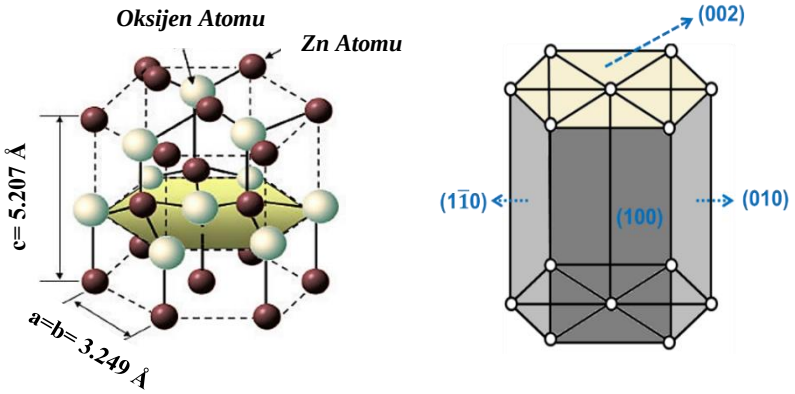
$$NH_4{}^+ + 0H^- \leftrightarrow NH_3 + H_2O \quad (4.10)$$

$$Zn^{+2} + 4\,NH_3 \leftrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{+2} \quad (4.11)$$

$$Zn^{+2} + 4\,0H^- \overset{\Delta}{\rightarrow} [Zn(OH)_4]^{-2} \overset{\Delta}{\rightarrow} ZnO \quad (4.12)$$

Amonyum iyonları (NH_4^+) pH > 7 iken yüksek oranda hidrolize uğrayarak amonyağa dönüşmektedir. Bu dönüşüm daha yüksek pH değerlerinde daha kolaydır. Elektrot/çözelti arayüzeyinde, NO_3^- iyonlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesine bağlı olarak OH^- konsantrasyonu artmaktadır. Destek elektrolit içinde bulunan NH_4^+ iyonları artan pH ile (4.5) numaralı denkleme göre NH_3'e dönüşmekte ve böylece (4.11) numaralı denklemde görüldüğü gibi $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$ kompleksi oluşabilmektedir (Sheng ve ark., 2011). Eşitlik (4.11)' e göre, Zn^{2+} iyonlarının kompleksleşmesi OH^- ile tepkimeye giren serbest iyonların konsantrasyonunu düşürür. Bu nedenle, elektrotta, OH^- üretim hızı, Zn^{2+} iyonunun difüzyon hızından daha yüksek olur ve buna bağlı olarak nanoçubukların büyüme hızı tercihli olarak c-ekseni boyunca gerçekleşir. Bu kompleks, yüksek sıcaklığın etkisi (70 ^oC) ile bozunmakta ve tekrar Zn^{+2} iyonu oluşmaktadır. Zn^{+2} iyonu, 4 OH^- anyonu ile (4.12) numaralı eşitlik gereğince reaksiyona girerek $[Zn(OH)_4]^{-2}$ formuna dönüşmekte ve hızlı bir şekilde dehidratasyona uğrayarak nançiçek yapıda ZnO oluşumuna sebep olmaktadır. Bu oluşum, $[Zn(OH)_4]^{-2}$ formunun, çiçek morfolojisi içinde kendiliğinden tek tek altıgen çubuk benzeri yapılar oluşturmak için bir araya gelmesi ile sağlanmaktadır. Bu durum, yeni üretilen OH^- iyonlarının ZnO partikülünün polar (002) düzlemine difüzyonu için yeterli zaman sağlamaktadır. Sonuç olarak, c- ekseni boyunca büyüme gelişmektedir. Sentez çözeltilerin pH değerleri de çökme mekanizması üzerinde etkili olmakla beraber, çalışılan sentez çözeltilerinin pH değerleri, sentez çözeltisi içinde 10 mM CH_3COONH_4, 10 mM CH_3COONa, 0.1 M KCI ve 0.3 M KCl destek elektrolitlerin bulunması durumunda sırasıyla, 6.62, 6.58, 5.68 ve 5.40 olarak belirlenmiştir.

4.1.3.2. XRD Analizleri

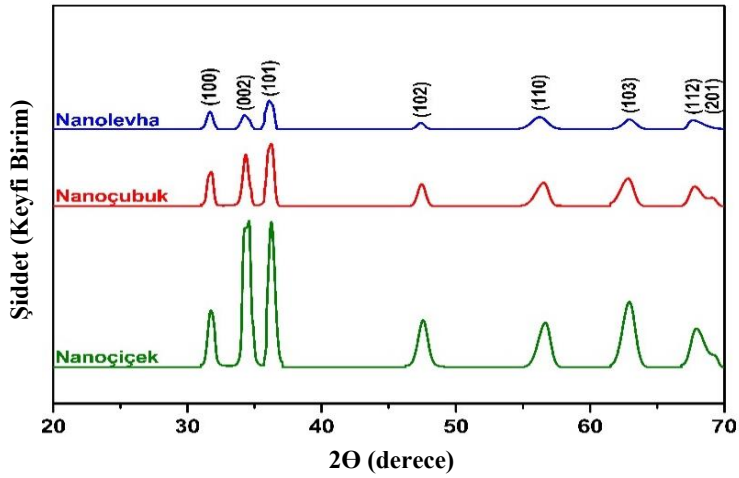


Şekil 4.13. ZnO' in hekzagonal wurtzite kristal yapısı (Hahn, 2011)

Çinko oksit, Şekil 4.13' de gösterildiği gibi hekzagonal wurtzite yapıda kristalleşmektedir. z düzlemine paralel olacak şekilde bir polar hekzagonal c- ekseni ile x-y düzlemlerinde a- ve b- eksenleri bulunur. a- ve b- eksenleri, x-y düzleminde eşit uzunlukta bulunurlar ve 120° lik bir açı içerirler, c- ekseni ise, z eksenine paraleldir ve 90° lik açıya sahiptir. ZnO' in bulunduğu uzay grubu $P6_3mc$ veya C^46v dir. Bir çinko iyonu (Zn^{2+}) tetrahedral olarak dört oksijen (O^{2-}) iyonuyla çevrilidir. Kristal örgü içinde bu durumun tam tersi de mevcuttur. Basit birim hücre, ZnO' in bu iki formülasyonunu da içerir. Kristal halindeki ZnO, "a" ve "c" olmak üzere iki örgü parametresine sahip olup, hekzagonal birim hücrenin örgü parametrelerinin değeri "a" için 3.2475 - 3.2501 Å; "c" için 5.2042 - 5.2075 Å arasında değişmektedir. "c/a" oranı yaklaşık 1.602 değeriyle ideal değerden hafifçe sapmaktadır (c/a=8/3=1.633). Hem kübik çinko-blende hem de hekzagonal wurtzite tipi yapılarda bulunan diğer II-VI yarıiletkenlerinin (ZnS gibi) aksine, ZnO tercihli olarak hekzagonal wurtzite türü yapıda kristalleşir. Kübik çinko-blende tipi yapı, uygun kübik yüzeyler üzerinde ZnO' in epitaksiyal olarak büyümesi ile bir dereceye kadar stabilize edilebilirken, kaya tuzu yapısı sadece basınç altında kararlıdır (Klingshirn, 2007).

Diğer taraftan, ZnO' in wurtzite yapısı içinde bu tür tetrahedral koordinasyonu, merkezi simetrisi olmayan bir yapıya neden olur. Bu merkezik olmayan simetrik davranış nedeniyle, zıt taraflarda iki polar yüzey bulunur ve her biri sadece bir tür iyonla sonlanır. ZnO, polar yüzeylere ek olarak polar olmayan yüzeylere de sahiptir. Wurzite ZnO' in en yaygın dört yüzü, polar Zn^{2+} sonlu (002) ve O^{2-} sonlu (002) yüzeyleri (c ekseni yönelimli) ile polar olmayan (010) (a-ekseni) ve (100) yüzeyleridir ve eşit miktarda Zn ve O atomları içerirler. Diğer taraftan, c-ekseni boyunca bağlar katyondan (Zn^{2+}) anyona (O^{2-}) doğru olduğunda polarite, Zn polaritesi olarak adlandırılırken, c-yönündeki bağlar anyondan (O^{2-}) katyona (Zn^{2+}) doğru olduğunda polarite, oksijen polaritesi olarak adlandırılır. Söz konusu polarite, kristal yapının büyümesi ve kusur oluşumu gibi özelliklerin şekil almasında önemlidir.

ZnO kristallerinin çeşitli şekillerde büyümesi, farklı kristal yönelimlerinin göreli büyüme oranlarına ve farklı kristal düzlemlerin büyüme hızlarındaki farklılığa bağlıdır. Farklı morfolojilerde hazırlan ZnO filmlerin kristal yapıları XRD analizi ile karakterize edilmiş ve yapısal değişiklikleri değerlendirmek amacıyla analiz sonuçları Şekil 4.14' de verilmiştir. Ayrıca, tüm ZnO nanoyapıların kristalografik yönelimleri, d-değerleri, doku (yapı) katsayıları, tanecik boyutları ve örgü parametreleri XRD verilerinden hesaplanmış olup, bu değerler Çizelge 4.1' de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. XRD sonuçları, tüm ZnO nanoyapılarının, ZnO' in wurtzite yapısı ile iyi uyum içinde olduğunu göstermektedir (Kristal sistemi: hekzgonal faz, alan (space) grubu: $P6_3mc$(186), a = 3.249 Å, c = 5.206 Å, PDF Kart No. 36-1451). Kırınım şiddetleri, yüksek yoğunluk ve dar spektral genişlik ile elde edilen tüm ZnO nanoyapıların yüksek kristallenme derecesine sahip olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.14. Nanoyapılı ZnO filmlerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri

Hazırlanan ZnO nanoyapılar, benzer XRD özellikleri sergilemesine rağmen, yönelim pik şiddetlerinde farklılıklar vardır. Nanoçubuk ve nanoçiçek yapılar için (002) ve (101) düzlemlerine ait pik şiddetlerinin diğer düzlemlere oranla daha şiddetli olduğu Şekil 4.14 ve Çizelge 4.1' de görülmektedir. Bu olay, hem nanoçubuk hem de nanoçiçek yapıların polar (002) ve (101) düzleri boyunca tercihli büyümeyi desteklediğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, bu düzlemlere ait pik şiddetleri, morfoloji çubuk yapıdan çiçek yapıya dönüştükçe artmıştır. Bu durum, daha önce ayrıntılı olarak bahsedildiği gibi, her nanoçiçek yapısının sıkıca paketlenmiş küçük nanoçubuk demetlerinden oluşmasıyla açıklanabilir. Bu nanoçubuklar, (002) düzlemi boyunca geliştikleri için, nanoçiçek yapıda (002) düzleme ait pik şiddetindeki artış, çiçek yapıların içinde yoğun şekilde paketlenmiş halde bulunan nanoçubuk yapılardan kaynaklanmaktadır.

Diğer taraftan, nanolevha yapıda (002) düzlemine ait pik şiddeti diğer nanoyapılara oranla dramatik bir şekilde azalmıştır. Tam tersine, (100) ve (101) düzlemleri, (002) düzlemine oranla daha yüksek pik şiddetti vermişlerdir. Bu durum, nanolevha yapısının a- ve b- eksenleri boyunca tercihli büyüme sergilediğini ve böylece (100) ve (101) düzlemlerinin daha şiddetli hale geldiğini göstermektedir.

Bundan başka, daha az şiddetli diğer tüm pikler üç farklı ZnO nanoyapının da kristal yapısına katkıda bulunmaktadır. Özellikle, (201) düzleminin nanoçubuk ve nanoçiçek morfolojide ZnO filmlerin kristal yapılarına katkıda bulunduğu not edilmelidir. Çünkü (201) düzlemine ait pik, çubuk ve çiçek yapılarda gözlenmesine rağmen ZnO nanolevha yapıda görülmemektedir. Tüm bu sonuçların, yukarıdaki kısımlarda bahsedilen sentez ve FE-SEM sonuçları ile ilgili getirilen tartışmalarla uyum içinde olduğu söylenebilir.

Hekzagonal yapı için örgü sabitleri "a" ve "c" aşağıda verilen denklem yardımıyla belirlenmiştir (Cullity, 1978):

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{4.13}$$

Bu denklemde, (hkl) sözkonusu düzlemlerin Miller indisleri, d ise atomik düzlemlerin düzlemlerarası uzaklıklarıdır. XRD analiz sonuçlarından yararlanılarak, her bir ZnO nanoyapısı için bu örgü parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 4.1' de verilmiştir. Bu değerlerin literatürle ve 36-1451 numaralı JCPDS kartı ile uyum içinde olduğu, ayrıca hesaplanan lattice parametrelerinin üç farklı morfoloji için dramatik farklılıklar içermediği Çizelge 4.1' de açıkça görülmektedir. Elde edilen tüm ZnO nanoyapılarının d değerleri incelendiğinde, tüm numunelerin XRD desenlerinin, ZnO kırınım verilerine ait tipik wurtzite yapı ile uyumlu olduğu görülmektedir. (Çizelge 4.1).

Ayrıca, Debye-Scherrer denklemi kullanılarak ortalama tanecik büyüklüğü hesaplanmıştır (Warren, 1969):

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \tag{4.14}$$

λ: nanometer cinsinden X-ışını dalga boyu (0.15406 nm), β: XRD piklerin tam genişlik yarı maksimum değerleri (FWHM) ve θ: Bragg açısıdır. Nanolevha

yapılandırılmış ZnO filmi için hesaplanan tanecik büyüklüklerinin nanoçubuk ve nanoçiçek yapılara göre daha düşük olduğu, Çizelge 4.1' de açıkça görülmektedir. Bu durum, nanolevha yapısı oluşurken olası safsızlıkların kristal örgü içinde kendisine yer bulması ve buna bağlı olarak levha yapıda, taneciklerin büzülmesine ve kristal kusurların oluşmasına neden olması ile açıklanabilir. Kristal örgüde yer alan kusurların ise, fotokatalitik reaksiyonlarda, nanolevha morfolojide ZnO filmin daha iyi aktivite göstermesine neden olabileceğine işaret etmektedir.

Hazırlanan ZnO nanoyapılar için tercihli yönelimler, doku (yapı) katsayısı (texture coefficient, $Tc_{(hkl)}$) kullanılarak belirlenmiştir. $Tc_{(hkl)}$ değerleri Eşitlik (4.15)' de verilen denklem yardımıyla hesaplanmıştır:

$$T_C(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right)^{-1} \quad (4.15)$$

I(hkl): ölçülen bir (hkl) düzlemine ait pik şiddeti, I_0(hkl): (hkl) düzlemlerine ait standart pik şiddeti, n: ise tüm düzlemlere ait pik şiddetlerinin toplamıdır. T_C(hkl)=1 değeri, rastgele kristal yönelimli filmleri temsil ederken, daha yüksek değerler belirli bir (hkl) yönünde yönlendirilmiş tanelerinin bolluğuna işaret etmektedir. Farklı morfolojilerde elde edilen her üç ZnO nanoyapısı için tüm düzlemlere ait Tc değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.1 içinde verilmiştir. ZnO nanolevha yapısı, ZnO nanoçubuk ve nanoçiçek yapıları ile kıyaslandığında (100) ve (101) düzlemleri ile dokulu bir halde bulunmaktadır. Bu durum, bu morfoloji için diğer düzlemlere göre, (100) ve (101) düzlemlerine ait tanecik sayısının daha fazla olduğu anlamına gelir. Diğer taraftan $Tc_{(hkl)}$ değerleri incelendiği zaman, $Tc_{(002)}$ değerlerinin yönelimin a-ekseninden c- eksenine dönüşmesiyle arttığı görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.14 incelendiğinde morfoloji nanoçiçek yapıdan nanolevha yapıya değiştikçe XRD pik şiddetlerinin azaldığı açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.1.ZnO filmlerin XRD analizlerinden hesaplanan kristalografik ve yapısal parametreler

ZnO filmin Morfolojisi	(hkl)	2θ (°)	d (Å)	D (nm)	$Tc_{(hkl)}$	Birim hücre Hacmi V $(Å)^3$	Yoğunluk ρ (g/cm^3)	a=b, c (Å)
Nanolevha	(100)	31.66	2.824	16.2	1.55	47.92	5.643	3.253, 5.227
	(002)	34.21	2.619	13.5	1.11			
	(101)	36.32	2.472	15.4	0.89			
	(102)	47.35	1.919	14.6	0.75			
	(110)	56.21	1.635	7.1	0.95			
	(103)	62.88	1.477	5.7	0.85			
	(112)	67.47	1.387	8.2	0.90			
	(201)	-	-	-	-			
Nanoçubuk	(100)	31.80	2.812	18.5	1.09	47.43	5.702	3.249, 5.199
	(002)	34.32	2.611	17.5	1.92			
	(101)	36.26	2.475	19.9	0.91			
	(102)	47.42	1.916	13.6	1.02			
	(110)	56.54	1.626	8.8	0.72			
	(103)	62.80	1.478	8.6	0.95			
	(112)	67.69	1.383	9.9	0.78			
	(201)	69.13	1.358	14.0	0.61			
Nanoçiçek	(100)	31.68	2.822	16.9	0.90	47.56	5.685	3.254, 5.186
	(002)	34.61	2.590	19.2	1.89			
	(101)	36.22	2.478	16.0	1.00			
	(102)	47.53	1.912	11.0	1.08			
	(110)	56.64	1.624	9.1	0.69			
	(103)	62.88	1.477	9.1	1.21			
	(112)	67.82	1.381	8.6	0.82			
	(201)	69.32	1.355	16.9	0.41			

4.1.3.3. Bant Aralıklarının (E_g) Belirlenmesi

Farlı morfolojilerde elde edilen ZnO nanoyapıların optik absorpsiyon spektrumları, 200-800 nm dalga boyu aralığında Perkin Elmer UV-vis Lambda 2S spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. ZnO nanoyapılar için soğurma katsayısı α, aşağıdaki denklem kullanılarak absorpsiyon ölçümlerinden belirlenmiştir:

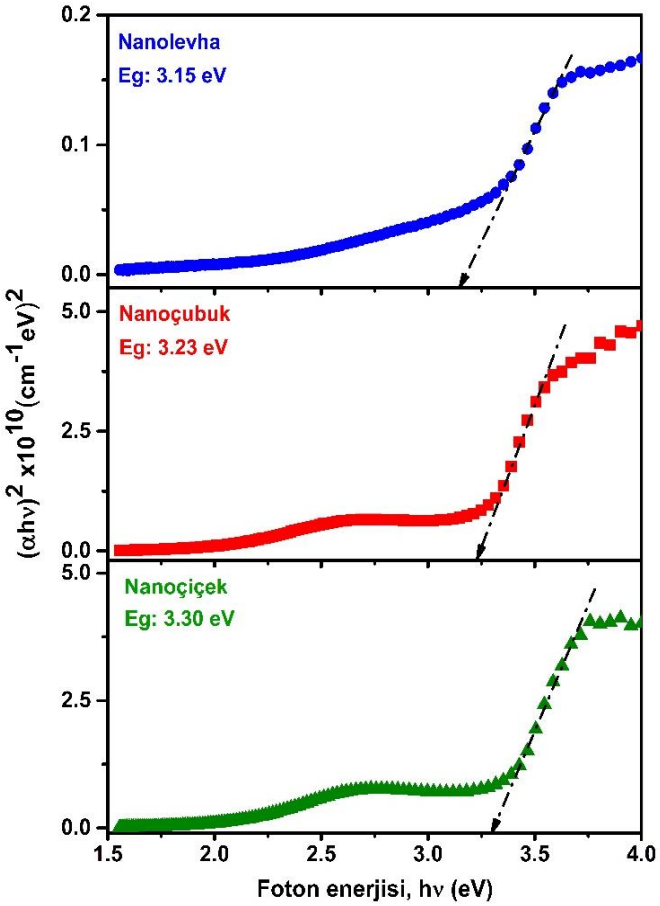
$$\alpha = -\frac{1}{t}\ln(T) \tag{4.16}$$

Burada, T: normalize edilmiş transmitans, t: film kalınlığıdır. Bu soğurma katsayısı Tauc eşitliğinde optik enerji bant aralığını (E_g) belirlemek amacıyla kullanılmıştır:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A\left(h\nu - E_{bg}\right) \tag{4.17}$$

Bu denklemde, h: plank sabiti ($6{,}62 \times 10^{-34}$ J.s), E_g: yasak enerji aralığı, ν: ışığın frekansı, A: sabittir ve n: izin verilen doğrudan ve dolaylı geçişler için sırasıyla 1/2 ve 2 değerlerini alır. (hν)' ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$' nin grafiğe geçirilmesi ve $(\alpha h\nu)^{1/n}$: 0' a karşı ekstrapolasyonu, elde edilen filmelerin optik enerji bant aralığı (E_g) değerlerini verir. ZnO yarıiletkeni direk bant aralığına sahip olup, elde edilen her üç nanoyapılı ZnO filmi için de Tauc eğrileri çizilmiş ve Şekil 4.15' te verilmiştir.

Şekil 4.15' te, $(\alpha h\nu)^2$: f (hν) fonksiyonunun lineer kısmının ekstrapolasyonu ile enerji bant aralıkları sırasıyla levha, çubuk ve çiçek morfolojilerde nanoyapılı ZnO filmleri çin 3.15 eV, 3.23 eV ve 3.30 eV olarak belirlenmiştir. Söz konusu hazırlanan ZnO nanoyapıların morfolojik ve kristalografik özellikleri arasındaki farklılıklar, ZnO nanoyapıların hesaplanan bant aralıkları (E_g değerleri) değerlerinin biribirinden farklı olmasında etkili olmuş olmakla beraber; morfoloji nanoçiçek yapıdan nanolevha yapıya doğru değiştikçe Eg değerleri azalmıştır. Bu doğrultuda, daha düşük bant aralığı, nanolevha yapılı ZnO filmin fotokatalitik etkinliğinde (performans) dikkate değer bir farka yol açacaktır.



Şekil 4.15. Nanoyapılı ZnO filmlerin enerji bant aralığı (Eg) grafikleri

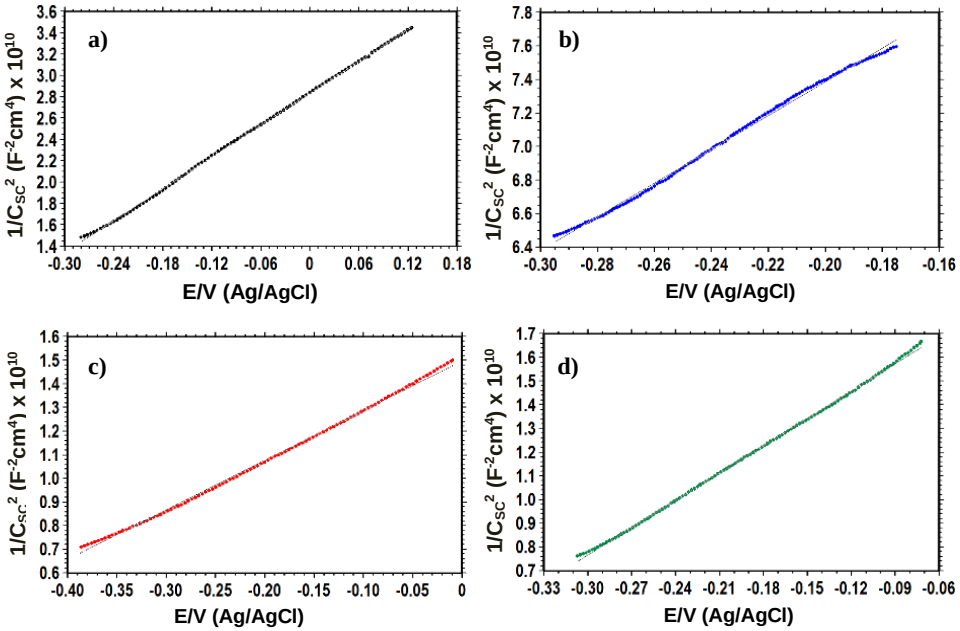
4.1.3.4. Mott-Schottky Analizleri

Bir yarıiletken/elektrolit arayüzeyinin yarıiletken tarafında yük taşıyıcıların ayrılması, taşınması ve rekombinasyon dinamiklerini belirleyen kısım bant bükülmesinin olduğu kısımdır. Çoğu durumda, yük taşıyıcıları (e^-) bu bölgeden tüketilir ve böylece bir tüketim bölgesi oluşur; bu nedenle fotoelektrokimyasal hücrenin performansı esas itibarıyla bu yük taşıyıcılarının taşınması ile belirlenir. Buna paralel olarak, bant bükülme genişliği de fotokataliz çalışmalarında etkin ışık absorpsiyonu için önemlidir. Bununla birlikte, yarıiletkenlerde meydana gelen bant

bükülme miktarı (w) ne kadar fazla olursa, e^-/h^+ çiftinin ayrılması da o kadar hızlı gerçekleşir ve böylece rekombinasyonunun en aza indirgenmesi sağlanmış olur (Van de Krol, 2012; Rokade ve ark., 2016).

Mott-Schottky analizi yarıiletken/çözelti ara yüzeyinin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Mott-Schotky analizi ile yarıiletkenlerin tipi (n- ya da p-tipi), flatbant potansiyeli (E_{fb}), yük taşıyıcı yoğunluğu (N_D) ve tüketim tabakası genişliği/SCL (w) belirlenebilmektedir. Mott-Schottky analizinde uygulanan potansiyele karşı kapasitansın karesinin tersi (C_{SC}^{-2}) grafiğe geçirilir ve bir doğru elde edilir. Bu doğru, $1/(C_{SC})^2$' ye karşı flatbant potansiyelini (E_{fb}) belirlemek için ekstrapole edilir. Elde edilen tüm ZnO nanoyapılar ve ITO için bu analiz, 1.0 M etanol + 0.5 M Na_2SO_4 (pH=10.1) çözeltisi içinde, karanlık altında, açık devre potansiyelinden itibaren ± 200 mV potansiyel aralığında, 7 mV genlik, 1000 Hz frekans ve 0.001 V/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Fotoanot olarak kullanılacak bir yarıiletkenin, yük taşıyıcı yoğunluğunu (N_D) ve bant bükülmesi (SCL), yarıiletken elektrot çözelti içerisine daldırıldığında oluşur. Buna bağlı olarak oluşacak elektrot/çözelti arayüzeyi, yarıiletkenin bahsedilen bu özelliklerinin şekil almasında etkilidir (Van de Krol, 2012). Çözelti bileşimi değiştikçe, oluşacak yarıiletken/çözelti arayüzeyi, buna bağlı olarak bahsedilen yarıiletken özellikler de değişecektir. Bu nedenle, tez çalışması kapsamında hazırlanan ZnO fotoelektrotların uygulaması biyokütlenin parçalanmasını hedef alan fotokatalitik çalışmalarda yapılacağından, hazırlanan nanoyapılı ZnO elektrotların Mott-Schottky analizleri, fotokatalitik çalışmalarda kullanılan çözelti bileşimi içinde (1.0 M etanol + 0.5 M Na_2SO_4 (pH=10.1)) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.16. Farklı morfolojilerde hazırlanan ZnO nanoyapıların 1.0 M etanol + 0.5 M Na_2SO_4 (pH=10.1) çözeltisi içinde alınan Mott-Schottky eğrileri; a) ITO, b) ZnO nanolevha, c) ZnO nanoçubuk, d) ZnO nanoçiçek

Hazırlanan ZnO nanoyapıların ve ITO' nun Mott-Schottky eğrileri şekil 4.16' da verilmiştir. Eğrileri incelendiğinde tüm eğimlerin pozitif olduğu görülmektedir. Eğimin pozitif oluşu, elde edilen tüm ZnO nanoyapıların ve ITO' nun n-tipi iletkenlik sergilediğini gösterir. Bu sonuç literatürle uyum içinde olmakla beraber, literatürde ZnO yarıiletkenlerin genellikle n-tipi karakterde olduğu, p-tipi ZnO elde etmek için özel katkılama yöntemlerin kullanılması gerektiği belirtilmektedir. Hazırlanan tüm ZnO nanoyapılar için Mott-Schottky eğrileri yardımıyla hesaplanan değerler Çizelge 4.2' de yer almaktadır. Mott-Schottky eğrilerinin doğrusal kısımlarının x-eksenine ekstrapolasyonu ile flatbant potansiyelleri (E_{fb}) elde edilirken, bant bükülme miktarı genişliği (w, SCL) Eşitlik 1.15 yardımıyla, yük taşıyıcı yoğunlukları (N_D) ise aşağıda verilen denklem kullanılarak, eğimden hesaplanmıştır (Rokade ve ark., 2016).

$$\text{Eğim} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \quad (4.18)$$

Çizelge 4.2. ZnO filmlerin Mott-Schottky eğrilerinden elde edilen değerler

Morfoloji	İletkenlik Tipi	E_{fb} (V)	Eğim	N_D (cm^{-3})	W (nm)	R^2
Nanolevha	n	-0.934	1.01×10^{10}	1.64×10^{21}	10.25	0.9987
Nanoçubuk	n	-0.647	2.30×10^{10}	7.22×10^{20}	14.21	0.9988
Nanoçiçek	n	-0.499	3.84×10^{10}	4.32×10^{20}	17.46	0.9997

Çizelge 4.2 incelendiğinde, nanolevha yapılı ZnO filmi -0.934 V ile en yüksek E_{fb}' ye sahiptir. Bu morfolojideki ZnO filmin, elde edilen diğer ZnO nanoyapılara oranla daha iyi yük transferi sağlayacağı söylenebilir. Genel olarak, E_{fb} değerlerinin farklılığı, morfolojideki farklılıklara bağlı olarak farklı kristalografik düzlemler boyunca iletkenlik farklılıklarının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır.

Yarıiletkenin kutuplanması durumunda, değerlik ve iletim bantlarının hangi ölçüde bükületeceği, mevcut potansiyel ile E_{fb} değerlerinin arasındaki farka bağlıdır. Bant bükülmesi, yük transferi açısından önemlidir. Bir bant ne kadar bükülmüşse (ve dolayısıyla SCL), yani flatbantın (E_{fb}) negatif değeri arttıkça, yarıiletken/çözelti arayüzeyinde yük taşıyıcılarının ayrılması (e^-/h^+) ve taşınması o kadar etkili ve hızlı gerçekleşir; böylece yüklerin rekombinasyonunun en aza indirgenmesi sağlanmış olur. Bu da çok daha iyi bir yük transferi anlamına gelir. Dolayısıyla, fotokataliz çalışmalarında kullanılacak yarıiletken elektrotların bantlarında meydana gelen bükülme ve bu tabakanın genişliği, PEC hücrenin etkinliği açısından oldukça önemlidir (Van de Krol, 2012). Elde edilen ZnO nanoyapılarda oluşan tükenme tabakası genişlikleri nanolevha, nanoçubuk ve nanoçiçek morfoloji için sırasıyla, 10.20, 14.21, 17.46 nm olarak belirlenmiştir. Daha büyük tükenme tabakası fotouyarılmış yük taşıyıcılarının etkili bir şekilde birbirinden ayrılmasına, daha kolay difüzyonuna ve daha etkin ışık absorpsiyonuna olanak sağlar (Rokade ve ark.,

2016). Diğer taraftan, ZnO nanolevha, nanoçubuk ve nanoçiçek için yük taşıyıcı yoğunlukları (e^- yoğunlukları) sırasıyla, 1.66 x 10^{21}, 7.22 x10^{20} ve 4.32 x 10^{20} cm^{-3} olarak belirlenmiştir. Nanolevha yapıda hazırlanan ZnO filmin, çubuk ve çiçek yapılarda hazırlanan elektrotlara oranla artan N_D değeri, Ohm yasasına göre (Eşitlik (4.19)), bu morfoloji için bant bükülme miktarındaki azalmayı desteklemektedir.

$$\Delta V = I \times R \tag{4.19}$$

Burada, ΔV: potansiyel fark, I: akım, R: direnç' tir.

Her ne kadar nanolevha morfolojide, bant bükülme miktarı (w) diğer morfolojilere oranla daha küçük olsa bile, yarıiletkenin sahip olduğu elektron yoğunluğu (N_D) ve flatbant potansiyel değeri de bant bükülmesi ile beraber düşünülmelidir. Nanolevha yapılandırılmış ZnO filmin, daha negatif flatbant potansiyeli, daha yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu ile yarıiletken fotokataliz çalışmalarında diğer morfolojilere oranla daha iyi fotoanot özellik göstermesi beklenmektedir. ZnO nanolevha yapısı için bahsedilen bu üstün özellikler, bu morfolojide, daha fazla kusur durumunun varlığına atfedilebilir. Ayrıca, geniş yüzey alanı nedeniyle, nanolevha morfolojide büyük bir kusur konsantrasyonunun (oksijen boşlukları veya interstisyel Zn) bulunmasını beklenebilir (Rokade ve ark., 2016).

4.1.3.5. Hall Etkisi Ölçümleri

Mott-Schottky analizi ile hazırlan ZnO nanoyapıların taşıyıcı türleri/iletkenlik tipleri belirlenmiş olmakla beraber, üç farklı morfolojide hazırlanan ZnO nanoyapılı filmlerin elektriksel özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla, oda sıcaklığında Hall-Etkisi ölçümleri (HS-3000 Manuel Ver.3.5) gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm yardımıyla, ZnO nanoyapıların mobilite, iletkenlik ve direnç değerleri belirlenmiştir. Morfolojik farklılıklar, esas olarak Çizelge 4.3' te özetlenen farklı elektronik özelliklere neden olmuştur. En yüksek mobilite, nanolevha yapılı ZnO

filminde elde edilmiştir. Bu durum, levha yapının elektron transferi açısından daha uygun bir iletim yolu sağladığını göstermektedir. Her bir nanolevha yapısı geniş yüzey alanı sayesinde kolaylıkla elektronları ITO yüzeyine iletebilmektedir. Bu durum, elektriksel direncinin daha düşük değerini açıklar. Ayrıca, nanolevha yapıda ZnO filmin sahip olduğu bu en düşük elektriksel direnç, bu morfolojinin diğer morfolojilere oranla daha negatif flatbant potansiyeline (E_{fb}) ve daha yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna (N_D) sahip olmasına bağlıdır. Diğer taraftan, nanolevha morfolojinin, çubuk ve çiçek morfolojilere göre sahip olduğu daha ince film yapısı, bu morfolojide elektrik direncin azalmasının diğer bir nedenidir. Buna karşın, yüksek direnç ile sonuçlanan çiçek morfolojide taneler arasındaki bağlantının ve buna bağlı olarak iletimin daha kötü olması, iletkenlik değerinin düşük olmasını açıklamaktadır. Elde edilen bu değerler, yukarıda tartışılan sonuçlarla paralellik göstermektedir.

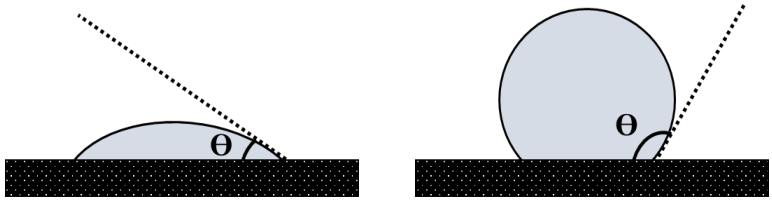
Genel olarak, morfolojiler arasında gözlemlenen mobilite ve iletkenlik değerlerinin birbirinden faklı olması, morfolojilerdeki farklılıklara bağlı olarak, önceki bölümde değinildiği üzere, nanoyapının kristal örgüsü gelişirken, örgü içinde doğal olarak yer alan oksijen boşluklarında veya çinko ara geçişlerinde yaratılan kusurlardan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.3. ZnO filmlerin Hall Etkisi ölçüm sonuçları

Morfoloji	**İletkenlik Tipi**	**Mobilite ($cm^2/V.s$)**	**İletkenlik (S)**	**Özdirenç (Ω.cm)**
Nanolevha	n	$2.21 \times 10^{+1}$	$8.81 \times 10^{+2}$	1.14×10^{-3}
Nanoçubuk	n	$2.01 \times 10^{+1}$	$1.72 \times 10^{+2}$	5.83×10^{-3}
Nonoçiçek	n	$1.66 \times 10^{+1}$	$3.02 \times 10^{+2}$	3.31×10^{-3}

4.1.3.6. Temas Açısı Ölçümleri

Yüzeyler, suyla yaptıkları değme açısına (temas açısı) göre sınıflandırılırlar. Temas açısı (Ɵ), bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel ölçümüdür. Temas açısı (değme açısı), 90^0 den küçükse yani su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa, sıvı yüzeyi ıslatıyor demektir ve buna "*hidrofilik yüzey*" denir. Temas açısı (Ɵ) 90^0 den büyükse, damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösterir ve sıvı yüzeyi ıslatmıyor demektedir; buna "*hidrofobik yüzey*" adı verilir (Şekil 4.17). Diğer taraftan, eğer yüzeyler bu eğilimleri çok fazla gösteriyorsa, yani su damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 5 dereceden küçükse (0 dereye yaklaşıyorsa) buna "*süperhidrofilik yüzey*"; damla nerdeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 150 dereceden büyükse (180 dereceye yaklaşıyorsa) "*süperhidrofobik yüzey*" denir (Özgür ve ark., 2007).



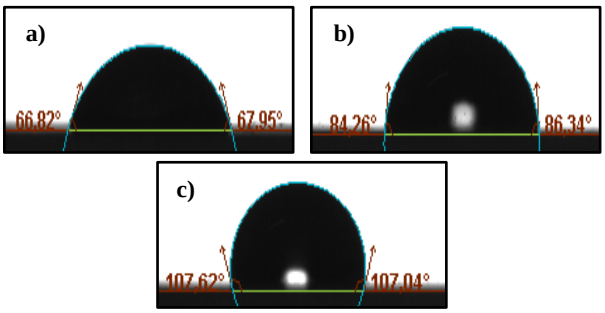
Şekil. 4.17. Bir su damlasının hidrofilik ve hidrofobik yüzey ile yaptığı açı

Katı bir yüzeyin ıslanabilirliği, yüzey kimyası ve yüzeyin geometrik yapısı ile yakından ilişkilidir. Islanabilirlik, malzemelerin yüzey özellikleri değiştirilerek kontrol edilebilir hale getirilebilir. Belli bir malzeme için, temas açısını etkileyen en önemli faktör; malzemelerin yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Yüzey pürüzlülüğünün az olması hidrofilik bir özellik sağlarken; yüzeydeki girinti ve çıktılar, sıvı moleküllerinin yüzeye tutunmasını engeller ve yüzeyin hidrofobik özellik kazanmasına neden olur. Yüzeylerin düşük yüzey enerjisine sahip olması da hidrofobik özelliği arttırılabilir. Bu açıdan, düşük yüzey enerjisi ve yüksek pürüzlülük, her ikisi de yüzeyin hidrofobikliğini arttırır (Pandiyarasan ve ark., 2017;

Zisman, 1964; Wenzel, 1949). Buna karşılık, hidrofilik yüzey geniş yüzey alanına bağlı olarak artan serbest yüzey enerjisi ile ilişkilidir.

Islanabilme davranışı, fotokatalitik çalışmalarda oldukça önemlidir. Herhangi bir ZnO nanoyapı düşük temas açısı veya hidrofilik davranış sergiliyorsa, ışık altında organik kirleticileri kolayca yüzeyde adsorbe edebilir ve bozunmasını sağlayabilir. ZnO nanoyapılarının ıslanma davranışı genel olarak yüzey özelliklerine bağlıdır. Yüzey özellikleri, ZnO nanoyapıların ıslanabilirlik özelliklerini ayarlamak için kritik faktördür. Ayrıca, nanoyapıdaki kontrollü ve homojen pürüzlülük, adhezyonu zayıflatarak hidrofobik bir yüzey oluşmasına neden olabilir.

ZnO nanoyapıların ıslanabilirlik davranışları, temas açısı ölçümü ile değerlendirilmiştir. Birbirinden farklı morfolojilerde hazırlanan ZnO nanoyapıların ıslanma davranışılarını değerlendirmek için su temas açıları KSV Attension Theta Lite TL101 marka Optik Temas Açısı sistemi yardımıyla ölçülmüş ve ZnO filmleri üzerine damlatılan su damlacığının kamera ile kaydedilen görüntüleri, Şekil 4.18' de verilmiştir. Böylece, statik temas açısının (Θ) ölçülmesi yoluyla, hazırlanan ZnO nanoyapılarının ıslanabilme özelliği analiz edilmiştir. Burada amaç, morfolojinin nanoyapılı ZnO filmlerinin damlacık kararlılığı ve ıslanabilme özelliklerini üzerine nasıl etki ettiğini incelemek ve böylece fotokatalitik çalışmalarda kullanılabilecek uygun yüzey özelliklerine sahip morfolojiyi ıslanabilirlik açısından karşılaştırmaktır.



Şekil 4.18. a) Nanolevha, b) Nanoçubuk, c) Nanoçiçek yapılı ZnO filmlere ait temas açısı ölçüm sonuçları

Şekil 4.18 incelendiğinde, hazırlanan ZnO nanoyapılardan, levha morfolojideki ZnO filmin üzerine damlatılan su damlasının bir kısmının adsorbe edildiği, bir kısmının Θ: 67.39^{o} temas açısı ile yüzey üzerinde kaldığı görülmektedir. Bu davranış, nanolevha yapıda hazırlanan ZnO filmin hidrofilik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Nanoçubuk yapıda ZnO filmin sınır düzeyde hidrofilik (Θ: 85.30^{o}) özellikte olduğu söylenebilirken, beklendiği gibi oldukça pürüzlü bir yüzeye sahip olması nedeniyle elde edilen nanoçiçek morfolojinin üzerine damlatılan su damlasının Θ: 107.33^{o} temas açısıyla yüzey üzerinde kaldığı ve buna bağlı olarak hidrofobik özelliğe sahip olduğu açıktır. Mevcut durumda, nanoçiçek morfolojiye sahip ZnO filmin yüzeyinin hidrofobik davranışı, nanoçiçek yapıyı oluşturan nanoçubuk demetlerinin yarattığı yüzey pürüzlülüğü ile hidrofobik özelliği büyük ölçüde arttırması ile açıklanabilir (Miao ve ark., 2014). Ayrıca, nanoçiçek morfoloji için, nanoçubuklardan oluşan demetler arasında ve yüzeydeki ağ benzeri örgünün adhezyon kuvvetlerini olumsuz etkilediği söylenebilir (Pawar ve ark., 2014). Çiçek morfolojinin sahip olduğu düşük yüzey enerjisi (nanpolar yüzeylerin baskınlığı) ve yüksek pürüzlülük; her ikisi de yüzeyin hidrofobitesini arttırır. Diğer taraftan, nanolevha yapısının yüksek yüzey enerjisi (daha geniş polar (002) yüzeyi), yüzey pürüzsüzlüğü ve yüzey üzerindeki düzgün dağılımı, su damlacıklarının film yüzeyine nüfuz etmesine izin vermektedir.

ZnO nanoyapıların ıslanabilirlikleri, biyokütlenin ya da organik kirleticilerin yüzeye adsorpsiyonunu arttırabileceği için, bu sistemlerde kullanılacak fotoelektrotların hidrofilik özellik göstermeleri yüksek fotokatalitik etkinlik için gereklidir. Özetle, nanolevha yapılı ZnO filmin, sahip olduğu yüzey özellikleri sayesinde fotokatalitik çalışmalarda daha yüksek katalitik etkinlik vermesi beklenmelidir.

4.1.4. Nanoyapılı ZnO Filmlerin Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları

Yarıiletken metal oksit fotokatalizörlerin avantajlarından birisi de, yükseltgenecek madde için seçici olmamalarıdır. Herhangi organik bir tür fotokatalitik parçalanma için potansiyel bir hedef olabilir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan nanoyapılı ZnO filmlerin fotoanot olarak kullanılması planlandığından, bu fotokatalizörlerin verimlilikleri, elektrot yüzeylerinde kimyasal bir türün fotokatalitik oksidayonu sırasında ZnO fotoelektrotların etkinliği ile ilişkilendirilerek değerlendirilmiştir. Hazırlanan ZnO fotokatalizörler, Eşitlik (1.25)' e göre bir biyokütle ürününün ya da Eşitlik (1.26)' ya göre organik bir kirleticinin fotodegradayonunu gerçekleştirebilir. Ancak, hazırlanan nanoyapılı ZnO fotokatalizörlerin, olası hidrojen gazı üretimine karşı etkinliklerinin de değerlendirilebilmesi adına yükseltgenecek örnek tür, Eşitlik (1.25)' e göre bir biyokütle ürünü seçilmiştir. Tez kapsamında oluşturulan PEC hücrelerde, farklı morfolojilere sahip ZnO fotoanotların yüzeyinde biyokütlenin fotokatalitik olarak bozunması sağlanırken, aynı anda katotta suyun indirgenmesiyle hidrojen gazı (H_2) üretimi de gerçekleştirilmiş olacaktır. Bu şekilde tasarlanmış olan bir PEC hücre yardımıyla, ekonomik yoldan hidrojen üretimi mümkün olmaktadır.

Biyokütlenin fotokatalitik olarak oksidasyonu için model olarak "Etanol" bileşiği tercih edilmiştir. Çünkü etanol, biyokütlenin önemli ürünlerinden birisi olup, atık maddelerin dönüşümünden büyük miktarlarda elde edilebilmektedir. Aynı zamanda toksik olmaması ve yenilenebilir olması, onu tercih edilebilir bir tür yapmaktadır. Dahası, 1 mol etanolün fotoanotta fotokatalitik parçalanmasına karşılık, katotta potansiyel olarak 6 mol hidrojen üretilebilmektedir (Lianos, 2011) (Eşitlik 4.22). Bu da, diğer biyokütle ürünlerine oranla etanolden çok daha yüksek hidrojen gazı verimi elde edilebileceği anlamına gelir. Etanolün bu şekilde hazırlanan bir fotokatalitik hücrede fotooksidasyonuna ait reaksiyonlar, bazik ortam için aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir (Lianos, 2011).

Katot elektrotta suyun indirgenmesi:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \quad (4.19)$$

Fotoanot elektrotta etanolün parçalanması:

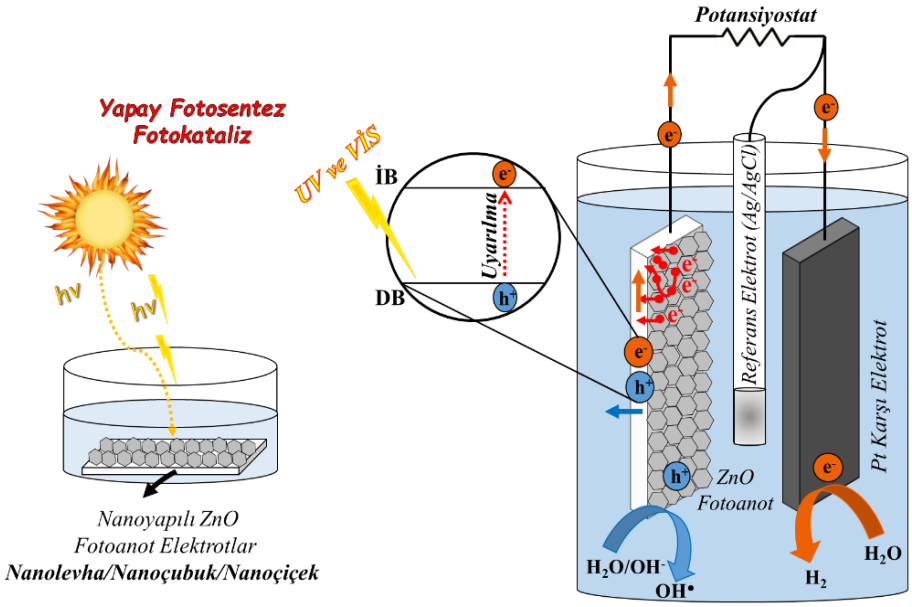
$$12OH^- + 12h^+ \rightarrow 12OH^\bullet \quad (4.20)$$

$$C_2H_5OH + 12OH^\bullet \rightarrow 2CO_2 + 9\,H_2O \quad (4.21)$$

PEC hücrede gerçekleşen toplam reaksiyon:

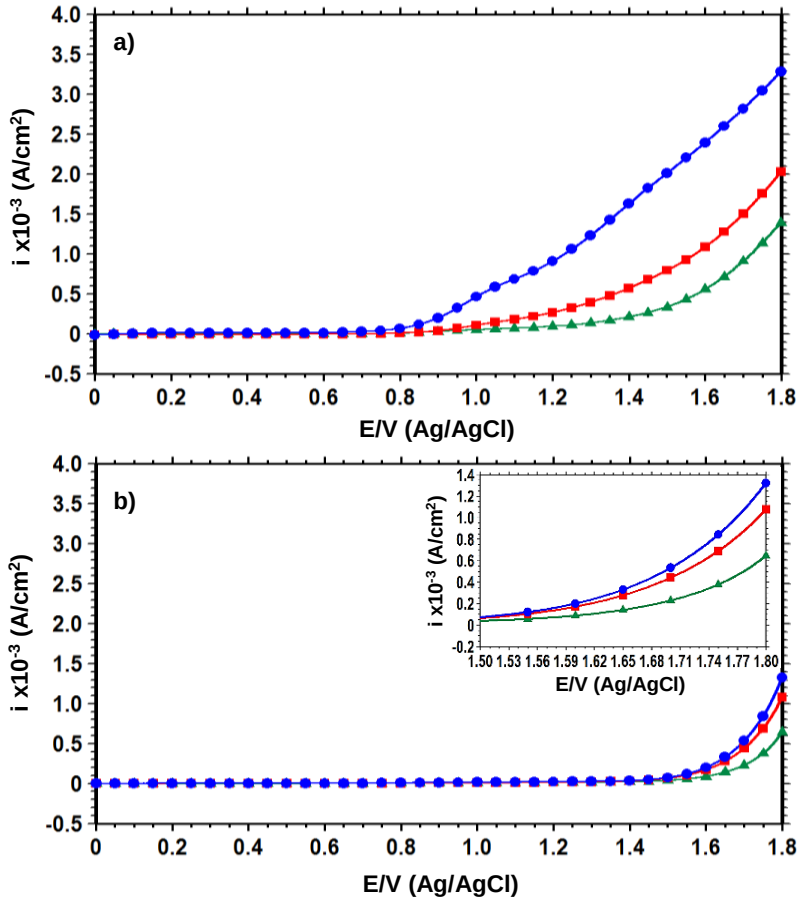
$$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6\,H_2 \quad (4.22)$$

Sonuç olarak böyle bir hücrede, fotoanotta etanolün fotokatalitik parçalanması sonucu katotta moleküler hidrojen üretilebilmektedir. Bu amaçla tez çalışmasında kullanılan fotokatalitik hücre, Şekil 4.19 verilmiş olmakla beraber; farklı morfolojilerde hazırlanan nanoyapılı ZnO filmler fotoanot elektrot olarak kullanılacağından, çözelti pH' sı 10.1 değerine ayarlanmıştır. Bu şekilde hem verimli bir şekilde $OH^\bullet$ radikallerin oluşumu sağlanmakta hem de aynı zamanda düşük pH değerlerinde çözünür olan ZnO filmlerin karalı olması sağlanmaktadır. Eşitlik (4.20)' de verilen reaksiyona göre OH^- iyonları tüketilirken, (4.19) numaralı tepkimeye göre yeniden üretilmektedir. Bazik ortam bu OH^- iyonların tüketilmesi açısından avantajlı bir ortam sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, elektrotlar (katot ve anot) arasında daha iyi bir elektriksel iletkenlik sağlaması için, çözelti içerisine sodyum sülfat (Na_2SO_4) elektroliti ilave edilmiştir.



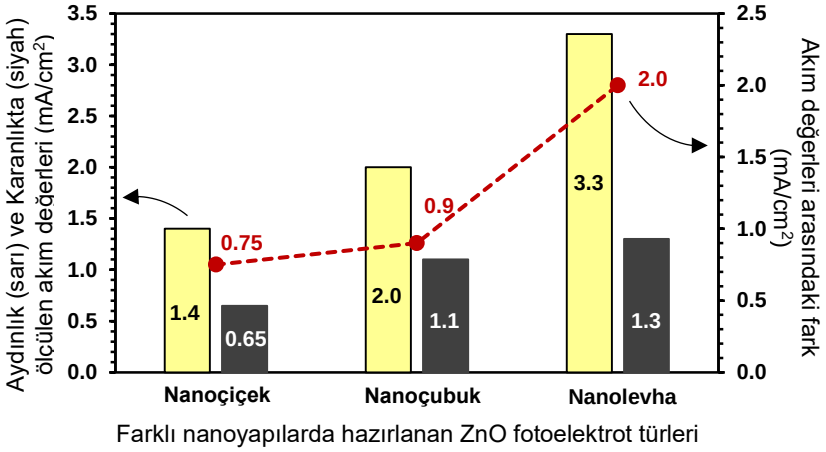
Şekil 4.19. Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan PEC hücrenin tasarımı

Tüm ZnO nanoyapıların fotokatalitik etkinlikleri, ışık altında ve karanlık ortamda elde edilen oksidasyon akım değerlerinin karşılaştırılması yoluyla irdelenmiştir. Bu amaçla, potansiyodinamik ölçümler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.20). Işık altında gerçekleştirilen ölçümler, gün ışığını simüle etmek amacıyla, Sunlite solar simülatör (ABET Technologies, Model: 11002, AM 1.5G Spectral Match, dalga boyu aralığı: 400-1100 nm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrot yüzeyine düşen ışık şiddeti, lamba ile elektrot arasındaki mesafe değiştirilerek ayarlamış olup, ışık şiddeti 1.5 sun (100 mW/cm^2) olacak şekilde sabitlenmiştir.



Şekil 4.20. Nanoyapılı ZnO filmlerin 1.0 M etanol + 0.1 M Na_2SO_4 içinde a) aydınlıkta, b) karanlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogram sonuçları (●, mavi: nanolevha; ■, kırmızı: nanoçubuk; ▲, yeşil: nanoçiçek), tarama hızı: 0.05 V/s

Şekil 4.20' de dönüşümlü voltamogram sonuçları incelendiğinde, tüm ZnO nanoyapılar için, ışık altında elde edilen akım değerlerinin karanlık koşullara oranla çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, aydınlık ve karanlıkta ölçülen akım değerleri ve arasındaki farklar her morfoloji için belirlenmiş ve ayrıca Şekil 4.21' de özetlenmiştir.



Şekil 4.21. Nanoyapılı ZnO filmlerin morfolojilerindeki değişime bağlı olarak elde edilen oksidasyon akım değerleri

ZnO nanoyapıların morfolojileri değiştikçe, yapısal özellikleri, kristalografik yönelimleri, bant yapıları ve buna bağlı olarak yüzey, optik ve elektronik özellikleri değişmekte, bu da elektrotların katalitik aktivitesini değiştirmektedir. Morfoloji nanoçiçek yapıdan nanoçubuk ve nanolevha yapısına doğru değiştikçe elde edilen akım değerleri büyük ölçüde artmıştır. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21' de görüldüğü gibi, nanolevha yapılandırılmış ZnO filmi için elde edilen oksidasyon akım değerleri hem ZnO nanoçubuk hem de ZnO nanoçiçek yapılarına oranla çok daha yüksektir. Bu doğrultuda, levha morfolojinin, adsorpsiyon ve OH^- iyonlarının oksidasyonu için daha iyi yüzey özelliklerine sahip olduğu söylenebilir.

Fotoelektrotların gelişmiş fotokatalitik performans sergilemeleri için hidrofilik bir yapıya sahip olmaları gerekmektedir. Temas açısı ölçüm sonuçlarında da tartışıldığı gibi, levha morfolojide nanoyapılandırılmış ZnO filmin diğer morfolojilere oranla, yüksek yüzey enerjisi (daha geniş polar (002) yüzeyi), yüzey pürüzsüzlüğü ve yüzey üzerindeki düzgün dağılımı, çözeltinin film yüzeyine kolaylıkla nüfuz etmesine izin vermektedir. Nanolevha morfolojinin bu hidrofilik yapısı, sulu çözelti ile daha iyi etkileşmesine neden olmaktadır. Bu durum, su adsorplayabilme kapasitesini arttırarak elektrot yüzeyi üzerinde daha çok $OH^{\bullet}$

radikali oluşumunu sağlamakta, bu da organik türün daha çok fotooksidayonunu sağlamaktadır. Elektrot yüzeyi üzerinde oksidasyona uğrayan organik türün derişimi arttıkça karşı elektrotta, katotta üretilen H_2 miktarı da o derece artacaktır. Nanolevha morfolojide elde edilen yüksek akım değerleri bu durumun bir sonucudur. Ayrıca, nanolevha yapının diğer morofolojilere göre daha büyük bir yüzey alanına sahip olması, ışık toplama verimliliği açısından da önemli bir avantaj sağlamaktadır. Farklı düzlemlerin ((002), (100) ya da (101)) fotokatalitik performansı etkilediği açıkça görülmektedir. Nanolevha yapısı, kristal örgünün (100) ve (101) düzlemleri boyunca büyümesine bağlı olarak, diğer nanoyapılara oranla daha geniş polar (002) düzlemine sahiptir. Polar (002) düzleminin diğer düzlemlere oranla, polar özellikteki su molekülleri ile daha iyi etkileşimi kaçınılmazdır. Bununla birlikte, XRD sonuçlarında ve diğer bazı bölümlerde tartışıldığı gibi, bu morfolojinin sahip olduğu kusurlu bölgeler, yüzeyin su adsorpsiyon kabiliyetinin artmasına neden olmuş olabilir. Ayrıca nanolevha yapısının, bu tür bir fotoanodik oksidasyon için, yukarıdaki kısımlarda ele alındığı gibi diğer morfolojilere oranla daha iyi optik ve elektronik özelliklere sahip olduğu belirtilmelidir. Nanolevha yapının diğerlerine göre daha düşük bant aralığına (E_g) sahip olması, Gün ışığının farklı dalga boylarından yararlanabilme açısından önemli bir avantaj sağladığı söylenebilir. Bununla birlikte, ZnO nanolevha yapılarda belirlenen yüksek mobilite ve daha iyi iletkenlik, akım artışını desteklemektedir.

Fotokataliz çalışmalarında fotoanot olarak kullanılan yarıiletkenin etkili bir şekilde ışığı soğurması ve yük taşıyıcılarınının (e^-/h^+) etkili ve hızlı bir şekilde birbirinden ayrılması, böylece rekombinasyonun önüne geçilmesi, verimlilik açısından oldukça önemlidir. Böyle bir fotokatalitik çalışmada diğer morfolojilere göre daha negatif Flatbant potansiyeli (E_{fb}), daha yüksek elektron konsantrasyonu (N_D) ile levha yapısının avantaj sağlaması kaçınılmaz bir sonuçtur. Dolayısıyla, nanolevha yapıda hazırlanan ZnO filmin, daha yüksek N_D değeri, daha negatif flatbant potansiyeline (E_{fb}) sahip olması fotouyarılmış yük taşıyıcılarının (e^-/h^+)

çözelti derinliklerinden daha kolay difüzyonuna, yük taşıyıcıların çok daha etkili ve hızlı bir şekilde birbirinden ayrılıp gerekli reaksiyonları gerçekleştirebilmelerine ve daha etkin ışık absorpsiyonuna olanak sağlamıştır. Bu nedenle, nanolevha morfolojiye sahip ZnO fotoelektrotların, bahsedilen bu üstün özellikleri yanında, yük taşıyıcılarının etkili ve hızlı bir şekilde ayrımını sağlayabilmesi ve arayüzeydeki hızlı yük aktarımı nedeniyle, "*Işığı etkili bir şekilde absorplama ve dağıtma etkinliği"* gösterdiği söylenebilir. Tüm bu özellikler onu gelecek vaat eden, bir fotokatalizör yapmaktadır.

Bundan başka, elde edilen her üç ZnO nanoyapı 3.15 eV, 3.23 eV, 3.30 eV ile UV bölgesine duyarlı optik bant aralığına (E_g) sahip olmalarına karşın 400-1100 nm dalga boyu aralığında ışınım yapan solar simülatörde etkinliğe sahiptirler. Bu durum, elde edilen morfolojilerde yüksek yük taşıyıcı yoğunlukları (N_D) ile kristal örgü içindeki kusurların bir sonucudur. Giriş bölümünde detaylı tartışılmış olmakla beraber, yarıiletkenin kristal yapısı içinde yer alan kusurlar, yarıiletken materyale ekstra optik, elektrik ve katalitik özellikler katmakta; optik absorpsiyonunu ve yarıiletken yüzeyindeki katalitik aktiviteyi arttırmaktadırlar. Neredeyse her kusur bir şekilde malzemenin performansını etkilemektedir. Kusurların yarattığı yeni enerji düzeyleri, elektronların üretimi ve taşınmasına katkıda bulunurlar. Bu da, üzerine düşen ışık şiddetinden daha iyi yararlanabilmeyi ve bununla ilişkili olarak yük taşıma parametrelerinin iyileşmesini sağlanmış olmaktadır. Elektrokimyasal sentezin sağladığı bu avantaj, elde edilen ZnO nanoyapıların her birinin etkili birer fotoelektrot olarak kullanılabilmelerini sağlamaktadır. Ayrıca, hazırlanan nanoyapıların kristal örgüleri farklı şekilde gelişirken, örgü içinde doğal olarak yer alan oksijen boşluklarında veya Zn^{2+} ara geçişlerinde yaratılan kusurlarda birbirinden farklı oluşmaktadır. Bu da, farklı morfolojilerde gelişen ZnO filmlerin aktivitelerinin farklılığında etkili nedenlerden birisidir.

Bununla birlikte, tezin ikinci kısmında, yüksek katalitik aktiviteye sahip nanolevha yapıda ZnO filmlere farklı oranlarda Mn^{2+} ve Al^{3+} iyonları ile

katkılanmalar yapılmıştır. Böylece, bu fotoelektrotların morfolojik, kristalografik, optik, elektronik ve yüzey özellikleri geliştirilerek katalitik aktivitelerinin arttırılması sağlanmıştır.

4.2. Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi Mn-Katkılı ZnO Nanoyapıların Hazırlanması

4.2.1. Mn-Katkılı ZnO Filmlerin Sentezi

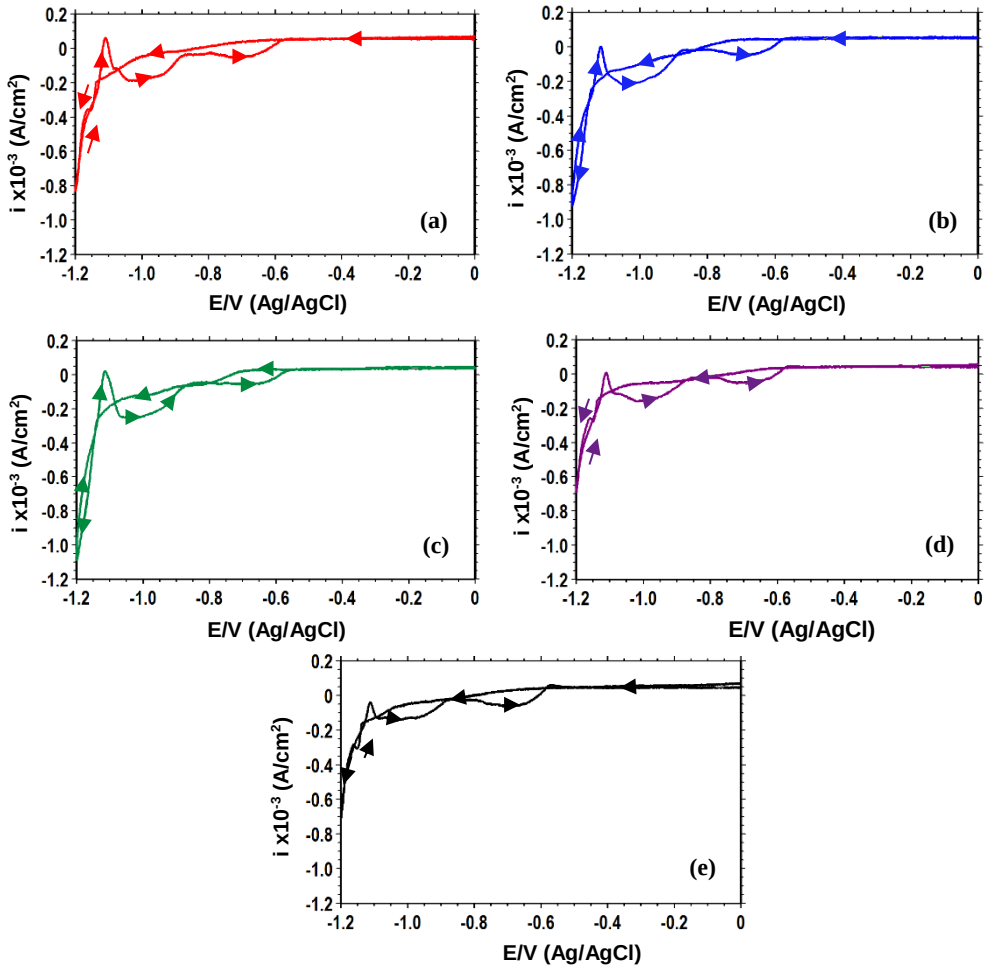
Elektrokimyasal çöktürme yöntemi dışındaki diğer yöntemlerde ZnO filmlere mangan (Mn) katkılamanın gerçekleştirilebilmesi ve Mn^{2+} iyonunun ZnO' in yapısı içerisine girebilmesi için, Mn-O arasındaki bağın kırılması gerekmektedir. Mn-O arasındaki bu yüksek bağ enerjisinin kırılması ancak yüksek sıcaklık uygulanarak zahmetli ve pahalı işlemlerle olasıdır. Fakat elektrokimyasal çöktürme yönteminde, çöktürme ortamına ilave edilen Mn^{2+} iyonları kolaylıkla ZnO film yapısı içerisine katkılanabilmektedir. Bu nedenle, yüksek katalitik aktivite sergileyen nanolevha yapıda hazırlanan ZnO filmlere Mn^{2+} katkılamak için, bu morfolojinin elde edildiği sentez ortamı içerisine farklı konsantrasyonlarda $MnCl_2.2H_2O$ tuzu ilave edilmiştir.

Şekil 4.22' de, ITO elektrotun farklı oranlarda $MnCl_2.2H_2O$ tuzunun (%1 ile %10 arasında değişen oranlarda), 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl çözeltisi içerisine ilave edilmesiyle elde edilen sentez ortamında alınan dönüşümlü voltamogram sonuçları verilmiştir. CV' ler incelendiğinde, içinde Mn^{2+} iyonu bulunmayan çözelti içinde (Şekil 4.3 (c)) alınan voltamogram ile sentez ortamına Mn^{2+} iyonu ilave edilmesiyle beraber elde edilen voltamogramların (Şekil 4.22(a)-(e)) birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. İleri taramada -1.0 V dolaylarında gözlenen katodik akım, NO_3^- iyonlarının indirgenmesine aittir. İlgili kısım tepkimelerle birlikte, yukarıda farklı morfolojilerde nanoyapılandırılmış ZnO film sentezi çalışmalarına ait bölümde detaylı olarak tartışılmıştır. Diğer taraftan, ortamda var olan Mn^{2+} iyonlarının Eşitlik (4.18)' e göre elementel olarak çökebilmesi için

gereken potansiyel -1.39 V (Ag/AgCl) olup, bu reaksiyonun belirli bir aşırı gerilim altında gerçekleşeceği de düşünüldüğünde, potansiyelin daha da negatif değerlere kayacağı açıktır. Bu nedenle ileri taramada elde edilen katodik akım, ortamdaki Mn^{2+} iyonlarının indirgenmesine karşılık gelmez. Bu da, hazırlanacak ZnO filmlerde bu potansiyel değerine kadar gidilmedikçe Mn^{2+}' nın film içinde elementel olarak çökemeyeceği anlamına gelmektedir.

$$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow Mn_{(k)} \quad (4.18)$$

Geri taramada, -1.1 V dolaylarında elde edilen anodik pik, daha önceki bölümde anlatıldığı gibi ileri yönlü taramada çöken metalik Zn partiküllerinin oksidasyonu ile ilgilidir. Mn^{2+} iyonu içermeyen ortamda bu oksidasyona ait pik -1.0 V dolaylarında elde edilmiş olup, sentez ortamına $MnCl_2.2H_2O$ tuzunun ilavesiyle bu değer daha katodik bölgeye doğru kaymıştır.

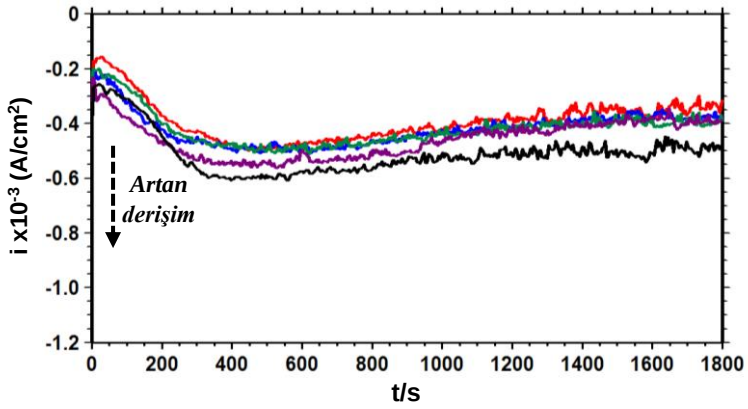


Şekil 4.22. ITO elektrotun 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + a) %1, b) %3, c) %5, d) %7, e) %10 $MnCl_2.2H_2O$ çözeltileri içinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

İstenilen katalitik özelliklere sahip ve tekrarlanabilir, nanoyapılı ZnO filmlerin elde edilebilmesi amacıyla sadece belirlenen sentez çözeltisi bileşimi kullanılmış ve değiştirilmiştir. Uygulanacak potansiyelin değiştirilmesi durumunda, elde edilecek filmin morfolojisi üzerine çöktürme potansiyeli de etki edecektir. Bu nedenlerden dolayı, Mn-katkılı ZnO film sentezi için çöktürme potansiyeli -1.0 V olarak seçilmiştir. Böylece, sentez çözeltisine ilave edilen Mn^{2+} iyonlarının

nanolevha yapıda ZnO filmin yapısal ve kristalografik, dolayısıyla optik, elektronik ve yüzey özellikleri üzerine nasıl etki ettiği belirlenmiş olacaktır. Ayrıca, -1.0 V' tan daha katodik potansiyellerde metalik Zn' nun çökme ihtimali bulunduğundan, bu sayede metalik Zn' nun çökmesi de yine engellenmiş olacaktır. Şekil 4.22' de verilen voltamogramlar incelendiğinde, seçilen bu çöktürme potansiyelinin (-1.0 V) Mn-katkılı ZnO filmlerin sentezlenmesinde Mn iyonlarının kristal yapı içerisine iyonik yapıda katkılabilmesi adına da uygun olduğu anlaşılmaktadır. Nitekim eşitlik 4.18' de gösterildiği gibi Mn^{2+} iyonunun elementel olarak çökebilmesi için uygulanması gereken potansiyel -1.39 V' tan daha yüksektir.

ITO elektrot üzerinde, farklı oranlarda Mn^{2+} iyonu içeren sentez çözeltileri içinde, -1.0 V sabit potansiyel altında elde edilen sentez eğrileri Şekil 4.23' te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, çözelti içinde Mn^{2+} iyonu yüzdesi arttıkça, başlangıçta katodik akımda az da olsa bir artış meydana gelmiştir. Bu akım artışı, ortamda bulunan Mn iyonlarının elektrokatalitik etkisi ile açıklanabilir. Ortamda Mn^{2+} iyonu içermeyen sentez koşullarına kıyasla, çöktürme ortamına Mn^{2+} iyonlarının eklenmesiyle birlikte, çekirdeklenmenin kayda değer derecede yavaşladığı görülmektedir. Net bir şekilde ayırt edilememekle beraber 1800 s. sonunda bile çekirdeklenmenin tamamlanmadığı, devam ettiği görülmektedir (Şekil 4.23). Sentez ortamına ilave edilen $MnCl_2.2H_2O$ tuzu nedeniyle, ITO yüzeyi, K^+ ve ağırlık olarak Cl^- iyonlarının yanında bu kez ayrıca Mn^{2+} iyonları tarafından da baskılanmaktadır. Bu durum, nanolevha morfolojinin oluşumu için yukarıda ele alınan difüzyon kinetiğinin değişmesine sebep olmaktadır. Bu da, FE-SEM analizlerinde detaylı görüleceği gibi elde edilen morfoloji üzerinde önemli yapısal değişikliklere neden olmaktadır.



Şekil 4.23. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + (kırmızı, ─): %1, (mavi, ─): %3, (yeşil, ─): %5, (mor, ─): %7 (siyah, ─): %10 $MnCl_2.2H_2O$ sentez çözeltileri içinde -1.0 V sabit potansiyel altında 30 dakika süreyle ITO üzerinde Mn-katkılı ZnO nanoyapıların geliştirilmesi

Ortamda Mn^{2+} iyonları varlığında, -1.0 V sabit potansiyelde, bu kez elektrot yüzeyine çözelti derinliğinden sadece Zn^{2+} iyonları değil, sentez ortamında bulunan Mn^{2+} iyonları da taşınacağı için, ortamda bulunan NO_3^- iyonlarının indirgenmesine bağlı olarak oluşan OH^- iyonları, Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarıyla birlikte reaksiyona girerek ZnO yapısını meydana getirirler.

Mn^{2+} ve Zn^{2+} iyonları, iyon ve kristal yarıçapları birbirinden farklı iki iyondur. Mn^{2+} iyonu (kristal yarıçapı: 0.80 Å, iyonik yarıçapı: 0.66 Å) Zn^{2+} iyonundan (kristal yarıçapı: 0.74 Å, iyonik yarıçapı: 0.60 Å) daha büyük iyonik yarıçapa sahiptir. Dolayısıyla, Mn-katkılı ZnO filmlerin bileşiminde, elektrot yüzeyine çözelti derinliğinden taşınacak olan Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının yarışmalı difüzyonu söz konusudur. Bu durumun daha iyi yorumlanması FE-SEM ve Elementel haritalama sonuçları ile aşağıdaki bölümde yapılacaktır.

4.2.2. Mn-Katkılı ZnO Nanoyapıların Karakterizasyonu

4.2.2.1. FE-SEM Analizleri

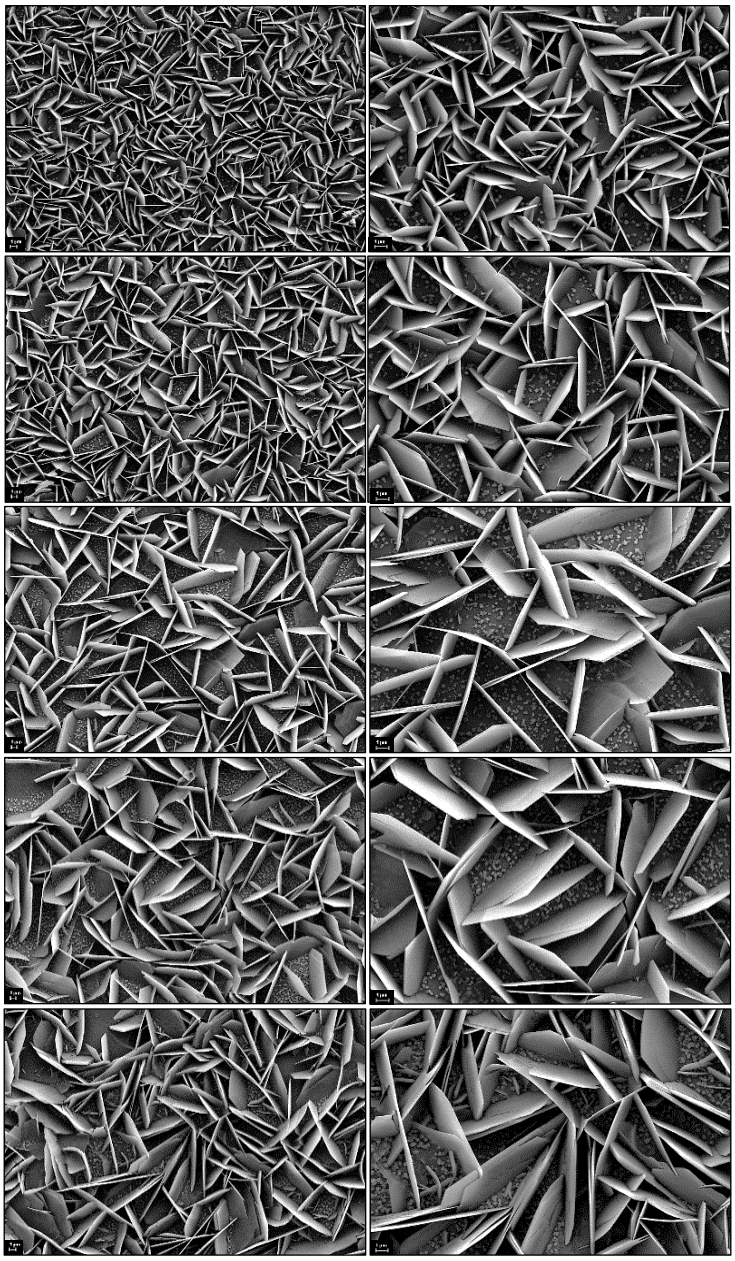
Literatürde bugüne kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde, elde edilen Mn-katkılı ZnO filmlerin, tekrarlı, düzgün hizalı, homojen ve arzu edilen katalitik özelliklere sahip morfolojik yapılardan oldukça uzak olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, Mn-katkılı ZnO filmlerin elde edilmesinde, genellikle püskürtme, solvotermal, sol-jel ya da kimyasal çöktürme vb. yöntemler kullanılmış olmakla beraber elektrokimyasal çöktürme yöntemlerinin kullanıldığı sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Elektrokimyasal yöntemin kullanılmış olduğu bu çalışmalarda da yine elde edilen filmler, kontrollü ve istenilen özelliklere sahip nanoyapılardan oldukça uzaktır. Bu nedenle, çalışmanın bu kısmında, elektrokimyasal yöntem ile Mn^{2+} iyonunun ZnO filmi içinde kontrollü bir şekilde katkılanması sağlanarak; yapısal, kristalografik, optik, elektronik ve katalitik özellikleri geliştirilmiş morfoloji ile tanımlı, nanoyapılandırılmış Mn-katkılı ZnO filmler hazırlanmaya çalışılmıştır. Çöktürme çözeltisi içerisine farklı derişimlerinde Mn^{2+} iyonu eklenerek hazırlanan katkılı ZnO filmlerin FE-SEM görüntüleri Şekil 4.24'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi elde edilen Mn-katkılı filmlerin hepsi hekzagonal levha yapıdadır. Literatürde, bugüne kadar sentezlenen Mn-katkılı ZnO filmler arasında ilk kez bu çalışmayla nanolevha morfolojide Mn-katkılı ZnO film elde edilmiş olmaktadır.

FE-SEM görüntüleri incelendiğinde, farklı yüzdelerde Mn^{2+} iyonu kullanılarak elde edilen filmlerin morfolojileri, katkısız ZnO nanolevha yapılara kıyasla belirgin bir şekilde değişmiştir. Mn^{2+} iyonlarının varlığında elde edilen yapılar, Mn^{2+} içermeyen ortamda elde edilen nanolevha yapılara oranla çok daha büyük polar (002) yüzey alanlarına ve oldukça büyük diyagonal eksen uzunluklarına sahiptirler. Elde edilen nanolevha yapıların diyagonal eksen uzunlukları, artan Mn^{2+} iyon miktarına bağlı olarak artmıştır (Çizelge 4.4). Bu durum, yüzeyde biriktirilen oksit filminde artan Mn^{2+} miktarıyla yük transferinin kolaylaşmasına bağlı olarak açıklanabilir. Ayrıca ileri kısımlarda tartışılacak olup, Mn-katkılı ZnO filmlerde,

kristal örgü içinde Zn^{2+} (0.74 Å) iyonuyla yer değiştirebilen her bir Mn^{2+} iyonunun sahip olduğu daha büyük kristal yarıçapı (0.80 Å), diyagonal eksenlerindeki bu artışa katkı sağladığı söylenebilir. Polar (002) düzlemdeki bu artışların, elde edilen Mn-katkılı ZnO filmlere daha yüksek yüzey enerjisi, daha pürüzsüz geniş yüzey avantajı ve daha iyi hidrofilik özellik kazandırması kaçınılmazdır. Mn-katkılı filmlerin, katkısız ZnO filmlere oranla iyileştirilmiş bu yüzey özellikleri, biyokütlenin yüzeye adsorpsiyonunu arttırabileceği için, bu filmlerin fotokatalitik çalışmalarda daha iyi etkinlik vermesi beklenmektedir. Ayrıca, ortamda Mn^{2+} iyonu bulunmayan sentez koşullarından farklı olarak, bu sentez koşullarında, ITO yüzeyinde, çoğunlukla yatay olarak hizalanan "devrik ve kısa çubuk" benzeri küçük parçacıklar gözlenmekle beraber, sentez ortamında artan Mn^{2+} miktarıyla orantılı olarak bu yapıların da yüzey üzerindeki miktarı artmıştır. Bu yapıların yüzeydeki varlığı, Şekil 4.23' te verilen kronoamperogram sonuçlarında bahsedilen çekirdeklenmenin kayda değer oranda yavaşlamasını ve net bir şekilde ayırt edilememesini desteklemektedir. Mn^{2+} iyonun artmasıyla beraber, yüzey üzerinde artan bu "devrik ve kısa çubuk" benzeri yapıların varlığı, artan diyagonel eksenleri ile her bir nanolevha yapının birbirinden daha uzak konumlanmasına neden olmuştur. Mn^{2+} iyonlarının varlığında elde edilen nanolevha yapıların da, yüzeye dik ve yüzey üzerine düzgün dağıtılmış çapraz bir şekilde birbirine bağlı bir ağ yapısına sahip olduğu görülmektedir. Bu şekilde bir dizilim ve geniş yüzey alanının, fotokataliz çalışmalarında yük transfer hızı açısından avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca, Mn-katkılı ZnO filmlerde artan yüzey alanına bağlı olarak kusur konsantrasyonunun (oksijen boşlukları veya interstisyel Zn) artması beklenmektedir (Rokade ve ark., 2016).

Çizelge 4.4. Mn-katkılı ZnO filmlerin diyagonal eksen uzunlukları

Çözeltideki Mn miktarı (%)	**Diyagonal eksen uzunlukları (µm)**
1	3.0 - 3.9
3	3.7 - 5.1
5	5.2 - 7.3
7	5.8 - 8.2
10	7.2 - 11.7



Şekil 4.24. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + a) %1, b) %3, c) %5, d) %7, e) %10 $MnCl_2.2H_2O$ çözeltileri içinde 30 dakika süreyle hazırlanan hekzagonal nanolevha yapıda Mn-katkılı ZnO filmlerin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri

4.2.2.2. AAS, EDX ve Elementel Haritalama Çalışmaları

Hazırlanan katkılı ZnO filmlerde, kristal yapı içerisine katkılanan Mn miktarını kantitatif olarak belirlemek amacıyla Atomik absorbsiyon spektroskopisi (AAS) analizi gerçekleştirilmiştir. Bunun için hazırlanan hekzagonal nanolevha yapılı Mn-katkılı filmler asidik ortamda çözünmesi sağlandıktan sonra, AAS cihazı ile çözelti analizi yapılmıştır. Böylece, yapı içinde yer alan Mn^{2+} iyonları çözelti ortamına alınmış ve çözelti ortamındaki, dolayısıyla film içindeki Mn^{2+} iyonları AAS yardımıyla belirlenmiştir. AAS analiz sonuçları Çizelge 4.5' te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde Mn^{2+} iyonunun, elde edilen Mn-katkılı ZnO filmlerin kristal yapısı içerisine girebildiği çizelgede verilen değerlerden açıkça anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, çözelti içerisine eklenen Mn^{2+} iyon miktarı ile yapıya katılan iyon miktarlarının aynı olmadığı, çözelti ortamına ilave edilen miktardan daha az iyonun ZnO' in kristal örgüsü içerisine katkılanabildiği belirlenmiştir. Çözelti içinde Mn^{2+} miktarı arttırılsa dahi, ancak belirli oranda Mn^{2+} iyonu ZnO' in kristal örgüsü içerisine girebilmektedir. Bu duruma sebep, Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının kristal yarıçaplarının birbirinden farklı olmasıdır. Mn^{2+} iyonu (0.80 Å), Zn^{+2} (0.74 Å) iyonuna göre daha büyük kristal yarıçapına sahiptir. Buna bağlı olarak, daha büyük yarıçaplı bir iyonun (Mn^{2+}), farklı bir kristal örgüsü içinde kendine yer bulması oldukça zordur.

Çizelge 4.5. Mn-katkılı ZnO filmlerin AAS sonuçları

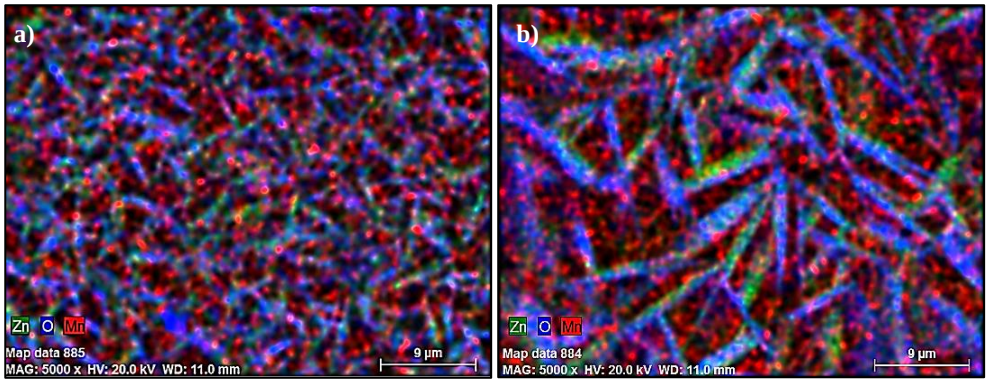
Çözelti içindeki oranlar	**ZnO filmi içindeki oranlar**
% Mn miktarı	% Mn
1	0.20
3	0.23
5	0.35
7	0.51
10	0.85

Mn-katkılı ZnO filmlerin elementel komposizyonlarının belirlenmesi için, ayrıca EDX ölçümleri de gerçekleştirilmiş olup, ölçüm sonuçları tablo halinde Çizelge 4.6' da verilmiştir. Farklı oranlarda Mn katkısının gerçekleştirildiği ZnO filmlerde, film içinde yer alan en zengin elementin Zn ve bunu takiben O olduğu; film içinde Mn yüzdesinin diğer türlere oranla çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, AAS sonuçlarında bahsedildiği üzere, Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının kristal yapılarının ve kristal çaplarının birbirinden farklı olması ile ilgilidir. Bundan başka EDX sonuçlarında, elde edilen Mn-katkılı ZnO filmlerin içinde önemli miktarlarda Cl olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.6). Bölüm 4.2.1' de detaylı açıklandığı gibi, sentez çözeltisi içinde yüksek derişimde bulunan (> 0.3 M) Cl^- iyonlarının yüzeydeki yarışmalı adsorpsiyonu, aynı zamanda ZnO' in pozitif (002) düzlemi üzerinde adsorplanması, ZnO filmi gelişirken bir miktar Cl^- iyonunun örgü içinde sıkışmasına, bu iyonların ZnO' in kristal örgüsü içinde yer bulabilmelerine neden olduğu düşünülmektedir (Pradhan ve Leung, 2008a). Artan Mn katkı oranı ile kristal yapı içindeki Cl^- iyon miktarının artığı görülmektedir. Bu durum, Mn katkısıyla beraber nanolevha morfolojinin büyümesine bağlı olarak, FE-SEM görüntülerinden hatırlanacağı gibi polar (002) düzleminin genişlemesiyle ilgilidir. Bu, Cl^- iyonun 2D düzgün hekzagonal nanolevha morfoloji oluşumu üzerindeki önemini desteklemektedir. Bundan başka, EDX sonuçlarında elde edilen Zn ve O atomlarının oranları arasındaki fark, Mn-katkılı nanoyapılarda, oksijen boşluklarının ve çinko ara boşlukların varlığına (büyük bir kusur konsantrasyonu varlığına) işaret etmektedir (Abdullahi ve ark., 2015). Katkılı filmlerin içinde, oksijen atomuna oranla neredeyse iki katı kadar fazla Zn atomlarından ortaya çıkan bu durum, ZnO' in kristal örgüsü içinde ekstra kusurlar yaratmaktadır. Oluşan bu kusurların, elde edilen Mn-katkılı ZnO filmlerin fotokataliz çalışmalarında daha yüksek katalitik aktivite göstermelerini sağlayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4.6. Mn-katkılı ZnO filmlerin EDX ölçüm sonuçları

Çözelti içindeki oranlar	ZnO filmi içindeki oranlar (Atomik)			
% Mn miktarı	% Zn	% O	% Mn	% Cl
1	32.84	16.62	0.12	1.02
3	35.95	17.85	0.21	2.01
5	39.23	18.27	0.40	2.51
7	40.08	18.00	0.55	2.80
10	43.38	18.91	0.70	3.33

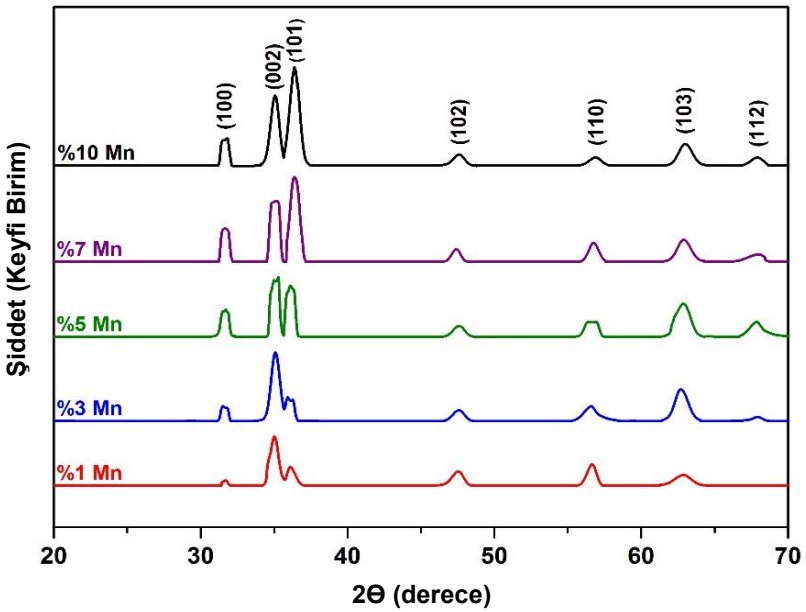
Mn-katkılı ZnO hekzagonal nanolevha yapılarda, Zn, O ve Mn atomlarının film içindeki dağılımlarının belirlenmesi için X-ışını spektroskopisi (EDX) renk haritalaması kullanılarak, elementel analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.25). Bu analizle Zn, O ve Mn elementlerinin varlığı doğrulanmış olmakla beraber, tüm elementlerin yüzey üzerinde düzgün bir şekilde dağılmış olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, bu analiz yardımıyla Mn katkısının elde edilen morfoloji üzerinde de etkili olduğu, Mn' nın (kırmızı renk), hem oluşan nanolevha yapıların içinde hem de film yüzeyi üzerinde görülen homojen dağılımından anlaşılmaktadır.



Şekil 4.25.a) %1 Mn, b) %10 Mn-katkılı ZnO nanoyapıların elementel haritalama görüntüleri (yeşil: Zn, mavi: O, kırmızı: Mn)

4.2.2.3. XRD Analizleri

Mn-katkılı ZnO filmlerin XRD sonuçları, Şekil 4.26' da gösterilmektedir. Elde edilen tüm Mn- katkılı ZnO filmlerin hexagonal wurtzite yapıya sahip olduğu görülmektedir (PDF Kart No. 36-1451). Tüm filmlerde, ilave kristalin faz bulunduğunu gösteren ek bir kırınım piki gözlenmemiştir. Mn veya MnO' e ait kırınım piklerinin bulunmaması; sentez çözeltisi içerisine ilave edilen Mn^{2+} iyonlarının, ayrı bir faz olarak değil de ZnO' in örgü kafesi içerisine girdiğini göstermektedir. Ayrıca, elde edilen nanolevha yapıda morfoloji göz önüne alındığında, ZnO' in (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait yönelim pik şiddetlerinin yüksek olması anlaşılırdır. Bununla birlikte, kristal yapı içinde Mn miktarı arttıkça özellikle (100) ve (101) düzlemlerine ait pik şiddetlerinde artış belirlenmiştir.



Şekil 4.26. Mn-katkılı ZnO filmlerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri

Mn-katkılı ZnO filmler için Debye-Scherrer denklemi (Eşitlik (4.14)) kullanılarak hesaplanan ortalama tanecik büyüklükleri (D), doku katsayısı ($T_{C(hkl)}$)

değerleri (Eşitlik 4.15), 2θ değerleri ile kristalografik yönelimleri, d değerleri, birim hücre hacimleri (V), hücre yoğunlukları (ρ) ve örgü parametreleri (a=b, c) tablo halinde Çizelge 4.7' de verilmiştir. Mn^{2+} iyonunun kristal örgü içerisine katkılanması, katkısız ZnO filmlere göre, ZnO' nun bazı yönelimlere ait düzlemlere ait kırınım piklerinde hafif kaymaya neden olmuştur. Ayrıca nanolevha yapıda ZnO filmlere Mn katkılanmasıyla bereber, artan Mn^{2+} konsantrasyonuna bağlı olarak ZnO' in örgü parametrelerinde (a ve c değerleri) değişiklikler meydana geldiği görülmektedir (Çizelge 4.7). Film içinde Mn miktarındaki artış ile "a" değerlerinin genel olarak arttığı, "c" değerlerinin ise azaldığı belirlenmiştir. Diğer taraftan, c/a oranlarının giderek azalması elde edilen Mn-katkılı ZnO filmlerin a ve b eksenli büyüdüğünü desteklemektedir. Bu sonucun, yukarıda tartışılan FE-SEM sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

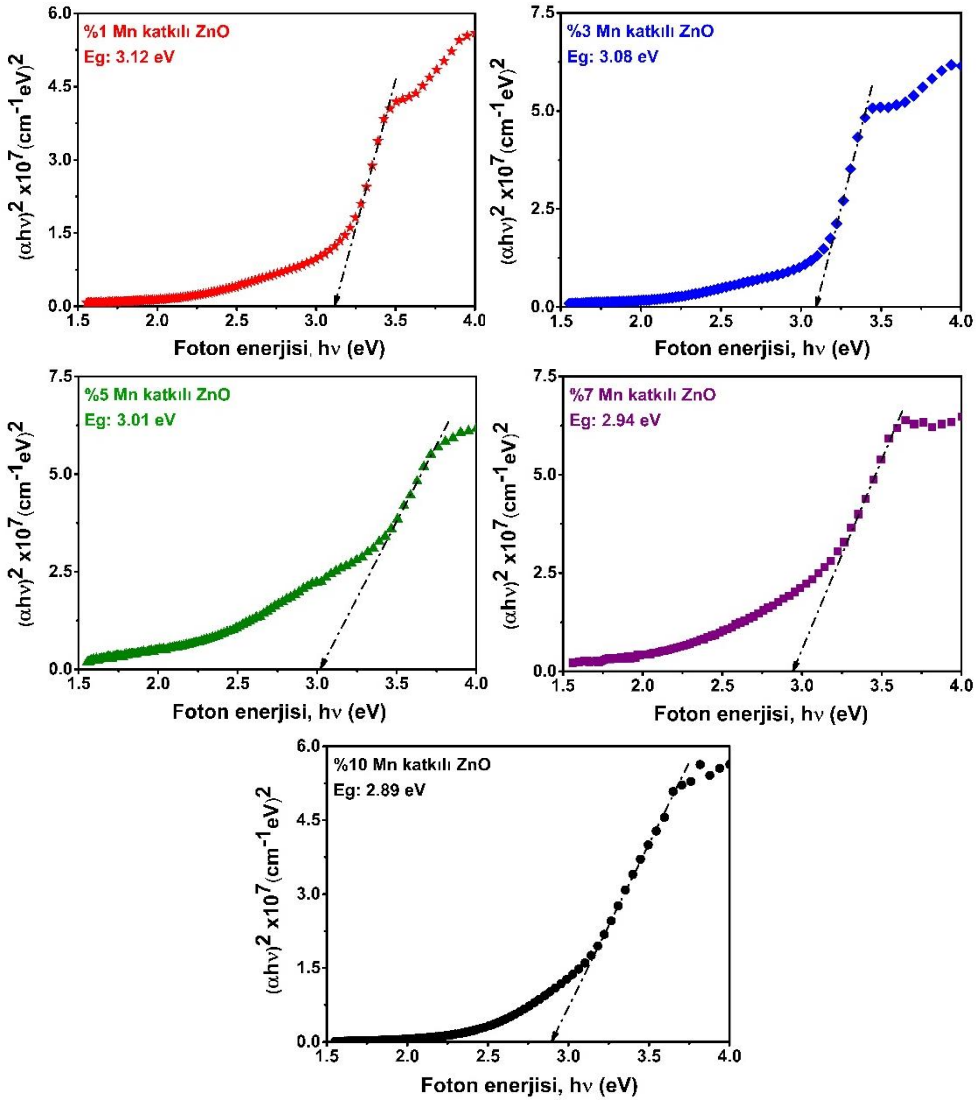
Ayrıca, hesaplanan $Tc_{(hkl)}$ değerleri incelendiği zaman, kristal yapı içindeki Mn miktarı arttıkça genel olarak özellikle (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait Tc değerlerinde artış belirlenmiştir. Bu durum, bu düzlemlere ait tanecik sayısının daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca tüm Mn-katkılı ZnO filmlerde en yüksek Tc değerinin (002) düzlemine ait olduğu Çizelge 4.7' de açıkça görülmektedir. Mn miktarı arttıkça, elde edilen filmlerin (100) ve (101) düzlemleri boyunca giderek daha da büyümeleri sonucu, (002) düzlemine ait yüzey alanı artmaktadır, artan yüzey alanı bu düzlemdeki tanecik sayısının artışı anlamına gelmektedir. Polar (002) düzlemine ait tanecik sayısının artması, bu düzlemin polaritesi ve yüksek yüzey enerjisi göz önüne alındığında, katalitik çalışmalarda etkinliği arttırmaya katkıda bulunacağını söyleyebiliriz.

Diğer taraftan, hesaplanan, D ve Tc değerlerindeki azalma ve artışın yer yer düzensiz oluğu belirlenmiştir. Bu durumun, Mn' nın her zaman ZnO' in kristal örüsü içinde Zn atomu ile yer değiştirerek Zn alanına değil, Oksijen alanına ya da örgü arası boşluklara da yerleşerek yapıya katılması ile ilgilidir.

Çizelge 4.7. Mn-katkılı ZnO filmlerin XRD analizlerinden hesaplanan kristalografik ve yapısal parametreler

Çözelti içindeki Mn oranı (%)	(hkl)	2θ (°)	d (Å)	D (nm)	Tc(hkl)	Birim hücre Hacmi V (Å)^3	Yoğunluk ρ (g/cm^3)	a=b, c (Å)
1	**(100)**	31.88	2.801	20.50	1.34	47.53	5.688	3.237, 5.223
	(002)	35.00	2.561	11.92	1.60			
	(101)	36.28	2.467	15.62	0.65			
	(102)	47.49	1.916	12.72	1.02			
	(110)	56.65	1.623	07.44	0.90			
	(103)	62.87	1.477	08.97	0.87			
	(112)	-	-	-	-			
3	**(100)**	31.70	2.820	17.79	1.37	47.71	5.668	3.257, 5.191
	(002)	35.03	2.595	11.54	1.62			
	(101)	36.30	2.472	12.06	0.78			
	(102)	47.60	1.875	13.84	1.06			
	(110)	56.44	1.647	08.66	0.61			
	(103)	62.82	1.476	06.71	0.60			
	(112)	68.19	1.162	18.13	0.90			
5	**(100)**	31.41	2.845	14.71	1.46	47.45	5.698	3.256, 5.189
	(002)	35.11	2.559	12.02	1.78			
	(101)	36.27	2.477	10.01	0.84			
	(102)	47.73	1.868	14.21	0.78			
	(110)	56.40	1.641	07.66	0.56			
	(103)	62.70	1.481	07.82	0.73			
	(112)	67.82	1.388	11.03	0.92			
7	**(100)**	31.89	2.382	10.63	1.34	47.35	5.710	3.247, 5.168
	(002)	35.09	2.626	09.88	2.01			
	(101)	36.32	2.468	05.86	0.78			
	(102)	47.60	1.905	13.87	0.80			
	(110)	56.44	1.626	08.65	0.50			
	(103)	62.89	1.478	07.61	0.74			
	(112)	67.87	1.379	09.91	0.86			
10	**(100)**	31.72	2.358	11.48	1.41	48.17	5.612	3.285, 5.155
	(002)	35.11	2.555	08.23	1.97			
	(101)	36.42	2.419	05.29	0.81			
	(102)	47.71	1.863	11.73	0.62			
	(110)	56.64	1.577	08.12	0.58			
	(103)	62.88	1.458	08.37	0.75			
	(112)	69.32	1.404	08.76	0.87			

4.2.2.4. Bant Aralıklarının (Eg) Belirlenmesi



Şekil 4.27.Mn-katkılı ZnO filmlerin enerji bant aralığı (Eg) grafikleri

Tauc eşitliğinden (Eşitlik 4.17) yararlanarak, Mn-katkılı ZnO filmlerin Tauc eğrileri çizilmiş ve Şekil 4.27' de verilmiştir. Ayrıca, hazırlanan Mn-katkılı ZnO filmlerin enerji bant aralıkları tablo halinde Çizelge 4.8' de verilmiştir. ZnO filmi

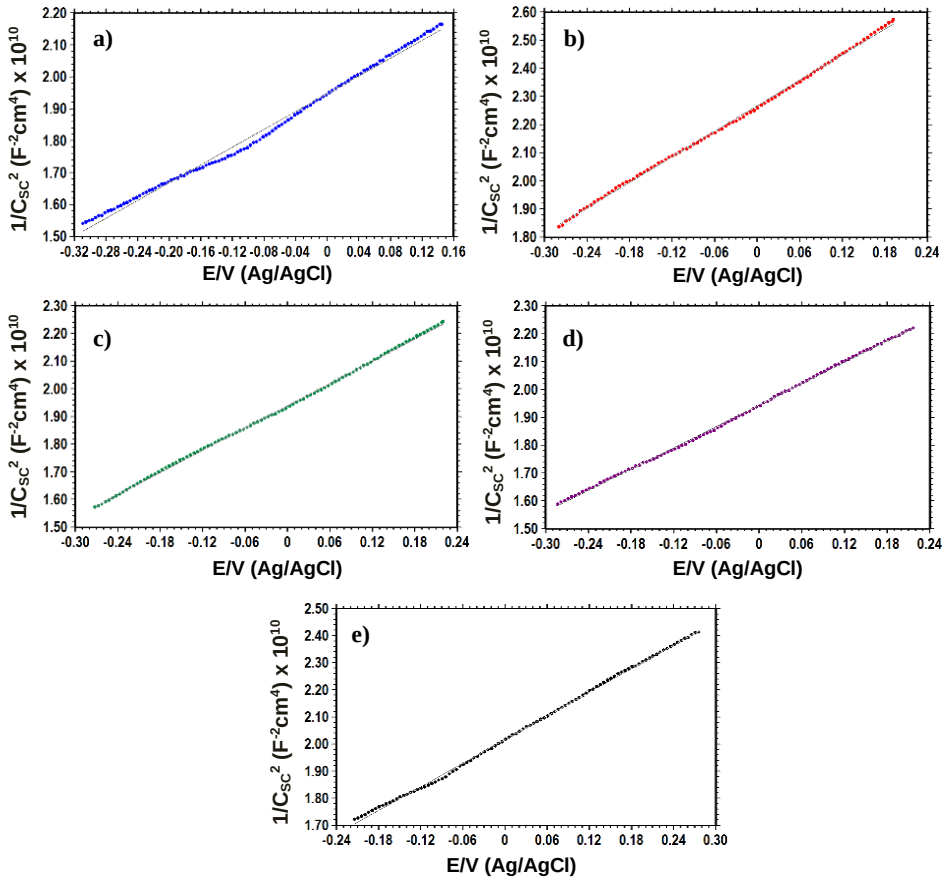
içinde Mn miktarı arttıkça filmlerin bant aralığı (E_g) değerleri, katkısız ZnO nanolevha filmlere oranla, artan Mn miktarı ile azalmaktadır. Bu da, Mn katkılanmasıyla hazırlanan ZnO filmlerde, ZnO filmin kristal yapısı gelişirken, çözelti ortamındaki Mn^{2+} iyonlarının, ZnO' in kristal yapısı içerisine katkılandığını doğrulamaktadır. Çizelge 4.7' de verilen tabloda görüldüğü üzere örgü parametreleri, yapıya giren farklı iyonların etkisiyle değişikliğe uğramıştır. Bu etki bant aralığındaki değişimi açıklamaktadır. Değişen bant aralığı enerjilerine (E_g) bağlı olarak artan transmisyon özellikleri ise, güneş spektrumunun daha farklı dalga boylarını absorplama yeteneği sağlaması bakımından, katkılı ZnO filmlerin fotokatalitik aktivitelerini arttırması beklenmektedir.

Çizelge 4.8. Mn-katkılı ZnO filmlerin hesaplanan enerji bant aralığı değerleri (E_g)

Çözeltideki Mn miktarı (%)	**Bant Aralıkları (E_g) (eV)**
1	3.12
3	3.08
5	3.01
7	2.94
10	2.89

4.2.2.5. Mott-Schottky Analizleri

Elde edilen Mn-katkılı ZnO filmlerin fotokatalitik çalışmaların yapılacağı çözelti içindeki yarıiltekenlik özelliklerini karakterize etmek amacıyla, Mott-Schottky analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.28' te verilmiştir. Mott-Schottky eğrileri incelendiğinde, tüm eğimlerin pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum, elde edilen tüm Mn-katkılı filmlerin n-tipi iletkenlik sergilediğini gösterir.



Şekil 4.28. a) %1, b) %3, c): %5, d): %7, e) %10 Mn-katkılı ZnO filmlerin, 1.0 M etanol + 0.5 M Na_2SO_4 (pH=10.1) çözeltisi içinde alınan Mott-Schottky eğrileri

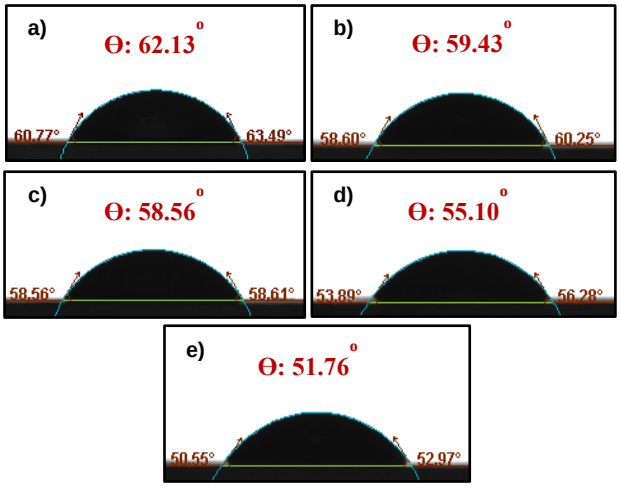
Mott-Schottky eğrilerinin doğrusal kısımlarının x eksenine ekstrapole edilmesiyle elde edilen Flatbant potansiyelleri (E_{fb}), eğimden hesaplanan yük taşıyıcı yoğunlukları (N_D) ve Eşitlik (1.15) yardımıyla belirlenen serbest yük tabaksı (w) genişlikleri, Çizelge 4.9' da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, Mn-katkılı ZnO filmlerin Flatbant potansiyellerinin (E_{fb}) nanolevha morfolojide katkısız ZnO filme oranla, daha negatif değerlere kaydığı belirlenmiştir. Negatif potansiyellere doğru kayma, ZnO film içindeki Mn katkı miktarı arttıkça artmıştır. Mn katkısının, elde edilen ZnO filmlere daha iyi yük transferi sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca, N_D değerlerinde gözlenen azalmanın düzenli olmadığı anlaşılmaktadır. Elde edilen Mn-katkılı ZnO filmlerin bant bükülme genişlikleri (w), düzensiz olmakla beraber nanolevha yapıda katkısız ZnO filmlere oranla daha geniş olup; artan Mn katkısıyla beraber artmıştır. Eşitlik (4.19)' da verilen Ohm kanununa göre, Mn katkısıyla birlikte Mn-katkılı ZnO filmlerde belirlenen yük taşıyıcı yoğunluklarındaki (N_D) azalmaya bağlı olarak bant bükülme miktarındaki artış anlamlıdır.

Çizelge 4.9. Mn-katkılı ZnO filmlerin Mott-Schottky eğrilerinden elde edilen değerler

Katkı Oranı (%)	**İletkenlik Tipi**	**(Efb) V**	**Eğim**	**N_D (cm^{-3})**	**w (nm)**	**R^2**
0	n	-0.934	1.01×10^{10}	1.64×10^{21}	10.25	0.9987
1	n	-1.391	1.37×10^{10}	1.21×10^{21}	13.34	0.9969
3	n	-1.420	1.52×10^{10}	1.10×10^{21}	14.08	0.9996
5	n	-1.444	1.34×10^{10}	1.24×10^{21}	13.33	0.9997
7	n	-1.492	1.28×10^{10}	1.30×10^{21}	13.15	0.9996
10	n	-1.518	1.45×10^{10}	1.15×10^{21}	14.06	0.9995

4.2.2.6. Temas Açısı Ölçümleri

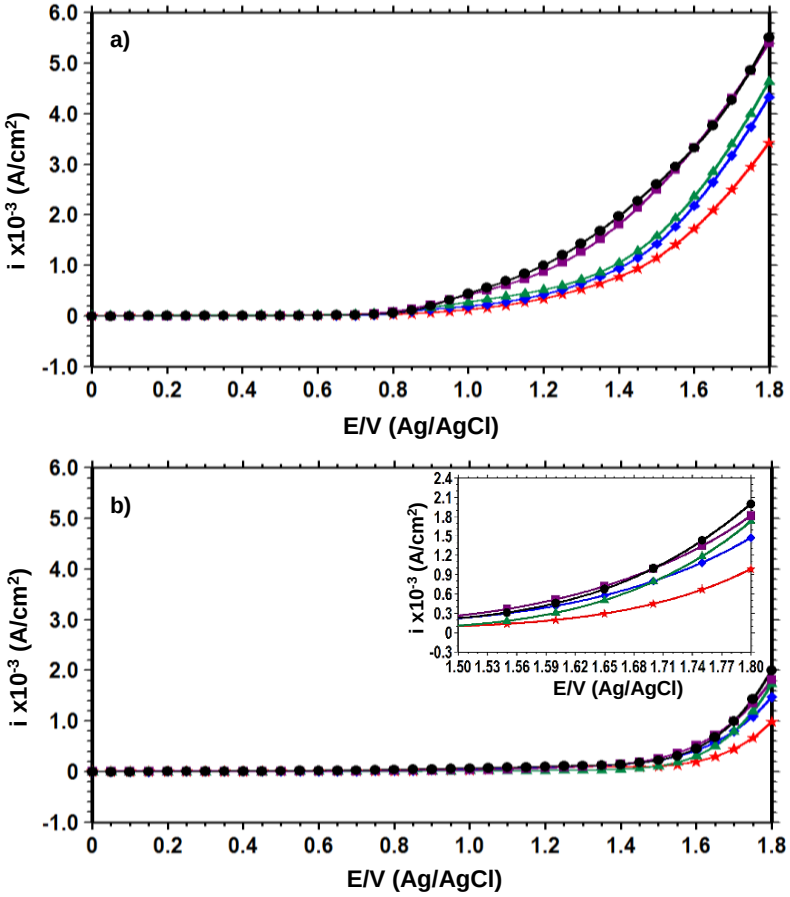
Farklı oranlarda Mn katkılanmasıyla elde edilen katkılı ZnO nanoyapıların ıslanma davranışılarını değerlendirmek için temas açıları ölçülmüş ve ZnO filmleri üzerine damlatılan su damlacığının kamera ile kaydedilen görüntüleri, Şekil 4.19' da verilmiştir. Şekil 4.19' da görüldüğü üzere, elde edilen tüm Mn-katkılı ZnO filmler, geniş polar (002) düzlemleri ve bu düzlemin yüksek yüzey enerjisine bağlı olarak hidrofilik özellik göstermektedirler. Elde edilen filmlerin temas açıları sırasıyla, Θ = 62.13°, 59.43°, 58.56°, 55.10°, 51.76° olarak tespit edilmiş olup, kristal yapı içinde artan Mn miktarı ile temas açısının düştüğü, filmlerin hidrofilik özelliklerinin arttığı belirlenmiştir. Mn katkılanmasıyla elde edilen daha geniş polar (002) yüzeyi, yüksek yüzey enerjisi ve yüzey pürüzsüzlüğü sayesinde adsorpsiyonu teşvik edebilir.



Şekil 4.29. a) %1, b) %3, c): %5, d): %7, e) %10 Mn-katkılı ZnO filmlerin temas açısı ölçüm sonuçları

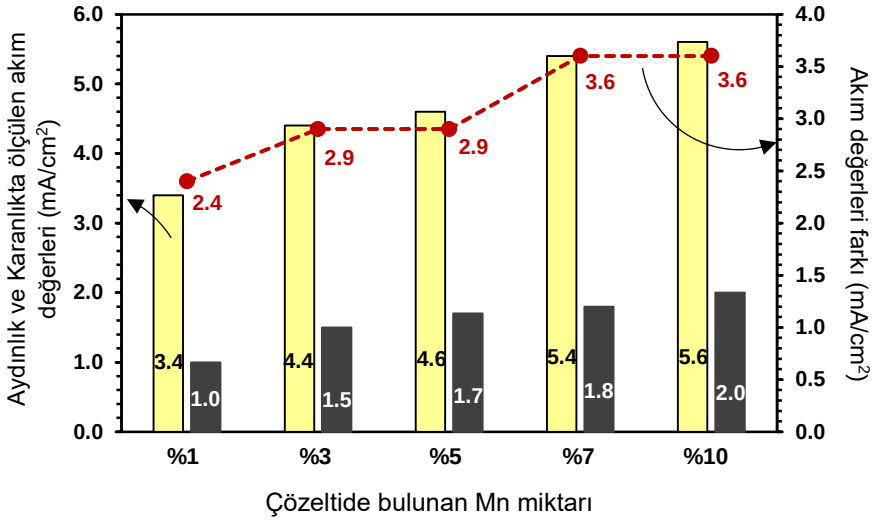
4.2.3. Mn-Katkılı ZnO Nanoyapıların Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları

Farklı oranlarda Mn^{2+} katkılanmasıyla hazırlanan Mn-katkılı ZnO filmlerin, Solar simülatör ile aydınlatılmış koşullar altında ve karanlık ortamda alınan dönüşümlü voltamogram sonuçları, sırasıyla Şekil 4.30 (a) ve (b)' de verilmiştir. Bununla birlikte, aydınlık ve karanlıkta ölçülen akım değerleri ve akım değerleri arsındaki farklar, ayrıca Şekil 4.31' de özetlenmiştir.



Şekil 4.30. Mn-katkılı ZnO filmlerin 1.0 M etanol + 0.1 M Na_2SO_4 içerisinde a) aydınlıkta, b) karanlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (kırmızı: %1, yeşil: %3, mavi: % 5, mor: %7, siyah: %10), tarama hızı: 0.05 V/s

Dönüşümlü voltamogram sonuçları incelendiğinde, hekzagonal nanolevha yapıda hazırlanmış tüm Mn-katkılı ZnO filmlerin ışık altında elde edilen oksidasyon akım değerlerinin, karanlık koşullara oranla çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, ZnO filmi içindeki Mn^{2+} miktarı arttıkça elde edilen akım değerleri de artmaktadır. Katkısız ZnO nanolevha film için elde edilen akım değeri ile yapıya Mn^{2+} iyonları katkılanmasıyla elde edilen akım değerleri kıyaslandığında, ZnO filme katkılanan Mn^{2+} iyon miktarına bağlı olarak oksidasyon akım değerlerinin büyük ölçüde arttığı gözlenmiş, ZnO fotoanotların katalitik etkinliklerinde % 20 ile % 80 oranında artış elde edilmiştir.



Şekil 4.31. Mn-katkılı ZnO filmlerde katkı miktarının artmasıyla akım değerlerindeki değişimler

Nanolevha yapılı katkısız ZnO filme farklı oranlarda Mn^{2+} iyonu katkılanmasıyla birlikte elde edilen katkılı ZnO filmlerin morfolojik ve kristalografik özellikleri değişmiştir. Buna bağlı olarak, Mn-katkılı ZnO filmlerin yapısal özellikleri, bant yapıları, yüzey, optik ve elektronik özellikleri değişmekte, bu da katkılı filmlerin katalitik aktivitesini arttırmaktadır. Yukarıdaki kısımlarda ele alındığı gibi nanolevha morfolojiye sahip katkısız ZnO filmlere Mn katkılanmasıyla

beraber, katkısız ZnO filmin optik özellikleri büyük ölçüde değiştirilmiş ve iyileştirilmiştir. Mn katkısı, ZnO filmlerin enerji bant aralıklarının (E_g), 2.89 eV' a kadar düşmesini sağlamıştır. Bant aralığındaki (E_g) bu düşüşle beraber (bant aralığı mühendisliği) artan transmisyon özellikleri, Mn-katkılı ZnO filmlere, Güneş spektrumunun görünür dalga boylarını adsorplama yeteneği kazandırması açısından, bu filmlerin fotokatalitik aktivitelerinin artmasında oldukça etkili olmuştur. Katkısız ZnO filmin kristal yapısına Mn katkılanmasıyla beraber, Şekil 1.20 gereğince ZnO filmlerin görünür dalga boylarına daha fazla tepki vermeleri, foton enerjisinden daha iyi yararlanabilmeleri sağlanmıştır.

Bununla birlikte, elde edilen Mn-katkılı ZnO filmler, nanolevha yapıda katkısız ZnO filmlere oranla çok daha büyük diyagonal eksen uzunlukları ile daha büyük polar (002) yüzey alanlarına sahiptirler. Polar (002) yüzeylerindeki bu artışla beraber, elde edilen Mn-katkılı ZnO filmler daha yüksek yüzey enerjisi, daha pürüzsüz geniş yüzey alanı ve daha hidrofilik özellik kazanmış olmaktadırlar. Hekzagonal nanolevha yapılı Mn-katkılı ZnO filmlerin artan polar yüzey alanlarına bağlı olarak hidrofilik özelliklerinin artması adsorpsiyon yeteneklerinin artmasına, elektrotların sulu çözelti ile daha iyi etkileşmesine neden olmaktadır. Bu durum, elektrot yüzeyi üzerinde daha çok $OH^{\bullet}$ radikali oluşumunu sağlamakta, böylece fotoanot yüzeyinde yükselgenecek tür çok daha kolay parçalanabilmektedir. ZnO filmlerde artan Mn^{2+} iyon miktarı ile elde edilen oksidasyon akım değerlerinin artması bu durumun bir sonucudur. Diğer taraftan, Mn^{2+} iyonlarına ait yeni enerji düzeyleri, ya optik olarak aktif merkezler ya da katalitik olarak aktif yüzeyler olarak işlev görerek Mn-katkılı filmlerin katalitik performanslarının arttırmış olabilir. Ayrıca, daha geniş polar (002) düzlemler, Mn-katkılı filmlerin katkısız nanolevha filme oranla, ışığı etkili bir şekilde toplama ve dağıtma özelliklerini geliştirmiştir. Bu da, fotokatalitik verimlilik açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Hekzagonal nanolevha yapıda hazırlanan Mn-katkılı ZnO filmlerin, katkısız ZnO filme oranla çok daha negatif Flatbant potansiyellerine (E_{fb}) ve daha geniş bant

bükülme miktarlarına (w) sahip olmaları, yük taşıyıcılarınının (e^-/h^+) etkili ve hızlı bir şekilde birbirinden ayrılmasını sağlayarak böyle bir fotokatalitik çalışmada verimliliğin artmasında katkı sağlamış olabilir.

Öte yandan Şekil 4.31' de görüldüğü gibi, Mn-katkılı fotoelektrotların bazılarında aydınlık ve karanlıkta elde edilen akım değerleri farkı aynı gibi görünsede, aslında her elektrot için aydınlatılmış koşullar altında elde edilen akım değerleri birbirinden farklıdır. Işık altında elde edilen akım değerleri, ZnO filmi içinde artan Mn^{2+} katkısıyla beraber artmaktadır. Bu nedenle, ZnO fotokatalizörlerin sahip olduğu tüm özellikler bir bütün olarak değerlendirilmelidir.

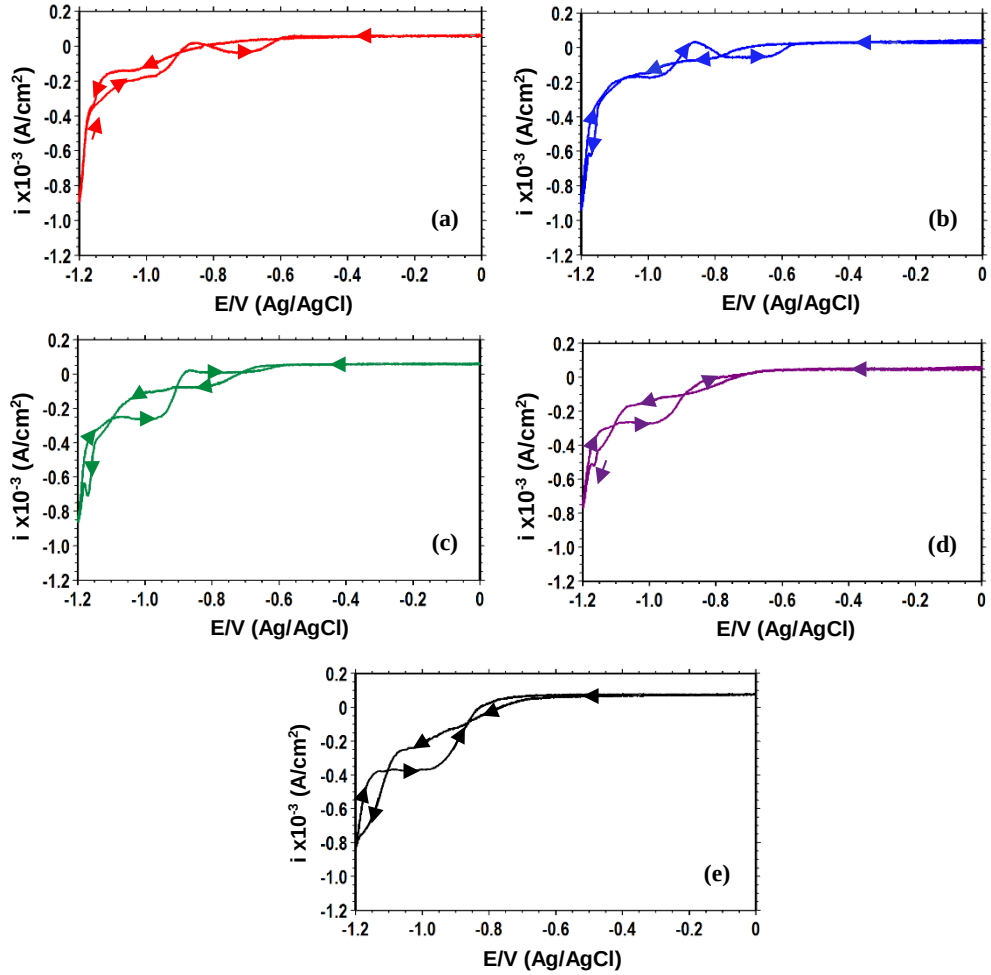
4.3. Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi ile Al-Katkılı ZnO Nanoyapıların Hazırlanması

4.3.1. Al-Katkılı ZnO Filmlerin Sentezi

Nanolevha morfolojideki katkısız ZnO filmlere Al^{3+} katkılamak için, sentez ortamı içerisine Al^{3+} iyon kaynağı olarak seçilen $AlCl_3$ tuzunun farklı konsantrasyonları (%1 ile %10 arasında değişen oranlarda) ilave edilmiştir. ITO elektrotun, farklı oranlarda $AlCl_3$ tuzunun 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl çözeltisi içerisine ilave edilmesiyle elde edilen sentez ortamında alınan dönüşümlü voltamogram sonuçları Şekil 4.32' de verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, içinde Al^{3+} iyonu bulunmayan çözelti içinde (Şekil 4.3 (c)) alınan voltamogram ile sentez ortamına Al^{3+} iyonu ilave edilmesiyle beraber elde edilen voltamogramların (şekil 4.32 (a)-(e)) birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. Hem katkısız hem de Mn-katkılı ZnO filmlerde geri taramada, -1.1 V dolaylarında elde edilen anodik pik bu sentez ortamında elde edilmemiştir. İleri taramada -1.0 V dolaylarında gözlenen katodik akım, yine oramdaki NO_3^- iyonlarının indirgenmesine aittir. Diğer taraftan, ortamda var olan Al^{3+} iyonlarının Eşitlik (4.23)' e göre elementel olarak çökebilmesi için gereken potansiyel -1.88 V (Ag/AgCl) olup,

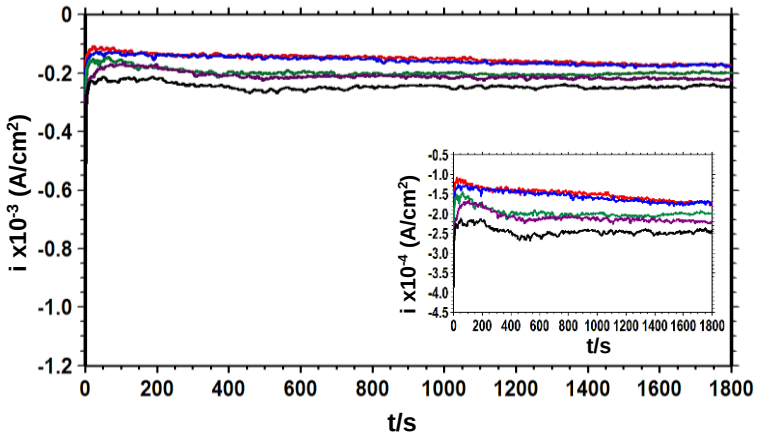
hazırlanacak ZnO filmlerde bu potansiyel değerine kadar gidilmeyeceği için Al^{3+} iyonunun film içinde elementel olarak çökmesi söz konusu değildir.

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \leftrightarrow Al_{(k)} \qquad (4.23)$$



Şekil 4.32. ITO elektrotun 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + a) %1, b) %3, c) %5, d) %7, e) %10 $AlCl_3$ çözeltileri içinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Daha önceki bölümlerde açıklanmış olmakla beraber, katkıların nanoyapılı ZnO filmlerin morfolojik, kristalografik özellikleri üzerine nasıl etki ettiğini belirlemek için sadece sentez çözeltisi bileşimi değiştirilmiştir. Diğer bütün parametreler değiştirilmeden uygulanmıştır. Bu nedenlerden dolayı, Al katkılı ZnO film sentezi için yine çöktürme potansiyeli -1.0 V olarak seçilmiştir. Ayrıca, bu potansiyel değerinde gerçekleştirilen bir sentezde elde edilecek ZnO filmi içinde, Zn^{2+} nin elementel olarak çökmesinin de önüne geçilebilmektedir. Farklı oranlarda Al^{3+} iyonu içeren sentez çözeltileri içinde, -1.0 V sabit potansiyel altında ITO elektrot üzerinde geliştirilen Al-katkılı ZnO filmlere ait sentez eğrileri Şekil 4.33' te verilmiştir.



Şekil 4.33. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + (kırmızı, ─): %1, (mavi, ─):%3, (yeşil, ─): %5, (mor, ─): %7 (siyah, ─): %10 $AlCl_3$ sentez çözeltileri içinde -1.0 V sabit potansiyel altında 30 dakika süreyle ITO üzerinde Al-katkılı ZnO nanoyapıların geliştirilmesi

Şekilde 4.33' de görüldüğü gibi, çöktürme ortamına Al^{3+} iyonlarının eklenmesiyle birlikte, ortamda Al^{3+} iyonu içermeyen sentez koşullarına kıyasla, çekirdeklenmenin yüzey üzerinde 1800 s. sonunda bile hala devam ettiği görülmektedir (Şekil 4.33). Al^{3+} iyonu (kristal yarıçapı 0.53 Å; iyonik yarıçapı: 0.39 Å), Zn^{+2} (kristal yarıçapı 0.74 Å; iyonik yarıçapı: 0.60 Å) iyonuna oranla çok daha

küçük iyonik yarıçapa sahiptir. Bu durum, Al^{3+} iyonunun, Zn^{2+} iyonundan daha hızlı bir şekilde çözelti derinliklerinden ITO yüzeyine taşınmasını sağlamaktadır. Elektrot yüzeyinin yakınında, Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının yarışmalı difüzyonuna bağlı olarak bu katyonlar, yüzeyde ZnO film oluşumu için gerekli reaksiyonda (Eşitlik 4.26) tükendikçe bu iyonlarının çözelti derinliklerinden elektrot yüzeyine yarışmalı göçü devam etmektedir. Ayrıca, ileriki kısımlarda tartışılacak olup, daha küçük iyonik yarıçapı ile Al^{3+} iyonunu, ZnO' in kristal örgüsü içerisine kolaylıkla katkılanabilmektedir. Bu durum, çekirdeklenmenin sürekliliğini açıklamaktadır.

Al^{3+} iyonları varlığında, ortamda bulunan NO_3^- iyonlarının indirgenmesine bağlı olarak oluşan OH^- iyonları, bu kez elektrot yüzeyine çözelti derinliklerinden taşınan Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarıyla birlikte reaksiyona girerek ZnO yapısını meydana getirirler. Al-katkılı ZnO filmlerin bileşiminde, elektrot yüzeyine çözelti derinliklerinden taşınacak olan Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının yarışmalı difüzyonu söz konusudur. Bu durumun daha iyi yorumlanması FE-SEM ve Elementel Haritalama sonuçları ile aşağıdaki bölümde yapılacaktır.

4.3.2. Nanoyapılı Al-Katkılı ZnO Filmlerin Karakterizasyonu

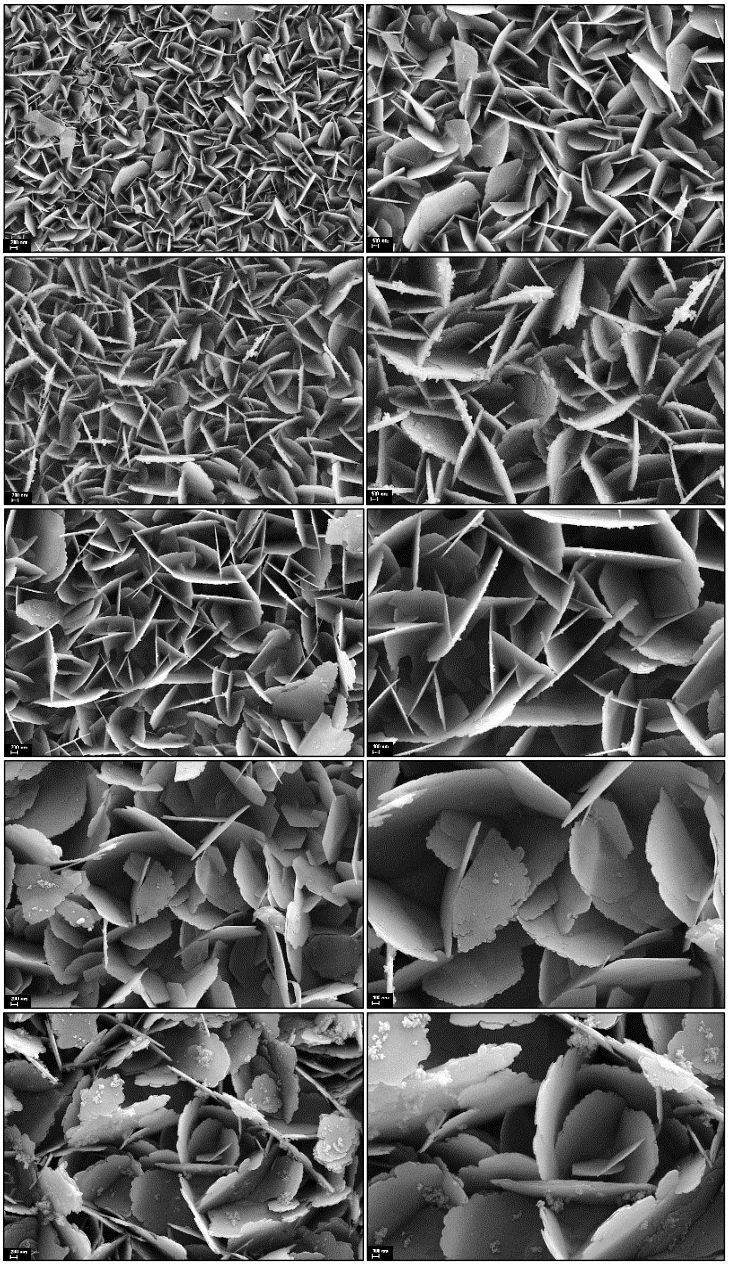
4.3.2.1. Nanoyapılı Al-Katkılı ZnO Filmlerin FE-SEM Analizleri

Çöktürme çözeltisi içerisine farklı derişimlerinde Al^{3+} iyonu (%1 ile %10 arasında değişen oranlarda) eklenerek hazırlanan ZnO filmlerin FE-SEM görüntüleri Şekil 4.34'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi elde edilen Al-katkılı ZnO filmlerin morfolojileri, ZnO filmlere Mn^{2+} katkılanmasıyla elde edilen nanolevha morfolojiden belirgin şekilde farklıdır. Sentez ortamında Mn^{2+} iyon varlığında elde edilen hekzagonal nanolevha yapıların yerine, bu sentez ortamında kenarı tırtıklı nanolevha benzeri yapılar elde edilmiştir. Bu durumun, Al-katkılı ZnO filmlerin oluşumunda, Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının yarışmalı difüzyonuna bağlı olarak, daha küçük yarıçapı nedeniyle daha hızlı olan Al^{3+} iyonlarının çözelti derinliklerinden yüzeye sürekli difüzyonu ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.33' te verilen

kronoamperogram sonuçlarında görüldüğü gibi, çekirdeklenmenin 1800 saniye sonunda dahi hala devam etmesi bu durumu desteklemektedir. Bununla birlikte, Al^{3+} iyonlarının varlığında elde edilen yapılar, sentez çözeltisine Mn^{2+} iyonu katılmasıyla elde edilen ortamda elde edilen nanolevha yapılara göre belirgin oranda küçülmüşlerdir (Çizelge 4.10). Al^{3+} iyonu (0.39 Å), Zn^{+2} (0.60 Å) iyonuna oranla çok daha küçük iyonik yarıçapına sahip olması; Al^{3+} ün, daha ZnO filmin büyümesi aşamasında yarışmalı olarak Zn^{2+}'dan daha hızlı yüzeye ulaşarak oluşan ZnO filmin yapısı içinde Zn alanlarını işgal etmesi ve oluşan yük yoğunluğu farkından da ötürü morfolojinin değişmesine neden olur.

Çizelge 4.10. Al-katkılı ZnO filmlerin diyagonal eksen uzunlukları

Çözeltideki Al miktarı (%)	**Diyagonal eksen uzunlukları (µm)**
1	0.2 - 0.6
3	0.6 - 1.2
5	1.1 - 2.0
7	1.2 - 2.5
10	1.8 - 2.8



Şekil 4.34. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.3 M KCl + a) %1, b) %3, c) %5, d) %7, e) %10 $AlCl_3$ çözeltileri içinde 30 dakika süreyle hazırlanan hekzagonal nanolevha yapıda Al-katkılı ZnO filmlerin farklı büyütmelerde alınan FE-SEM görüntüleri

4.3.2.2. EDX ve Elementel Haritalama Çalışmaları

Al-katkılı ZnO filmlerin elementel komposizyonlarının belirlenmesi için, EDX ölçümleri gerçekleştirilmiş olup, ölçüm sonuçları tablo halinde Çizelge 4.11' de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde Al^{3+} iyonunun, hazırlanan nanoyapılı ZnO filmlerin kristal yapısı içerisine katıldığı, çizelgede verilen değerlerden açıkça anlaşılmaktadır. Al-katkılı ZnO filmlerde elde edilen sonuçların, Mn-katkılı filmlere göre oldukça farklı olduğu görülmektedir. Mn-katkılı filmlerde, film içinde yer alan en zengin elementin Zn ve bunu takiben O olduğu; ayrıca, Mn miktarı arttıkça örgü içinde açıklanan sebeplere bağlı olarak Zn miktarının arttığı belirlenmişti. Al-katkılı filmlerde tam tersi bir durum söz konusudur. Nanolevha yapılandırılmış ZnO filmlere Al katkılanmasıyla beraber, yapı içinde Zn miktarı azalmış, fakat O miktarı artmıştır. Ayrıca, Zn miktarındaki azalma ve O' deki artış, artan Al konsantrasyonuyla beraber artmıştır. Bundan başka, Mn-katkılı ZnO filmlere oranla, bu ortamda elde edilen Al-katkılı ZnO filmlerde, çözelti ortamı içine ilave edilen Al^{3+} iyonunun, oldukça yüksek değerlerde ZnO' in kristal yapısı içerisine girebildiği belirlenmiştir (Çizelge 4.11).

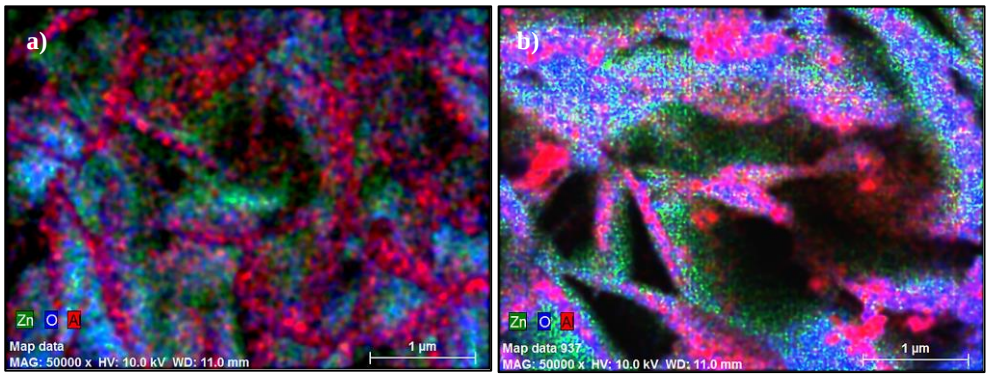
Al^{3+} iyonu, Zn^{+2} iyonuna oranla çok daha küçük kristal yarıçapına sahiptir. Bu da, daha küçük yarıçaplı Al^{3+} iyonun ZnO' in kristal örgüsü içinde Zn^{2+} iyonu ile çok kolay bir şekilde yer değiştirebilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, Al^{3+} iyonunun bu avantajı, onun Zn^{2+} iyonundan daha hızlı bir şekilde arayüzeye taşınmasını ve böylece daha ZnO filmin büyümesi sırasında kristal örgü içinde Zn alanını işgal etmesini kolaylaştırmaktadır. ZnO' in Al^{3+} ile katkılanması sonucu, kafes alanındaki stokiyometrnin korunması gerektiğinden (Van de Krol, 2012), bir Al^{3+} iyonu Zn' nun yerini alır ve bu da ZnO' in kristal örgüsünde iki Zn alanının boş kalması demektir, boşa düşen bu iki alan iki O atomu ile doldurulmaktadır. Bu da, bu filmlerde oksijen miktarının neden daha yüksek olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca, yapı içerisine katılan Cl^- iyon derişiminin de, Mn-katkılı ZnO filmlere oranla arttığı görülmektedir (Çizelge 4.11).

Al katkılı ZnO filmlerde, ZnO' in kristal örgüsü içerisine giren her bir Al, kristal yapıda kusur yaratmaktadır. ZnO yapısı içerisine giren Al iyonunun yüksek konsantrasyonuna paralel olarak, Mn-katkılı ZnO filmlere oranla çok daha fazla kusur yoğunluğuna sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca bahsedildiği gibi, Al ve Zn iyonlarının yüklerinin farklı olmasına bağlı olarak koordine oldukları O atom sayısındaki farklılık, film içinde kusur oluşmuna katkı sağlamaktadır. Yapı içinde oluşan bu doğal kusurların da, hazırlanan kenarı tırtıklı nanolevha yapılı Al-katkılı ZnO filmlerin fotokataliz çalışmalarında daha yüksek katalitik aktivite göstermelerini sağlayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4.11. Al-katkılı ZnO filmlerin EDX ölçüm sonuçları

Çözelti içindeki oran	**ZnO filmi içindeki oranlar (Atomik)**			
% Al miktarı	**% Zn**	**% O**	**% Al**	**% Cl**
1	21.20	38.54	0.28	2.69
3	20.80	41.51	0.64	4.21
5	20.08	43.49	1.42	4.93
7	17.63	44.62	2.25	5.55
10	16.45	46.67	3.15	5.83

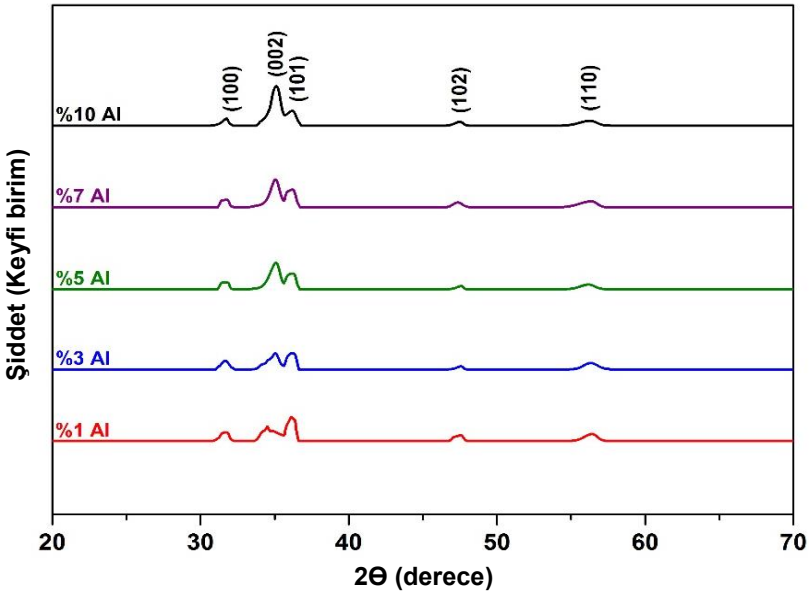
Al katkılı ZnO nanoyapılarda, Zn, O ve Al atomlarının film içindeki dağılımlarının belirlenmesi için X-ışını spektroskopisi renk haritalaması kullanılarak, elementel analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.35). Elde edilen morfolojisi içinde Zn, O ve Al elementlerinin varlığı doğrulanmış olmakla beraber, Al katkısının elde edilen morfoloji üzerinde etkili olduğu, Al' un (kırmızı renk), oluşan nanoyapıların içerisine homojen katkılandığı, renk dağılımından rahatlıkla anlaşılmaktadır. Ayrıca, EDX sonuçları ile belirlendiği üzere, Al-katkılı filmlerde yapı içinde artan Oksijen (O: mavi renk) miktarı Elementel Haritalama analiz sonuçlarında da açıkça görülmektedir.



Şekil 4.35.a) %1 Al, b) %10 Al-katkılı ZnO nanoyapıların elementel haritalama görüntüleri ((yeşil: Zn, mavi: O, kırmızı: Al)

4.3.2.3. XRD Analizleri

Al katkılı ZnO filmlerin XRD sonuçları Şekil 4.36' da verilmiş olup, elde edilen Al-katkılı ZnO filmlerin hexagonal wurtzite yapıda olduğu görülmektedir (PDF Kart No. 36-1451). Ayrıca hazırlanan filmlerde, Al veya alüminyum oksit' e ait kristalin faz bulunduğunu gösteren ilave kırınım piklerine raslanmamıştır. Bu da, sentez çözeltisi içerisine ilave edilen Al^{3+} iyonlarının, ayrı bir faz olarak değil de ZnO' in kristal yapısı içerisine girdiğini göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.36 incelendiğinde, Al-katkılı ZnO filmlerde, katkısız ve Mn-katkılı ZnO filmlerin XRD sonuçlarında tespit edilen (103) ve (112) düzlemlerine ait kırınım piklerine raslanmamıştır. ZnO' in kristal yapısı içinde Al^{3+} miktarı arttıkça, (100), (002) ve (101) düzlemlere ait piklerin şiddetleri de genellikle artmıştır. FE-SEM sonuçlarında tartışıldığı gibi, elde edilen kenarı tırtıklı nanolevha morfoloji, Al-katkılı filmlerde düzlemlere ait pik şiddetlerindeki azalmayı açıklamaktadır. Bununla birlikte elde edilen bu nanoyapıların boyutları, Mn-katkılı filmlere kıyasla oldukça küçüktür. Boyuttaki farklılıklarda elde edilen piklerin şiddetlerini etkilemiş olabilir.



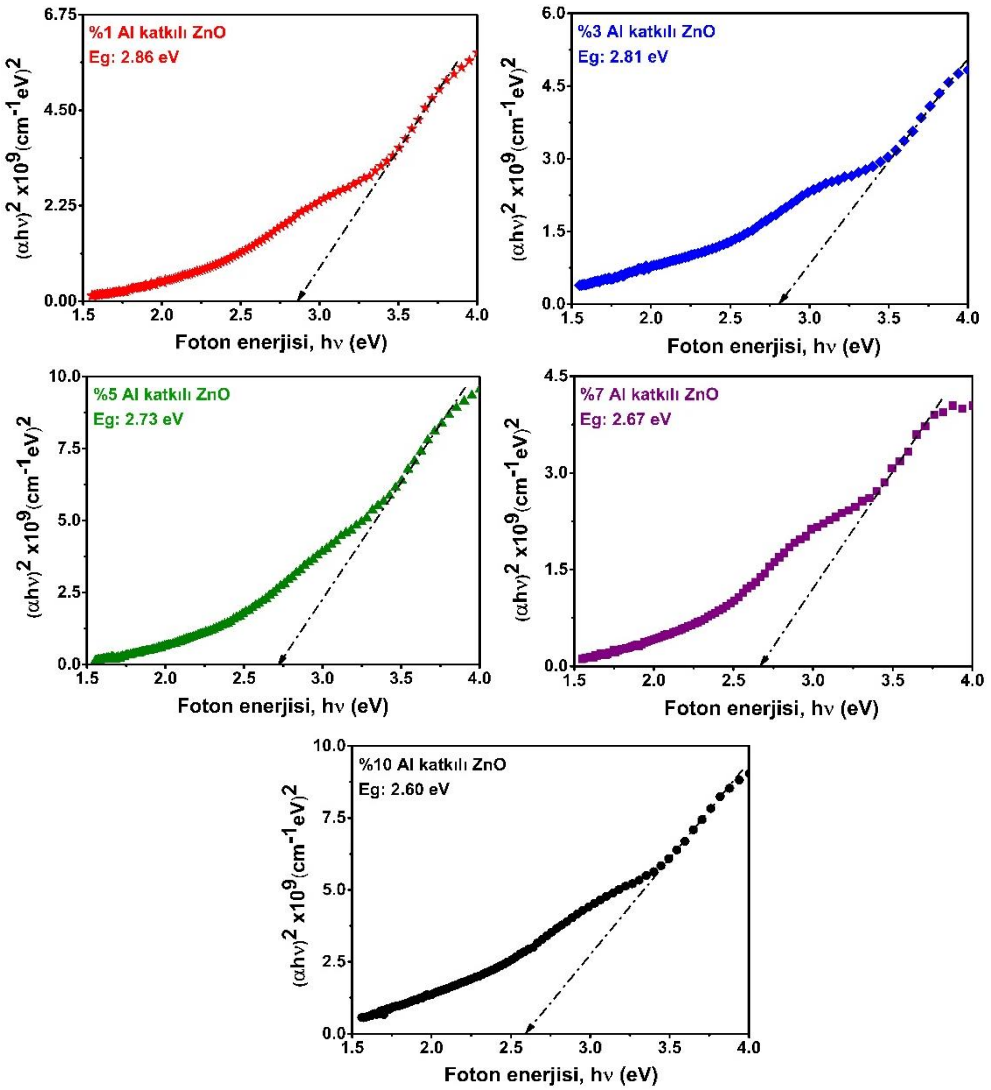
Şekil 4.36. Al-katkılı ZnO filmlerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri

Al-katkılı ZnO filmler için XRD analizlerinden hesaplanan kristalografik ve yapısal parametreler Çizelge 4.12' de verilmiştir. Al katkısıyla beraber, ZnO' in örgü parametrelerinde değişimler gözlenmiştir; düzensiz olmakla beraber "a" değerlerinde azalma, buna karşılık "c" değerlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Bu durum, elde edilen morfoloji ile ilgili olup, düzgün hekzagonal yapılarda a- ve b-eksenleri boyunca büyüme gözlenirken, bu morfolojide a- ve b- eksenlerindeki bozulmaya bağlı olarak örgü parametrelerinin değiştiği söylenebilir. Ayrıca, $Tc_{(hkl)}$ değerleri incelendiği zaman, kristal yapı içindeki Al miktarı arttıkça düzensiz olmakla beraber Tc değerlerinin arttığı görülmektedir. Tc değeri, (hkl) düzleminde bulunan tanecik sayısı ile ilgili olup, elde edilen tüm Al-katkılı ZnO filmlerde (002) düzlemine ait Tc değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kenarı tırtıklı nanolevha yapının yanal kenarlarındaki bozulmadan dolayı polar geniş (002) düzleminde daha çok tanecik bulunması anlamlıdır. Oldukça ince yapılar olarak elde edilen bu morfolojide, (100) ve (101) düzlemlerinde gözlenen bozulmayla, bu düzlemlere ait Tc değerlerinin azalması beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 4.12. Al-katkılı ZnO filmlerin XRD analizlerinden hesaplanan kristalografik ve yapısal parametreler

Çözelti İçindeki Al oranı (%)	(hkl)	2θ (°)	d (Å)	D (nm)	Tc(hkl)	Birim hücre Hacmi V (Å)^3	Yoğunluk ρ (g/cm^3)	a=b, c (Å)
1	**(100)**	31.59	2.732	17.27	0.97	47.16	5.733	3.266, 5.191
	(002)	34.61	2.564	12.66	0.97			
	(101)	36.11	2.412	10.76	0.51			
	(102)	47.50	2.045	30.14	0.53			
	(110)	56.34	1.577	23.77	0.43			
3	**(100)**	31.59	2.926	17.60	0.97	47.48	5.694	3.251, 5.170
	(002)	34.89	2.721	12.71	1.04			
	(101)	36.17	2.560	11.93	0.52			
	(102)	47.50	1.991	43.83	0.56			
	(110)	56.40	1.577	23.11	0.43			
5	**(100)**	31.59	2.933	20.33	0.96	47.74	5.637	3.250, 5.150
	(002)	35.03	2.699	10.63	1.11			
	(101)	36.11	2.560	12.21	0.52			
	(102)	47.44	1.978	45.43	0.57			
	(110)	56.10	1.543	22.84	0.44			
7	**(100)**	31.60	2.934	20.03	0.97	47.78	5.663	3.257, 5.202
	(002)	35.03	2.561	10.74	1.13			
	(101)	36.32	2.407	12.13	0.52			
	(102)	47.38	1.991	30.01	0.58			
	(110)	56.28	1.811	22.57	0.43			
10	**(100)**	31.65	2.929	22.01	1.00	47.96	5.658	3.239, 5.253
	(002)	34.79	2.672	8.80	1.11			
	(101)	36.42	2.661	13.51	0.51			
	(102)	47.38	1.792	31.54	0.63			
	(110)	56.16	1.808	21.28	0.46			

4.3.2.4. Bant Aralıklarının (Eg) Belirlenmesi



Şekil 4.37. Al-katkılı ZnO filmlerin enerji bant aralığı eğrileri (Eg)

Al-katkılı ZnO filmlerin optik enerji bant aralıklarını (E_g) hesaplamak için Tauc eğrileri çizilmiş (Şekil 4.37) ve tüm katkılı ZnO filmlerin hesaplanan bant aralığı değerleri (E_g) tablo halinde Çizelge 4.13' de verilmiştir. Çizelge 4.13

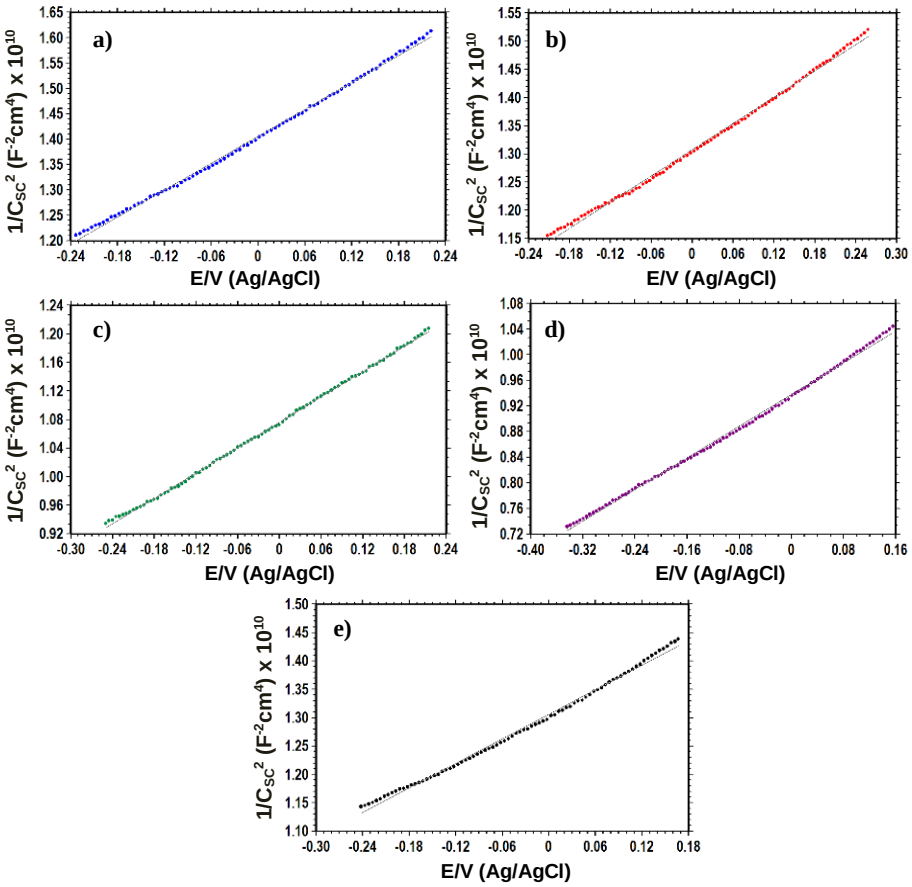
incelendiğinde Al-katkılı ZnO filmlerin, katkısız ve Mn-katkılı ZnO filmlere oranla daha düşük bant aralığına (E_g) sahip oldukları görülmektedir. Bu durum, $Al3^+$ iyonlarının, ZnO' in kristal yapısı içerisine katkılandığını doğrulamaktadır. XRD sonuçlarında görüldüğü üzere(Çizelge 4.12), örgü parametreleri, yapıya giren Al^{3+} iyonlarının etkisiyle değişikliğe uğramıştır. Bu etki bant aralığındaki değişimi açıklamaktadır. Düşük bant aralığı enerji seviyeleri (E_g), Al-katkılı ZnO filmlerin, gün ışığının daha farklı dalga boylarını kullanmaya izin vermesi ve görünür ışığa duyarlı hale gelmesi bakımından, diğer elde edilen Mn-katkılı ve katkısız ZnO filmlere göre daha yüksek fotokatalitik etkinlik gösterebileceklerine işaret etmektedir.

Çizelge 4.13. Al-katkılı ZnO filmlerin hesaplanan enerji bant aralığı değerleri (Eg)

Çözelti içindeki Al miktarı (%)	**Bant Aralıkları (E_g) (eV)**
1	2.86
3	2.81
5	2.73
7	2.67
10	2.60

4.3.2.5. Mott-Schottky Analizleri

Al-katkılı ZnO filmlerin daha önce belirtilen parametreler altında Mott-Schottky analizleri yapılmış olup, yarıiletkenlik özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 4.38 ve Çizelge 4.14). Mott-Schottky eğrileri incelendiğinde, tüm eğimlerin pozitif olduğu, elde edilen tüm Al-katkılı filmlerin n-tipi iletkenlik sergilediği görülmektedir.



Şekil 4.38. a) %1, b) %3, c): %5, d): %7, e) %10 Al-katkılı ZnO filmlerin, 1.0 M Etanol + 0.5 M Na_2SO_4 (pH=10.1) çözeltisi içinde alınan Mott-Schottky eğrileri

Çizelge 4.14. Al-katkılı ZnO filmlerin Mott-Schottky eğrilerinden elde edilen değerler

Al Katkı Oranı (%)	İletkenlik Tipi	E_{fb} (V)	Eğim	N_D (cm^{-3})	w (nm)	R^2
0	n	-0.934	1.01×10^{10}	1.64×10^{21}	10.25	0.9987
1	n	-1.596	7.79×10^{10}	2.13×10^{21}	10.50	0.9969
3	n	-1.779	6.37×10^{10}	2.61×10^{21}	9.83	0.9996
5	n	-1.885	5.78×10^{10}	2.87×10^{21}	9.55	0.9997
7	n	-2.047	5.03×10^{10}	3.30×10^{21}	9.16	0.9996
10	n	-2.221	4.15×10^{10}	3.99×10^{21}	8.57	0.9995

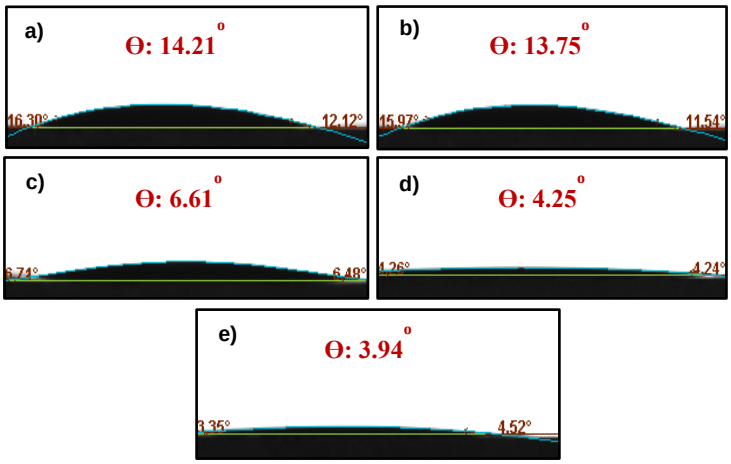
Çizelge 4.14 incelendiğinde, Al katkılı ZnO filmlerin Flatbant potansiyellerinin (E_{fb}) hem katkısız ZnO filmlere hem de Mn-katkılı ZnO filmlere oranla oldukça negatif değerler olduğu görülmektedir. ZnO film içindeki Al katkı miktarı arttıkça, Flatbant potansiyelindeki kayma daha negatif potansiyel değerlerine doğru artmaktadır. Negatif değerlere kayma, kristal örgü içerisine kolaylıkla katkılanabilen Al atomlarınından kaynaklanmaktadır. Bu durum, Al katkılı ZnO filmlerin daha iyi yük transferi sağlayacağına işaret etmektedir. Bununla birlikte, hazırlanan Al katkılı filmlerde yük taşıyıcı yoğunlukları (N_D) katkısız ve Mn-katkılı ZnO filmlere oranla daha yüksektir. Artan N_D değeri, katkılı ZnO filmlerin daha iyi iletkenlik özelliğe sahip olduğu anlamına gelmektedir, bu da daha hızlı yük transferi demektir. Artan yük taşıyıcı yoğunluğu, Al^{3+} katkısıyla beraber E_{fb}' nin artan negatif potansiyel değerlerini açıklamaktadır.

Ayrıca, yapı içinde artan Al katkısıyla beraber elde edilen Al-katkılı filmlerin bant bükülme genişliklerinin (w), katkısız ve Mn-katkılı ZnO filmlere göre azaldığı görülmektedir. Bu durum, Ohm yasası ile artan N_D değerine bağlı olarak yarıiletkenin derinlikleri ile yüzey arasındaki potansiyel düşmesi (ΔV) ile ilişkilidir. Bu doğrultuda, Al-katkılı ZnO filmlerin, yarıiletkenlik özelliklerinin geliştirilmesi

ile bu filmlerin, diğer hazırlanan tüm fotokatalizörlere oranla fotokataliz çalışmalarında daha yüksek katalitik etkinlik göstermesi beklenmektedir.

4.3.2.6. Temas Açısı Ölçümleri

Farklı derişimlerde Al katkılanmasıyla elde edilen ZnO filmlerin ölçülen temas açıları Şekil 4.39' da verilmiştir. Elde edilen filmlerin temas açıları artan Al miktarına göre sırasıyla, $\Theta = 14.21^{o}, 13.75^{o}, 6.61^{o,} 4.25^{o}, 3.94^{o}$ olarak tespit edilmiş olup, kristal yapı içinde artan Al miktarı ile temas açısının hızla düştüğü ve filmlerin hidrofilik özelliklerinin arttığı belirlenmiştir. Diğer taraftan, çözelti içerisine özellikle %7 ve %10 derişimlerde Al^{3+} iyonunun ilave edilmesiyle elde edilen ZnO filmlerde, su damlasının yüzeyde gösterdiği yayılma eğilimi çok fazladır. Ayrıca, bu filmlerde elde edilen temas açılarının 5 dereceden küçük olması onların süperhidrofilik özellikte olduklarını göstermektedir. Islanabilirlik sadece yüzey pürüzlülüğüne ve yüzey özelliklerine değil, filmlerin kimyasal bileşime de bağlıdır. Bu nedenle, ZnO yapısı içerisine katılan Al iyonlarının, ZnO filmlere ekstra polarite özellik kattığı söylenebilir. ZnO' in Al^{3+} ile katkılanması ile film içinde artan O atomu, elde edilen filmlerin polaritelerini arttırmakta; bu da, polar su molekülleri ile daha iyi etkileştikleri anlamına gelmektedir. Bu durum, Al-katkılı ZnO filmleri, ıslanabilirlik açısından fotokatalitik çalışmalar için uygun birer fotoanot malzemesi yapmaktadır.



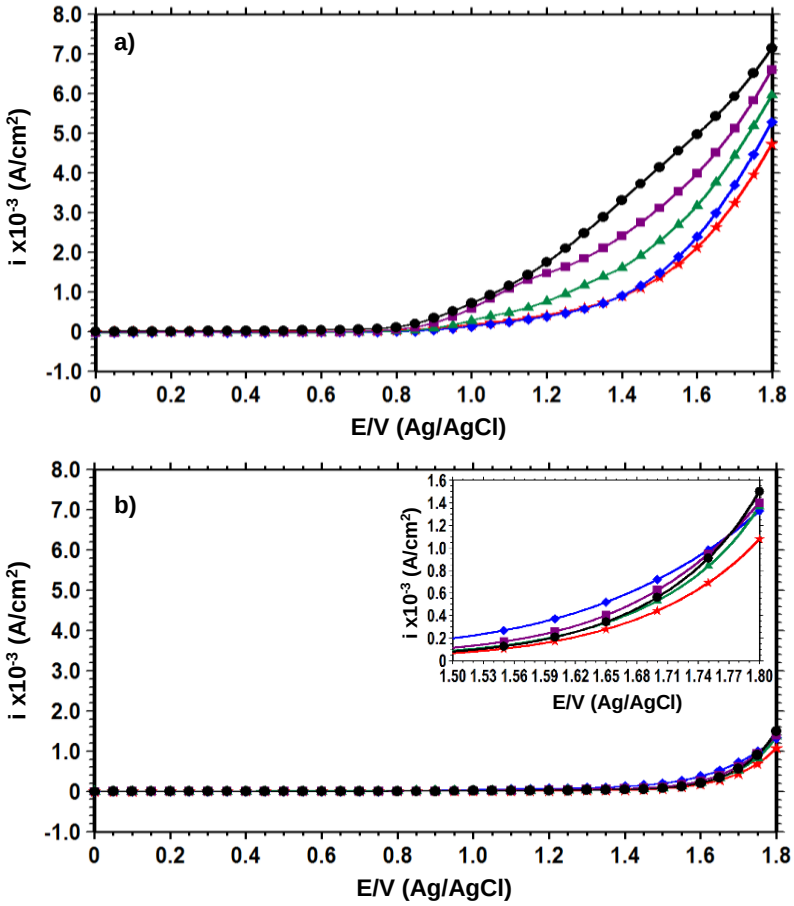
Şekil 4.39. a) %1, b) %3, c): %5, d): %7, e) %10 Al-katkılı ZnO filmlerin temas açısı ölçüm sonuçları

4.3.3. Al-Katkılı ZnO Nanoyapıların Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları

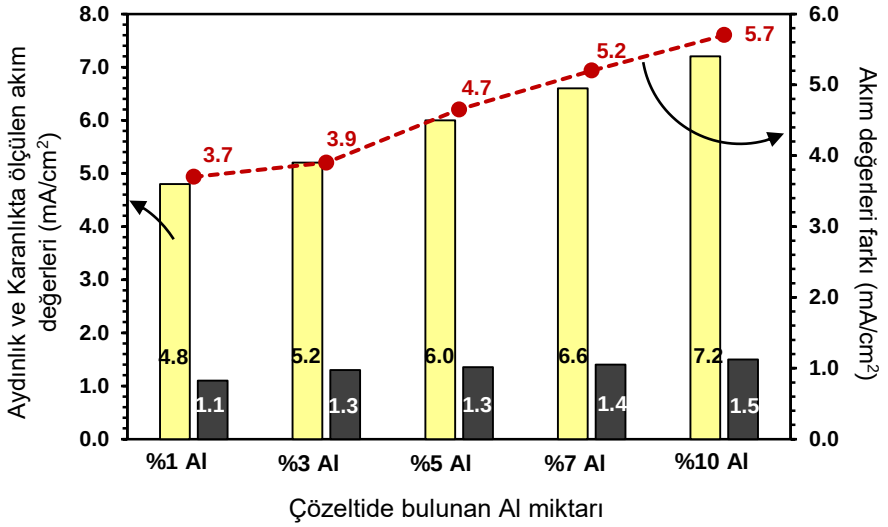
Nanolevha yapılandırılmış katkısız ZnO filme farklı oranlarda Al^{3+} katkılanması ile değişen morfolojik, kristalografik, optik, elektronik ve yarıiletkenlik özelliklerinin (E_{fb}, N_D, w), Al-katkılı ZnO filmlerin fotokatalitik aktiviteleri üzerine etkisini belirlemek için potansiyodinamik ölçümler gerçekleştirilmiştir ve sırasıyla Şekil 4.40 (a) ve (b)' de verilmiştir. Aydınlık ve karanlıkta ölçülen akım değerleri ve akım değerleri arsındaki farklar, ayrıca Şekil 4.41' de özetlenmiştir.

Dönüşümlü voltamogram sonuçlarında açıkça görüldüğü gibi, hazırlanan tüm Al-katkılı ZnO filmlerin ışık altında elde edilen oksidasyon akım değerleri, karanlık koşullara oranla çok daha yüksektir. Katkısız nanolevha morfolojide ZnO filme, Al^{3+} iyonunun katkılanmasına bağlı olarak oksidasyon akım değerlerinin büyük ölçüde arttığı gözlenmiştir. Elde edilen akım değerleri ZnO filmi içindeki Al^{3+} miktarı arttıkça artmaktadır. Bununla birlikte, kenarı tırtıklı nanolevha yapıda hazırlanan Al-katkılı ZnO filmler için elde edilen akım değerlerinin, hem katkısız ZnO filmlere oranla hem de Mn-katkılı ZnO filmlere oranla çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.40 ve Şekil 4.41). Katkısız ZnO film için elde edilen akım

değerleri ile yapıya Al^{3+} iyonları katkılanmasıyla elde edilen akım değerleri kıyaslandığında, ZnO fotoanotların katalitik etkinliklerinde nerdeyse 3 katı kadar artış elde edilmiştir.



Şekil 4.40. Al-katkılı ZnO filmlerin 1.0 M etanol + 0.1 M Na_2SO_4 içinde a) aydınlıkta, b) karanlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (kırmızı: %1, yeşil: %3, mavi: % 5, mor: %7, siyah: %10), tarama hızı: 0.05 V/s



Şekil 4.41. Al-katkılı ZnO filmlerde katkı miktarının artmasıyla elde edilen akım değerlerindeki değişimler

Nanolevha yapıda katkısız ZnO filmlere Al iyonunun katkılanmasıyla beraber, katkısız ZnO filmin optik özellikleri büyük ölçüde iyileştirilmiş, ZnO filmlerin yasak enerji bant aralıklarının (Eg) 2.60 eV' a kadar düşmesi sağlanmıştır (bant aralığı mühendisliği). Bant aralığındaki (Eg) bu düşüşle beraber artan transmisyon özellikleri, Al-katkılı ZnO filmlerin, güneş spektrumunun daha farklı dalga boylarını adsorplama yeteneği kazandırmış ve Şekil 1.22 gereğince görünür dalga boylarına daha fazla tepki vermelerinde etkili oluştur. Bu da, elektrotların foton enerjisinden daha iyi yararlanabilmelerinde ve bu filmlerin fotokatalitik aktivitelerinin artmasında etkili olmuştur.

Al-katkılı filmlerin aktif geniş (002) polar yüzeyi ile sahip olduğu yüzey özellikleri, hem yük transfer hızı açısından hem de fotoüretilmiş yük taşıyıcıları için daha kısa difüzyon yolu uzunluğu sağlayabilmesi adına avantaj sağlamaktadır (Ligth Harvesting Asssembly). Bunun yanı sıra, EDX sonuçlarında görüldüğü gibi, Al^{3+} iyonunun Zn' ya göre daha fazla oksijeni kendisine bağlama kapasitesi, yapıya giren Al^{3+} iyon miktarına bağlı olarak bu filmlerde kusur konsantrasyonunun (oksijen ve

Zn boşlukları veya dokular arası alanlar; interstisyel) artmasına neden olmuştur. Geniş polar (002) yüzeyi ile birlikte yapı içindeki bu kusurlu bölgeler, film yüzeylerinin su adsorpsiyon kabiliyetinin artmasına, elektrotların sulu çözelti ile daha iyi etkileşmesine neden olmaktadır. Bundan başka, elde edilen filmlerin artan Al miktarı ile temas açısının azaldığı ve filmlerin hidrofilik özelliklerinin arttığı belirlenmiştir. Al^{3+} ile katkılanması ile film içinde artan O atomu, elde edilen Al-katkılı ZnO filmlere ekstra polar özellik kazandırarak polar su molekülleri ile daha iyi etkileştiklerini sağlamaktadır. Bu da, Al-katkılı ZnO filmlerin katalitik etkinliklerini doğrudan etkilemektedir.

Öte yandan, katkısız ve Mn-katkılı filmlere oranla, Al-katkılı ZnO filmlerin artan yarıiletkenlik özellikleri verimliliğin artmasında oldukça etkili olmuştur. Al-katkılı filmlerin daha negatif flatbant potansiyellerine (E_{fb}) sahip olmaları, çok daha iyi bir yük transferi anlamına gelir. Al katkısıyla beraber artan N_D değerleri, bu filmlerin, daha iyi iletkenlik özelliğe, dolayısıyla çok daha etkin ve daha fazla yük transferinin gerçekleşmesine katkı sağlamaktadır. Dolayısıyla, Al-katkılı filmlerin, katkısız ve Mn-katkılı filmlere oranla sahip oldukları bu arttırılmış yarıiletkenlik özellikleri; fotouyarılmış yük taşıyıcılarının (e^-/h^+) yarıiletkenin derinliklerinden yüzeye daha kolay difüzyonuna, yük taşıyıcıların çok daha etkili ve hızlı bir şekilde birbirinden ayrılıp gerekli reaksiyonları gerçekleştirebilmelerine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle, yük taşıyıcılarının etkili ve hızlı bir şekilde ayrımı ve arayüzeydeki hızlı yük aktarımı, Al-katkılı filmlerin görünür ışığı daha etkin kullanabilme yeteneğini arttırır. Tüm bu özellikler Al-katkılı ZnO filmleri, katkısız ve Mn-katkılı filmlere oranla daha etkin birer fotokatalizör yapmaktadır.

Genel olarak, fotokatalitik çalışmalarda fotokatalizörlerin performansı sadece tek bir parametreye bağlı değildir. Morfolojik özellikler (kısa difüzyon yolu uzunluğu, vb.), yüzey özellikleri (geniş polar yüzey, hidrofiliklik), kristalografik yönelimler, optik (E_g) ve yarıiletkenlik özellikleri (N_D, E_{fb}, w) hepsi bir bütün olarak değerlendirilmeli ve geliştirilmeye çalışılmalıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasının ilk bölümünde, elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile morfolojik ve kristalografik özellikler denetimli şekilde değiştirilerek ITO üzerinde katalitik etkinliği yüksek farklı morfolojilere sahip ZnO nanoyapılar (çubuk, levha, çiçek) üretilmiştir. Yüzeyde oluşturulan ZnO nanoyapıların fotokatalitik aktiviteleri üzerine morfolojik ve kristalografik özellikler, dolayısıyla optik, elektronik ve yüzey özelliklerinin etkileri incelenmiştir. Tez çalışmasının ikinci bölümünde, elde edilen nanolevha yapılı filmlerin fotokatalitik özelliklerinden daha iyi yararlanabilmek ve görünür dalga boylarına daha fazla tepki verelerini sağlamak için, bu morfolojideki ZnO filmlere farklı oranlarda Mn^{2+}/Al^{3+} katkılamalar yapılmıştır. İlave edilen katkıların; nanoyapıların boyutları, morfolojisi, bant yapısı, optik ve elektronik özellikleri üzerine etkileri detaylı olarak incelenmiş ve aydınlatılmıştır. Katkılama ile geliştirilen bu özelliklerin, etanolün fotokatalitik degradasyonu üzerine Mn/Al katkılı ZnO fotoanotların aktivitelerini arttırdığı belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda verilmiştir:

1. Farklı nanoyapıların büyümesine yönelik mekanizmalar, sentez çözeltisi bileşimi ve elektrot/çözelti ara yüzeyinin yapısı dikkate alınarak, FE-SEM çalışmaları ile belirlendi. Elektrokimyasal çöktürme süresince OH^- üretim hızı, Zn^{2+} iyonunun çözelti derinliklerinden elektrot yüzeyine difüzyon hızı ve böylece $Zn(OH)_2$ çökelme hızı ayarlanarak morfolojik gelişim kontrol edildi.
2. 5 mM $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi içinde oldukça yüksek Cl^- derişimi (0.3 M) bulunması durumunda yavaş çökelme koşulları sağlandı. Zn^{2+} iyonunun çözelti derinliklerinden elektrot yüzeyine difüzyon hızı ve OH^- üretim hızı azaltılarak Zn $(OH)_2$' in çökelme hızı yavaşlatıldı ve kapatma etkisini artırmak için yüksek klorür konsantrasyonu (0.3 M) kullanıldı. Böylelikle,

morfolojinin nanoçubuk yapıdan yüksek oranda düzgün sıralı, dikey hizalı ve eşit aralıklı altıgen biçimli nanolevha yapılara dönüştürülmesi sağlandı.

3. Sentez çözeltisi bileşiminde asetat (CH_3COO^-) iyonlarının varlığında, bu iyonların hidrolizinin yüzey yakınındaki OH^- konsantrasyonunu arttırdığı sonucuna ulaşıldı. Böylece, küçük nanoçubuklar, çiçek benzeri görünüm oluşturan demetler şeklinde rasgele ve hızlı bir şekilde tüm yüzey üzerine çöktürüldü.

4. Elde edilen bu üç farklı morfoloji içinde nanolevha yapılı elektrotun diğer morfolojide ZnO elektrotlara göre daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlendi. Morfoloji çiçek yapıdan levha yapısına doğru değiştikçe etanolün fotokatalitik oksidasyonuna bağlı olarak elde edilen akım değerlerinin büyük ölçüde arttığı gözlendi.

5. Nanolevha morfolojinin daha büyük yüzey alanına sahip olmasının, Güneş ışığını etkili şekilde toplama ve dağıtma verimliliği açısından avantaj sağladığı belirledi. Bu durumun, ITO yüzeyi üzerine birbirine ağ şeklinde bağlı, yüzey üzerinde düzgün dağılan levha yapılarla ilgili olduğu sonucuna ulaşıldı.

6. Nanolevha yapının daha düşük Flatbant potansiyeli (E_{fb}) ve daha yüksek taşıyıcı konsantrayonu (N_D) ile e^-/h^+ çiftinin çok daha etkili ve hızlı bir şekilde birbirinden ayrılmasında ve rekombinasyonun azaltılmasında, böylece arayüzeydeki hızlı yük aktarımı nedeniyle gerekli reaksiyonların gerçekleştirebilmesinde avantaj sağladığı belirlendi.

7. Levha morfolojideki ZnO filmin diğer morfolojilere oranla, daha geniş polar (002) yüzeyi ile yüksek yüzey enerjisi, yüzey pürüzsüzlüğü ve yüzey üzerindeki düzgün dağılımın bu morfolojiye hidrofilik yapı kazandırdığı belirlendi.

8. Bu bilgiler ışığında, sulu ortamda gerçekleştirilecek fotokatalitik çalışmalarda kullanılacak ZnO fotoanot elektrotlar için, dügün hizalama,

homojen dağılım, tekdüzelik ve tekrarlanabilirlik ile iyi tanımlanmış malzemelerin üretimi için morfolojinin kontrol edilmesi kadar, aynı zamanda polar (002) yüzeylerin geliştirilmesinin de verimlilik açısından önemli olduğu sonucuna ulaşıldı.

9. Bununla birlikte, morfoloji çiçek yapıdan çubuk ve levha yapıya doğru değiştikçe ZnO nanoyapıların bant aralığı (E_g) azaldı. Daha düşük bant aralığı, levha formda nanoyapılandırılmış ZnO filmin daha farklı dalga boylarındaki ışınımlara tepki vererek etkinliğin artmasına katkı sağladığı belirlendi.

10. Sentez çözeltisi içerisine farklı oranlarda Mn^{2+} iyonu ilave edilmesiyle elde edilen Mn-katkılı ZnO filmlerin morfolojilerinin, Mn^{2+} iyonu içermeyen ortamda hazırlanan nanolevha yapılardan belirgin şekilde değiştiği belirlendi. Mn^{2+} iyonlarının varlığında elde edilen nanoyapıların, hekzagonal nanolevha yapıda olmakla beraber, Mn^{2+} içermeyen ortamda elde edilen yapılara oranla çok daha büyük polar (002) yüzeylere ve oldukça büyük diyagonal eksen uzunluklarına sahip oldukları sonucuna ulaşıldı. Elde edilen nanolevha yapıların diyagonal eksen uzunluklarının artan Mn^{2+} iyon miktarına bağlı olarak arttığı tespit edildi.

11. Literatürde bugüne kadar sentezlenen Mn-katkılı ZnO filmler arasında ilk kez bu çalışmayla, yüzeye dik ve düzgün dağılmış, çapraz bir şekilde birbirine bağlı bir ağ yapısına sahip nanolevha morfolojide Mn-katkılı ZnO filmler elde edildi.

12. Polar (002) yüzeyindeki bu artışlarla beraber, elde edilen Mn-katkılı filmler daha yüksek yüzey enerjisi, daha pürüzsüz geniş yüzey alanı ve daha iyi hidrofilik özellik kazandığı belirlendi.

13. Mn-katkılı ZnO filmlerde artan polar (002) düzlemleri ile bu levha yapıların, yüzey üzerindeki dizilimlerinin hem yük transfer hızı açısından

hem de fotoüretilmiş yük taşıyıcıları için daha kısa difüzyon yolu uzunluğu sağlayabilmesi adına avantaj sağladığı belirlendi.

14. Mn-katkılı ZnO filmlerin, katkısız ZnO nanlevha yapılı filmlere oranla bant aralığı değerlerinin (E_g) dikkate değer ölçüde azaldığı belirlendi. Mn katkısı ile ZnO filmlerin enerji bant aralıklarının (E_g), 2.89 eV' a kadar düştüğü belirlendi.

15. Bant aralığındaki (E_g) bu düşüşle beraber artan transmisyon özellikleri, Mn-katkılı ZnO filmlere, güneş spektrumunun daha farklı dalga boylarını adsorplama yeteneği kazandırması açısından, bu filmlerin fotokatalitik aktivitelerinin artmasında oldukça etkili olduğu sonucuna ulaşıldı. ZnO nanolevha filmin yapısına Mn katkılanmasıyla beraber, ZnO filmlerin görünür dalga boylarına daha fazla tepki verebildikleri sonucuna ulaşıldı.

16. Mn-katkılı ZnO filmlerin Flatbant potansiyellerinin (E_{fb}) katkısız ZnO nanolevha filmlere oranla, daha negatif değerlere kaydığı belirlendi. Negatif potansiyellere doğru kaymanın, ZnO film içindeki Mn miktarı arttıkça arttığı belirlendi. Mn katkısının, hazırlanan ZnO filmlere daha iyi yük transferi sağladığı sonucuna ulaşıldı.

17. Nanoyapılandırılmış Mn-katkılı ZnO filmlerin bant bükülme genişlikleri (w), katkısız ZnO nanolevha filmlere oranla daha geniş olup; kristal yapı içinde artan Mn miktarıyla beraber arttığı tespit edildi. Bant bükülme miktarındaki artışın, yük taşıyıcılarınının (e^-/h^+) etkili ve hızlı bir şekilde birbirinden ayrılmasını sağlayarak böyle bir fotokatalitik çalışmada verimliliğin artmasında katkı sağladığı sonucuna ulaşıldı.

18. Fotokatalitik çalışmalarda, Mn-katkılı ZnO filmlerin ışık altında elde edilen oksidasyon akım değerlerinin, karanlık koşullara oranla çok daha yüksek olduğu belirlendi. Ayrıca, ZnO filmi içindeki Mn^{2+} miktarı arttıkça elde edilen akım değerlerinin arttığı tespit edildi. ZnO yapısı içerisine Mn katkılanmasıyla birlikte, ZnO fotoanotların katalitik etkinliklerinde

katkısız ZnO nanolevha filmlere oranla % 20 ile % 80 oranında artış elde edildi.

19. Çöktürme çözeltisi içerisine farklı derişimlerinde Al^{3+} iyonu eklenerek hazırlanan filmlerin morfolojileri, ZnO filmlere Mn^{2+} katkılanmasıyla elde edilen nanolevha morfolojiden belirgin şekilde farklı olduğu belirlendi. Sentez ortamında Mn^{2+} iyonların varlığında elde edilen hekzagonal nanolevha yapıların yerine, bu sentez ortamında kenarları tırtıklı levha benzeri yapılar elde edildi.

20. Literatürde bugüne kadar sentezlenen Al-katkılı ZnO filmler arasında ilk kez bu çalışmayla, kenarı tırtıklı nanolevha morfolojide Al-katkılı ZnO filmler elde edildi.

21. Bununla birlikte, Al^{3+} iyonlarının varlığında elde edilen filmlerin diyagonal eksen uzunluklarının, Mn-katkılı ZnO filmlere oranla azaldığı sonucuna ulaşıldı. Al-katkılı filmlerde, kristal örgü içinde Zn^{2+} iyonuyla yer değiştirebilen her bir Al^{3+} iyonunun sahip olduğu daha küçük kristal yarıçapın, elde edilen nanoyapıların diyagonal eksenlerindeki bu azalmaya neden olduğu sonucuna ulaşıldı.

22. Nanolevha yapıda ZnO filmlere katkılama çalışmalarında, çözelti ortamı içerisine ilave edilen Al^{3+} iyonunun, Mn^{2+} iyonuna oranla daha yüksek oranlarda ZnO yapısı içerisine girebildiği EDX analizleri ile belirlendi.

23. Al katkılı nanoyapılarda, Al katkısının elde edilen morfoloji üzerinde etkili olduğu, Alüminyumun oluşan kenarı tırtıklı levha benzeri nanoyapıların içerisine homojen katkılandığı elemental renk haritalaması analizi ile belirlendi.

24. Al miktarı ile sıvı temas açısının düştüğü ve filmlerin hidrofilik özelliklerinin arttığı sonucuna ulaşıldı.

25. Al katkılı ZnO filmlerde N_D değerlerinin katkısız ve Mn-katkılı ZnO filmlere oranla daha yüksek olduğu, Flatbant potansiyellerinin (E_{fb}) de yine daha negatif değerlere kaydığı belirlendi.

26. Elde edilen Al katkılı ZnO filmlerin bant aralıklarının (E_g) 2.60 eV' a kadar düştüğü belirlendi. Düşük bant aralıklarının, Al-katkılı ZnO filmlere, Mn-katkılı ve katkısız filmlere oranla Gün ışığının görünür bölgede daha düşük dalga boylarına duyarlı hale gelmesinde avantaj sağladığı sonucuna ulaşıldı.

27. Fotokatalitik çalışmalarda, Al-katkılı ZnO filmler için elde edilen akım değerlerinin, hem katkısız ZnO nanolevha filmlere oranla hem de Mn-katkılı ZnO filmlere oranla çok daha yüksek olduğu belirlendi. Nanolevha morfolojiye sahip katkısız ZnO filmi için elde edilen akım değerleri ile yapıya Al^{3+} iyonları katkılanmasıyla elde edilen akım değerleri kıyaslandığında, Al-katkılı ZnO filmlerin katalitik etkinliklerinde nerdeyse 3 katı kadar artış elde edildiği belirlendi. Ayrıca, elde edilen akım değerlerinin ZnO filmi içinde Al^{3+} miktarı arttıkça arttığı sonucuna ulaşıldı.

Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda;

- ZnO fotoanotların fotokatalitik özelliklerinden daha iyi yararlanabilmek için, optik özelliklerinde katkılama ile değişiklik yapılması ve görünür dalga boylarına daha fazla tepki vermelerinin sağlanması (bant aralığı mühendisliği), fotoelektrokatalizin verimliliğini artırmada oldukça önemli olduğu,

- Yarıiletken malzemenin kristal yapısı içerisine çeşitli iyonlar ile katkılama yapılması, yarıiletkenin kullanım amacına yönelik istenilen özelliklerinin

(morfolojik, kristalografik, optik, elektronik ve yüzey özellikleri, bant yapısı) geliştirilmesinde ve iyileştirilmesinde etkili bir yöntem olduğu,

- Genel olarak, fotokatalitik çalışmalarda fotokatalizörlerin performansı sadece tek bir parametreye bağlı olmayıp, morfolojik özellikler (kısa difüzyon yolu uzunluğu, vb.), yüzey özellikleri (geniş polar yüzey, hidrofiliklik), kristalografik yönelimler (D, $T_{C(hkl)}$), optik (E_g) ve elektronik özelliklerin (N_D, E_{fb}, w) bir bütün olarak değerlendirilmesi ve geliştirilmeye çalışılması gerketiği söylenebilir.

KAYNAKLAR

Abdullahi, S.S., Köseoğlu Y., Güner S., Kazan S., Kocaman B., Ndikilar, C.E., 2015. Synthesis and characterization of Mn and Co codoped ZnO nanoparticles. Superlattices and Microstructures, 83:342-352.

Ahmed S.A., 2017. Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples. Results in Physics, in press.

Al-Ghamdi A.A., Al-Hartomy O.A., El Okr M., Nawar A.M., El-Gazzar S., El-Tantawy F., Yakuphanoglu F., 2014. Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 131:512-517.

Antohe V.A., Mickan M., Henry F., Delamare R., Gence L., Piraux L., 2014. Self-seeded electrochemical growth of ZnO nanorods using textured glass/Al-doped ZnO substrates. Applied Surface Science, 313:607-614.

Avşar C., 2013. Electrodeposition of ZnO Thin Films: Effect of Vanadium Doping. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 2013, 86s.

Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C., 2002. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. International journal of hydrogen energy, 27(10): 991-1022.

Bard A.J., and Faulkner L.R., 2001. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2. Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, ABD, 864s.

Banerjee S., Pillai S.C., Falaras P., Oshea K.E., Byrne J.A., Dionysiou D.D., 2014. New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(15):2543-2554.

Bessegato G.G., Guaraldo T.T., Zanoni M.V.B., 2014. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes, M. Aliofkhazraei, Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science, InTech, Rijeka, Hırvatistan, s.271-319.

Bockris J.O., Reddy A.K.N., Gamboa-Aldeco, M., 2000. Modern Electrochemistry Second Edition Fundamentals of Electrodics, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, USA, 1534s.

Bott A.W. 1998. Electrochemistry of semiconductors. Current Separations 17:87-92.

Chen J., Chen J., Chen D., Zhou Y., Li W., Ren Y., Hu, L., 2014. Electrochemical deposition of Al-doped ZnO transparent conducting nanowire arrays for thin-film solar cell electrodes. Materials Letters, 117:162-164.

Chen Q.P., Xue M.Z., Sheng Q.R., Liu Y.G., Ma Z.F., 2006. Electrochemical Growth of Nanopillar Zinc Oxide Films by Applying a Low Concentration of Zinc Nitrate Precursor. Electrochemical and solid-state letters, 9(3): 58-61.

Cullity B.D.,1978. Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addision-Wesley Publishing Company Inc., USA.

Fu H., Xu T., Zhu S., Zhu Y., 2008. Photocorrosion inhibition and enhancement of photocatalytic activity for ZnO via hybridization with C60. Environmental Science & Technology, 42(21):8064-8069.

Gallegos M.V., Peluso M.A., Thomas H., Damonte L.C., Sambeth J.E., 2016. Structural and optical properties of ZnO and manganese-doped ZnO. Journal of Alloys and Compounds, 689:416-424.

Gelderman K., Lee L., Donne S.W., 2007. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. J. Chem. Educ, 84(4):685-688.

Goktas A., Aslan F., Tumbul A., Gunduz, S.H., 2017. Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO: TM (TM=Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: A comparative study. Ceramics International, 43(1):704-713.

Grätzel, M., 2001. Photoelectrochemical cells, Nature, 414(6861):338-344.

Hahn, Y.B. 2011. Zinc oxide nanostructures and their applications. Korean Journal of Chemical Engineering, 28(9):1797-1813.

He W., Wu H., Wamer W.G., Kim H.K., Zheng J., Jia H., Zheng Z., Yin, J.J., 2014. Unraveling the enhanced photocatalytic activity and phototoxicity of ZnO/metal hybrid nanostructures from generation of reactive oxygen species and charge carriers. ACS Applied Materials & Interfaces, 6(17):15527-15535.

Henni A., Merrouche A., Telli L., Karar A., 2016. Studies on the structural, morphological, optical and electrical properties of Al-doped ZnO nanorods prepared by electrochemical deposition. Journal of Electroanalytical Chemistry, 763:149-154.

Jafari T., Moharreri E., Amin A.S., Miao R., Song W., Suib S.L., 2016. Photocatalytic Water Splitting-The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. Molecules, 21(7): 900-928.

Jiao S., Zhang K., Bai S., Li H., Gao S., Li H., Wang J., Yu Q., Guo F. Zhao, L. 2013. Controlled morphology evolution of ZnO nanostructures in the electrochemical deposition: From the point of view of chloride ions. Electrochimica Acta, 111:64-70.

Kamat P.V., 2006. Harvesting photons with carbon nanotubes. Nano Today, 1(4): 20-27.

Khajavi M.R., Blackwood D.J., Cabanero G., Tena-Zaera R., 2012. New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions. Electrochimica Acta, 69: 181-189.

Kıcır N., Tüken T., Erken O., Gumus C., Ufuktepe, Y., 2016. Nanostructured ZnO films in forms of rod, plate and flower: Electrodeposition mechanisms and characterization, Applied Surface Science, 377:191-199.

Kıcır N., 2012. Çinko Oksit Yardımıyla Fotoaktif Malzeme Geliştirilmesi ve Foto-korozyon. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 122s.

Kıcır N., Ozkendir O.M, Farha A.H., Kırmızıgül F., Tuken T., Gumus C., Çabuk S., Erbil M., Ufuktepe Y., 2015. Physical and electronic properties of electrodeposited ZnO thin films: dependence on thickness. Indian Journal of Physics, 89(10):1013-1023.

Kislov N., Lahiri J., Verma H., Goswami D.Y., Stefanakos E., Batzill M., 2009. Photocatalytic degradation of methyl orange over single crystalline ZnO: orientation dependence of photoactivity and photostability of ZnO. Langmuir 25:3310-3315.

Klauson D., Gromyko I., Dedova T., Pronina N., Krichevskaya M., Budarnaja O., Acik I.O., Volobujeva O., Sildos I., Utt K., 2015. Study on photocatalytic activity of ZnO nanoneedles, nanorods, pyramids and hierarchical structures obtained by spray pyrolysis method. Materials Science in Semiconductor Processing, 31:315-324.

Klingshirn, C., 2007. ZnO: From basics towards applications. Physica Status Solidi (b), 244(9):3027-3073.

Ko Y.H., Kim M.S., Yu J.S., 2012. Controllable electrochemical synthesis of ZnO nanorod arrays on flexible ITO/PET substrate and their structural and optical properties. Applied Surface Science, 259:99-104.

Li B.J., Huang L.J., Zhou M., Ren N.F., 2013. Morphology and wettability of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal method on various buffer layers. Applied Surface Science, 286:391-396.

Li C., Sun Z., Xue Y., Yao G., Zheng S., 2016. A facile synthesis of g-C_3N_4/TiO_2 hybrid photocatalysts by sol-gel method and its enhanced photodegradation towards methylene blue under visible light. Advanced Powder Technology, 27(2):330-337.

Lianos, P., 2011. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: the concept of the photofuelcell: a review of a re-emerging research field. Journal of Hazardous Materials, 185(2):575-590.

Liu J., Lu Y., Cui X., Jin G., Zhai Z., 2016. Effect of depletion layer width on electrical properties of semiconductive thin film gas sensor: a numerical study based on the gradient-distributed oxygen vacancy model. Applied Physics A, 122(3):1-7.

Liu M., Lyons J.L., Yan D., Hybertsen M.S., 2016. Semiconductor-Based Photoelectrochemical Water Splitting at the Limit of Very Wide Depletion Region. Advanced Functional Materials, 26(2):219-225.

Li Y., Qian, F., Xiang, J., Lieber, C.M., 2006. Nanowire electronic and optoelectronic devices. Materials today, 9(10): 18-27.

Lianos P. 2011. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the photofuelcell: A review of a re-emerging research field. Journal of Hazardous Materials, 185(2): 575-590.

Mclaren A., Valdes-Solis T., Li G., Tsang S.C., 2009. Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. J. Am. Chem. Soc. 131:12540-12541.

Memming R., 2015. Semiconductor Electrochemistry, 2. Edition Wiley-VCH Verlag GmbHWeinheim, Germany, 470s.

Miller E.L., De Angelis A., Mallory S., 2012. Multijunction Approaches to Photoelectrochemical Water Splitting, (R. Van de Krol, M. Gratzel, Editors), Photoelectrochemical Hydrogen Production, Springer, New York, ABD, s.205-273.

Mills A., and Le-Hunte S., 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108:1-35.

Mills A. and Lee S.K., 2003. Platinum group metals and their oxides in semiconductor photosensitisation. Platinum metals review, 47(1): 2-12.

Ni M., Leung M.K., Leung D.Y., Sumathy K., 2007. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11(3):401-425.

Özgür H., Gemici Z., Bayındır M., 2017. Akıllı Nanoyüzeyler. Bilim ve Teknik Dergisi, Nisan Sayısı, s. 52-56.

Pawar R.C., Kim H., Lee, C.S., 2014. Defect-controlled growth of ZnO nanostructures using its different zinc precursors and their application for effective photodegradation. Current Applied Physics, 14(4):621-629.

Pandiyarasan V., Suhasini S., Archana J., Navaneethan M., Abhijit M., Hayakawa Y., Ikeda H., 2017. Fabrication of hierarchical ZnO nanostructures on cotton fabric for wearable device applications. Applied Surface Science, accepted manuscript.

Peulon S., Lincot D., 1998. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. Journal of the Electrochemical Society, 145(3): 864-874.

Phuruangrata A., Thongtem T., Thongtem S., 2014. Controlling morphologies and growth mechanism of hexagonal prisms with planar and pyramid tips of ZnO microflowers by microwave radiation. Ceramics International, 40(7): 9069-9076.

Ping C., Yue B., Zhi Q., 2016. Structural and Photoluminescence Properties of Mn-doped ZnO Nanocolumns Grown by Cathodic Electrodeposition. Rare Metal Materials and Engineering, 45(2):326-328.

Powder Diffraction File JCPDS Card No: 00-036-1451, International Center for Diffraction Data.

Pradhan D., Leung K.T. 2008a. Controlled growth of two-dimensional and one-dimensional ZnO nanostructures on indium tin oxide coated glass by direct electrodeposition. Langmuir, 24(17): 9707-9716.

Pradhan D., Leung K.T. 2008b. Vertical growth of two-dimensional zinc oxide nanostructures on ITO-coated glass: Effects of deposition temperature and deposition time. The Journal of Physical Chemistry C, 112(5):1357-1364.

Pruna A., Pullini D., Busquets D., 2015. Effect of AZO film as seeding substrate on the electrodeposition and properties of Al-doped ZnO nanorod arrays. Ceramics International, 41(10):14492-14500.

Qiu J., Guo M., Wang X., 2011. Electrodeposition of hierarchical ZnO nanorod-nanosheet structures and their applications in dye-sensitized solar cells. ACS applied materials & interfaces, 3(7):2358-2367.

Rajeshwar K., 2006. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry, (S. Licht, Editor) Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry v. 6, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, s.1-51.

Rokade A., Rondiya S., Sharma V., Prasad M., Pathan H., Jadkar, S. 2016. Electrochemical synthesis of 1D ZnO nanoarchitectures and their role in efficient photoelectrochemical splitting of water. Journal of Solid State Electrochemistry, 1-10.

Rousset J., Saucedo E., Lincot D., 2009. Extrinsic doping of electrodeposited zinc oxide films by chlorine for transparent conductive oxide applications. Chemistry of Materials, 21(3):534-540.

Sandeep K.M., Bhat S., Dharmaprakash S.M., 2016. Structural defects and photoluminescence studies of sol-gel prepared ZnO and Al-doped ZnO films. Applied Physics A, 122(11):975-984.

Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 77:65-82.

Sapkal R.T., Shinde S.S., Waghmode T.R., Govindwar S.P., Rajpure K.Y., Bhosale, C.H., 2012. Photo-corrosion inhibition and photoactivity enhancement with tailored zinc oxide thin films. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 110:15-21.

Saravanan R., Shankar H., Prakash T., Narayanan V., Stephen A., 2011. ZnO/CdO composite nanorods for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light. Materials Chemistry and Physics, 125(1).277-280.

Schmickler W., and Santos E., 2010. The semiconductor-electrolyte interface, (Schmickler W., and Santos E., Editors), Interfacial Electrochemistry, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, s.115-129.

Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll, J.L., 2007. ZnO-nanostructures, defects, and devices, Materials today, 10(5): 40-48.

Sheng Y., Jiang Y., Lan X., Wang C., Li S., Liu X., Zhong H. 2011. Mechanism and growth of flexible ZnO nanostructure arrays in a facile controlled way. Journal of Nanomaterials. 11:1-13.

Simimol A., Chowdhury P., Ghosh S.K., Barshilia H.C., 2013. Optimization of parameters for the growth of defect free ZnO nanorod arrays with intense UV emission capacity by electrochemcial route. Electrochimica Acta 90:514-523.

Singh S., Deol R.S., Singla M.L., Jain D.V.S., 2014. Light harvesting efficiency of hybrid nano-composite for photovoltaic application. Solar Energy Materials and Solar Cells, 128:231-239.

Shrisha B.V., Bhat S., Kushavah D., Naik K.G., 2016. Hydrothermal growth and characterization of Al-doped ZnO nanorods. Materials Today: Proceedings, 3(6):1693-1701.

Skompska M., Zarebska K. 2014. Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates-a review. Electrochimica Acta, 127:467-488.

Soltani N., Saion E., Yunus W.M.M., Navasery M., Bahmanrokh G., Erfani M., Reza Zare m., Gharibshahi E., 2013. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light using PVP-capped ZnS and CdS nanoparticles. Solar Energy, 97:147-154.

Sun S., Jiao S., Zhang K., Wang D., Gao S., Li H., Wang J., Yu Q., Guo F., Zhao, L 2012. Nucleation effect and growth mechanism of ZnO nanostructures by electrodeposition from aqueous zinc nitrate baths. Journal of Crystal Growth, 359: 15-19.

Tena-Zaera R., Elias J., Wang G., Levy-Clement C., 2007. Role of chloride ions on electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays from O_2 reduction. The Journal of Physical Chemistry C, 111(45):16706-16711.

Tena-Zaera R., Elias J., Levy-Clement C., Mora-Sero I., Luo Y., Bisquert J. 2008. Electrodeposition and impedance spectroscopy characterization of ZnO nanowire arrays. Physica Status Solidi (a), 205(10): 2345-2350.

Van de Krol R., 2012. Principles of Photoelectrochemical Cells, (R. Van de Krol, M. Gratzel, Editors), Photoelectrochemical Hydrogen Production, Springer, New York, ABD, s.13-69.

Venkatesha T.G., Nayaka Y.A., Viswanatha R., Vidyasagar C.C., Chethana B.K., 2012. Electrochemical synthesis and photocatalytic behavior of flower shaped ZnO microstructures. Powder Technology 225:232-238.

Vu T.T., del Rio L., Valdes-Solis T., Marban, G., 2013. Stainless steel wire mesh-supported ZnO for the catalytic photodegradation of methylene blue under ultraviolet irradiation. Journal of Hazardous Materials, 246:126-134.

Warren B.E., 1969. X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA., USA.

Wang Y., Ma X., Li H., Liu B., Li H., Yin S., Sato T., 2016. Recent Advances in Visible-Light Driven Photocatalysis, L.E. Norena, Wang J.-An, Advanced Catalytic Materials - Photocatalysis and Other Current Trends, InTech, Rijeka, Hırvatistan, s.337-357.

Wang Z.L., 2004a. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(25): 829-858.

Wang Z.L., 2004b. Nanostructures of zinc oxide. Materials today, 7(6): 26-33.

Wenzel R.N., 1949. Surface roughness and contact angle. J. Phys. Chem. 53:1466-1467.

Xiea J., Wang H., Duan M., Zhang L., 2011. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method, Appl. Surf. Sci. 257:6358-6363.

Xue B., Liang Y., Donglai L., Eryong N., Congli S., Huanhuan F., Jingjing Xu., Yong J., Zhifeng Y., Xiaosong S., 2011. Electrodeposition from ZnO nano-rods to nano-sheets with only zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence. Applied Surface Science, 257(24), 10317-10321.

Xu F., Lu Y., Xie Y., Liu Y. 2009. Controllable morphology evolution of electrodeposited ZnO nano/micro-scale structures in aqueous solution. Materials & Design, 30(5):1704-1711.

Xu L., Guo Y., Liao Q., Zhang J., Xu D. 2005. Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition. The Journal of Physical Chemistry B, 109(28):13519-13522.

Xu S., Wang Z.L., 2011. One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. Nano Research, 4(11):1013-1098.

Yang Z., 2009. Doping in Zinc Oxide Thin Films. Doktora Tezi, Kaliforniya Riverside Üniversitesi, Riverside, Kaliforniya, ABD, 149s.

Yu L., Chen W., Li D., Wang J., Shao Y., He M., He M., Wang P., Zheng, X., 2015. Inhibition of photocorrosion and photoactivity enhancement for ZnO via specific hollow ZnO core/ZnS shell structure. Applied Catalysis B: Environmental, 164:453-461.

Yu J., Yu X., 2008. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres. Environmental Science & Technology, 42(13):4902-4907.

Zarebska K., Kwiatkowski M., Gniadek M., Skompska M., 2013. Electrodeposition of Zn $(OH)_2$, ZnO thin films and nanosheet-like Zn seed layers and influence of their morphology on the growth of ZnO nanorods. Electrochimica Acta, 98: 255-262.

Zhang C., Zhang H., Zhang K., Li X., Leng Q., Hu C., 2014. Photocatalytic activity of ZnWO4: Band structure, morphology and surface modification. ACS Applied Materials & Interfaces, 6(16):14423-14432.

Zhang M., Xu K., Jiang X., Yang L., He G., Song X., Sun Z., Lv J., 2014. Effect of methanol ratio in mixed solvents on optical properties and wettability of ZnO films by cathodic electrodeposition. Journal of Alloys and Compounds, 615:327-332.

Zi M., Zhu M., Chen L., Wei H., Yang X., Cao B., 2014. ZnO photoanodes with different morphologies grown by electrochemical deposition and their dye-sensitized solar cell properties. Ceramics International, 40(6):7965-7970.

Zisman W.A., 1964. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solidconstitution, Adv. Chem. Ser. 43:1-51.

Zou C.W., Shao L.X., Guo L.P., Fu D.J., Kang T.W., 2011. Ferromagnetism and ferroelectric properties of (Mn, Li) co-doped ZnO nanorods arrays deposited by electrodeposition. Journal of Crystal Growth, 331(1):44-48.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Adana' nın Ceyhan ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Remzi Oğuz Arık İlköğretim Okulu, orta öğrenimini Yaltır Kardeşler Orta Okulu, lise öğrenimini Halil Çiftçi Anadolu Lisesi' nde tamamladı. 2005 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2009 yılında "Bölüm üçüncülüğü" derecesiyle mezun oldu. Aynı yıl yüksek lisans öğrenimine başladı ve yüksek lisans çalışmaları sırasında 1.5 yıl süreyle Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı' na bağlı San-Tez projesinde araştırmacı olarak görev aldı. 2012 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladı ve hemen ardından aynı bölümde doktora öğrenimine başladı. Lisansüstü eğitimi süresince şuana kadar yapmış olduğu çalışmalardan uluslararası SCI, SCI Expanded, SSCI, AHCI İndekslerine giren dergilerde yayınlanan toplamda 7 adet makalesi bulunmaktadır. Ayrıca, yurt içi ve yurt dışı çeşitli uluslararası kongrelere, sözlü ve poster bildirileri ile katılmıştır. Halen aynı bölümde Doktora Tez Çalışması dışında "Korozyon İnhibitörleri", "Yarıiletken Seramik Malzemeler", "Fotokatalitik Aktivite", "Fotokorozyon" vb. konularda bilimsel çalışmalarına devam etmektedir.