T.C
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZnO, Co KATKILI ZnO ve ZnO/Co KATKILI ZnO NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLERDE FOTOKATALİTİK ETKİ

Sait MODANLI

FİZİK ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2020

Doç. Dr Abdullah GÖKTAŞ danışmanlığında, Sait MODANLI'nın hazırladığı **"ZnO, Co Katkılı ZnO ve ZnO/Co katkılı ZnO Nanokompozit İnce Filmlerde Fotokatalitik Etki"** konulu bu çalışma 11/09/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Doç. Dr. Abdullah GÖKTAŞ .....

Üye: Prof. Dr. Erol EROĞLU .....

Üye: Doç. Dr. Ferhat ASLAN .....

Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir. Proje No:(20039)

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.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET……..… i
ABSTRACT…… ii
TEŞEKKÜR…… iii
ŞEKİLLER DİZİNİ……..… iv
ÇİZELGELER DİZİNİ…….... v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ…….. vi
1.GİRİŞ…….. 1
1.1.Fotokatalitik Etkinin Tarihçesi……... 1
1.2. Fotokatalitik Etki Nedir…… 2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR…….. 3
2.1. Yarı İletkenler…… 3
2.1.1 Yarı iletkenlerin başlıca özellikleri…… 4
2.1.2. N ve P tipi yarı iletkenler…….. 4
2.1.3. N tipi yarı iletkenin oluşması……..... 4
2.1.4. P tipi yarı iletkenin oluşması…… 5
2.2. İnce Film Teknolojisi…… 6
2.3. Fotokataliz…… 6
2.3.1. Bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar…….. 8
2.3.2. Katalizörlerin uygulama alanları…….. 9
2.3.3. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler…… 11
2.3.3.1. Yüzey alanının ve tanecik büyüklüğünün etkisi…….. 11
2.3.3.2 Metal iyonu ilave edilmesi…… 11
2.3.3.3. Kirlilik derişiminin etkisi…… 12
2.3.3.4. Fotokatalizör miktarının etkisi……..... 13
2.3.3.5. Işık şiddetinin etkisi…… 13
2.3.3.6. Su moleküllerinin etkisi……..... 14
2.3.4. ZnO Parçacıklarının Fotokatalitik Etkisi…… 14
3. MATERYAL ve YÖNTEM……... 16
3.1. Zno Ve Co Katkılı Zno Film Numunelerinin Hazırlığı…… 16
3.1.1. Numune kapları ve camların temizliği…….. 16
3.1.2. Çözelti hazırlığı…… 16
3.1.2.1. ZnO çözelti hazırlama…… 16
3.1.2.2. % 5 Co katkılı ZnO çözelti hazırlama…… 16
3.2. Film Kaplamaları……... 17
3.2.1. ZnO film kaplamaları…… 18
3.2.2. %5 Co katkılı ZnO film kaplamaları…… 18
3.2.3. 3.2.3. ZnO/%5 Co katkılı ZnO film kaplamaları…… 19
3.3. İnce filmlerin XRD, EDX, SEM, elektriksel ve optiksel, ölçümleri…… 19
3.3.1. X-ışınları kırınımı analizi (XRD) ölçümleri…… 19
3.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri……... 20
3.3.3. İnce filmlerin elektrik ve optik özelliklerinin ölçümü…….. 20
3.4. Fotokatalitik Etki Ölçümü…… 21
3.4.1. Çözelti hazırlanışı……..... 21
3.4.2. Fotokatalitik etki ölçümleri……..... 22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…….. 23
4.1. İnce Filmlerin Elektrik, Optik, XRD, EDX Sonuçları ve SEM Görüntüleri…… 23
4.1.1. ZnO ve %5 Co katkılı ZnO filmlerin optik özellikleri…… 23
4.1.2. ZnO 'nun elektriksel özellikleri…… 25
4.2. İnce Filmlerin Sem Görüntüleri……..... 26
4.3. İnce Filmlerin XRD sonuçları……... 27
4.4. İnce Filmlerin EDX Sonuçları……..... 29
4.5. İnce filmlerin fotokatalitik etkisi……..... 30
4.5.1 ZnO, %5 Co katkılı ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit ince filmlerin fotokatalitik etkisi …….....…… 30
4.6. Fotokatalitik verim ölçümü……..…… 31

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER…….. 33
KAYNAKLAR…….……... 34
ÖZGEÇMİŞ……. 37

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZnO, Co KATKILI ZnO ve ZnO/Co KATKILI ZnO NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLERDE FOTOKATALİTİK ETKİ

Sait MODANLI

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Abdullah GÖKTAŞ
Yıl:2020, Sayfa:37

Fotokataliz, ışık ile bazı maddelerin reaksiyonları sonucu oluşan olgudur. Tıpkı fotosentez olayı gibidir. Fotokatalizör, ışık ile etkileştiği süre boyunca aktiftir. Bilinen en verimli ve ucuz fotokatalizörlerden biri çinko oksit (ZnO)' tir. ZnO ile ışık reaksiyona girdiğinde kimyasal veya biyolojik olarak aktif değildir. ZnO ile ışığın reaksiyonunda ZnO 'tin bozunmaması onun sürekli ortamda kalarak temizleme prosesini gerçekleştirmesine olanak sağlar. Bu çalışmada ZnO filmler, %5 Co katkılı ZnO filmler ve ZnO/ZnO:Co nanocompozit ince filmler sol-gel yöntemi ile cam alttaş üzerinde 600 ^{o}C'de üretildi. İnce filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri, x-ışını kırınımı (XRD) analizi, enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) içeren alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM\SEM), Hall ve ultraviole-görunür (Uv-Vis) fotospektroskopisi ölçüm cihazları ile incelendi. Ayrıca ince filmlerin fotokatalitik etkileri incelendi. SEM görüntülerinde filmlerin homojen, yoğun ve kalınlıklarının 1000-1500 nm arasında değiştiği gözlemlendi. XRD spektrum sonuçları, filmlerin tek fazlı ve hekzagonal yapıya sahip olduklarını gösterdi. Elektriksel ölçümlerde filmlerin n tipi yarıiletkenliğe sahip olduğu tespit edildi. Uv-Vis spektrometresinde yapılan fotokatalitik etki ölçümlerine göre ZnO ince filmlerin fotokatalitik verimi % 80.08, %5 Co katkılı ZnO filmlerin % 67.51 ve ZnO/ZnO:Co nanocompozit filmlerin verimi ise % 60.37 olarak ölçülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Fotokatalitik etki, Sol-jel, Co katkılı ZnO, İnce film, Fotokatalizör

ABSTRACT

MSc Thesis

PHOTOCATALYTIC EFFECT ON ZnO, Co ADDITIVE ZnO and ZnO / Co ADDED ZnO NANOCOMPOSITE THIN FILMS

Sait MODANLI

Harran University
Graduate school of Natural And Applied sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abdullah GÖKTAŞ
Year:2020, Page:37

Photocatalysis is the result of the reaction of light and some substances. It is just like photosynthesis. Photocatalysis is active during the time it interacts with light. One of the most efficient and inexpensive photocatalysts known is zinc oxide (ZnO). When light reacts with the ZnO, it is not chemically or biologically active. The ZnO does not degrade in the reaction of ZnO and light enables it to perform the cleaning process by staying in the environment continuously. In this study ZnO films, 5 % Co doped ZnO films, and ZnO/ZnO:Co nanocomposite thin films were produced on glass substrate by sol-gel method at annealing temperature of 600 ^{o}C. The structural, electrical and optical properties of the films were examined with x-ray diffraction (XRD) analysis, field effective scanning electron microscope (FESEM\SEM) including energy dispersive x-ray spectrometry (EDX), Hall and ultraviole-visible (Uv-Vis) spectrophotometer measurement devices. In addition, photocatalytic effects of thin films were investigated. It was observed from the SEM images that the film surfaces had dense, homogeneous and the film thicknesses were changed around 1000-1500 nm. The XRD results showed that the films have a single phase and hexagonal structure. It was determined that the films have n-type semiconductor by electrical measurements. According to the photocatalytic effect measurements made in the Uv-spectrometer, the photocatalytic efficiencies were 80.08, 67. 51, and 60.37 % for the ZnO, 5 % Co doped ZnO and ZnO/ZnO:Co nanocomposite thin films, respectively.

KEY WORDS: Photocatalytic effect, Sol-gel, Co doped ZnO, Thin film, Photocatalyst

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleşmesinde bana her anlamda destek veren danışman hocam Doç. Dr. Abdullah GÖKTAŞ' a ilgi ve alakaları için teşekkür ederim.

Deneysel ölçümlerde bana destek veren Dr. Ahmet TUMBUL, Deniz ÖĞÜTLÜ ve Levent BEYAZSAKAL' a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen Matematik bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Mahmut MODANLI' ya, iş hayatımda eğitimim için kolaylık gösteren 15 Temmuz İlkokulu müdürü Selami BÜLBÜL ve Müdür yardımcısı Fehmi ASİLTÜRK hocalarıma, yabancı dil desteklerinden dolayı Şair Nabi A.İ.H. Lisesi İngilizce öğretmeni Beyza ÇAKIR hocama teşekkür ederim.

Desteklerinden dolayı Kimya bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ahmet KILIÇ hocama teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Elektrokimyasal fotosel şematik diyagramı……..…….. 1
Şekil 2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbon atomunun enerji bant diyagramı ……..…. 3
Şekil 2.2. N Tipi yarıiletken oluşumu……..……..…… 5
Şekil 2.3. P Tipi yarıiletken oluşumu……..……..…. 5
Şekil 2.4. Fotokatalitik arıtmanın şematik gösterimi……..…... 7
Şekil 2.5. Yarı iletken yüzeyinde elektron uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar……..……...……..… 8
Şekil 2.6. ZnO nano yapıların tipik morfolojik oluşum halleri ……..……..…… 15
Şekil 3.1. Dip coater cihazı……..……..……. 17
Şekil 3.2. Protherm marka tavlama fırını……..…….…... 18
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)……..…….…... 20
Şekil 3.4. Perkin-Elmer Lambada 25 uv spektrometre…….…….... 21
Şekil 3.5. a) Fotokatalitik etki ölçümü örnek düzeneği b) Fotokatalitik etki ölçümü düzeneği……..…... 22
Şekil 3.6. pH metre……..…… 22
Şekil 4.1. ZnO, Co katkılı ZnO ve ZnO/Co katkılı ZnO nanokompozit ince filmlerin geçirgenlik eğrisi……..…….…… 24
Şekil 4.2. ZnO, Co katkılı ZnO ve ZnO/Co katkılı ZnO nanokompozit İnce filmlerin soğurma eğrisi……..……..……..... 24
Şekil 4.3. ZnO ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları……..….. 25
Şekil 4.4. %5 Co katkılı ZnO ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları…….……..….. 25
Şekil 4.5. ZnO/ZnO:Co nanokompozit ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları……..... 26
Şekil 4.6. ZnO filmlerin sem görüntüleri…….……..... 26
Şekil 4.7. %5 Co katkılı filmlerin Sem görüntüleri……..… 27
Şekil 4.8. ZnO/ZnO:Co nanokompozit ince filmlerin SEM görüntüleri……..... 27
Şekil 4.9. Sol-Jel daldırma metodu ile 600℃‘de cam üstüne hazırlanan %5 Co katkılı ZnO, ZnO ve ZnO/ZnO:Co nanokompozit ince filmlerin XRD spektrumu...……..... 28
Şekil 4.10. ZnO ve %5 Co katkılı ince filmlerin EDX sonuçları……..… 29
Şekil 4.11. ZnO filmlerin fotokatalik etki değişim eğrisi…..…….…..…. 30
Şekil 4.12. %5 Co katkılı Zno filmlerin fotokatalitik etki değişim eğrisi……..…….….. 31
Şekil 4.13. ZnO/ZnO:Co nanokompozit ince filmlerin fotokatalitik etki değişim eğrisi…..... 31
Şekil 4.14. ZnO, %5 Co katkılı ZnO ve ZnO/ZnO:Co nanokompozit ince filmlerin fotokatalitik verimi……..……..……..... 32

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1 Katalizörlerin özelliklerine göre uygulama alanları 10
Çizelge 4.1. 600℃‘ de cam üstüne hazırlanan %5 Co katkılı ZnO, ZnO ve ZnO/ZnO:Co nanokompozit filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri ……..... 28
Çizelge 4.2. ZnO ve %5 Co katkılı ince filmlerin EDX analizi sonuçları..... 29

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

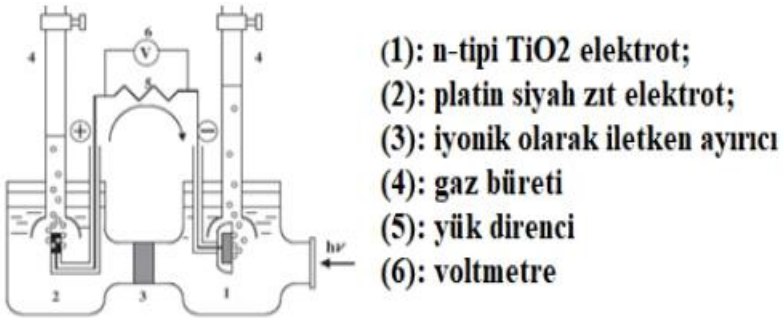
Ar	Argon
Co	Kobalt
e−	Elektron
eV	Elektron volt
FWHM	Pik şiddetinin maksimum yarı yükseklik genişliği
Ga	Galyum
İB	İletim bandı
MB	Metylen blu
Si	Silisyum
TF	İnce film
TiO2	Titanyum dioksit
TiO2	Titanyum dioksit
UV	Ultra-viyole
UVA	315-400 nm Dalga Boyu Aralığındaki Işıma
UVC	100-280 nm Dalga Boyu Aralığındaki Işıma
VB	Valans bandı
ZnO	Çinko Oksit
ZnS	Çinko Sülfür
ZrO2	Zirkonyum dioksit
λ	Dalga boyu
ρ	Elektriksel özdirenç
ħ	Plank sabiti
μ	Mobilite

,

1.GİRİŞ

1.1.Fotokatalitik Etkinin Tarihçesi

Titanyumdioksit (TiO_2) ve çinkooksit (ZnO) bilinen en verimli ve maliyeti düşük Fotokataliz olarak bilinir. Titanyumdioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO)'in birer yarıiletken olmaları fotokatalik özellik göstermeleri için bir özelliktir. Eski çağlardan beri çinko oksit tozlarının zararsız olduklarını, ve kimyasal olarak ise kararlı oldukları bilinmektedir. Günümüzde özellikle verimli ve düşük maliyetli oldukları için kullanılmaktadır. Fotoaktivite üzerine yapılan çalışmalar 20. Yüzyılın ilk çeyreğinin başlarında yoğunluk kazanmıştır. Örneğin, Mashio ve arkadaşları (TiO_2) 'nin oksidasyon özelliği üzerine 1956'da birkaç makale yayınladı [K. Hashimoto. ve Ark 2005]. Bununla birlikte, A. Fujishima ve K. Honda, 1972'de titanyum dioksit (TiO_2)'i Uv ışını etkisinde bırakarak su (H_2O)' hidrojen (H) ve oksijen (O) olarak ayrıştırılmasının mümkün olduğunu gördü. Yapılan deneyde elektrot olarak rutil formdaki titanyumu kullandı. Ters elektrot olarakta platinden üretilen farklı bir elektrot seçti. Rutil tipi titanyayı seçmedeki asıl sebep titanyanın pozitif valans band değerine sahip olarak suyun oksitlenmesini sağlamasıdır. Bu şekilde titanyum dioksit (TiO_2)'in kızılötesi ışıkla etkileşimi sonucu, su indüklenmiş oldu. Fazla miktarda hidrojeni fotoliz ile elde etmenin maliyeti oldukça fazladır. Bu sebepten dolayı, hava ve su temizlenmesi için farklı bir bakış açısına dikkat çekildi. Ayrıca, Honda-Fujishima çalışmalarını yayınlanmasıyla bazı maddelerin fotokatalitik etkilerine dikkat çekti. Bu maddelerden biri de ZnO (Çinkooksit) tir.



Şekil 1.1. Elektrokimyasal fotosel şematik diyagramı. (Hashimoto ve ark. 2005)

Yukarıda bahsedilen gelişmeler umut verici olarak bilim insanlarının ilgi alanına girmiştir. Böylece güneş enerjisi nano boyutlu yarı iletkenlere uygulanarak bazı kimyasal ürünlere dönüştürme olanağı elde edilmiştir. Yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjisi UV ışınlama enerjisinden daha küçük olduğunda, yük ayrımı ortaya çıkar ve fotokatalizör yükseltgenme-indirgenme tepkimesine girer. Bununla beraber, yüksek fotoaktivite, kimyasal denge, zararsız yan ürünlerin elde edilmesi ve maliyetlerinin düşük olması nedeniyle çinkooksit en çok tercih edilen yarıiletken malzemelerden biridir.

1.2. Fotokatalitik Etki Nedir

Fotokataliz ışık ile bazı bazı maddelerin tepkimesi ile oluşan olaydır. Fotokataliz olayı fotosentez olayına benzemektedir. Fotokatalizör, fotosentez olayında olduğu gibi güneş ışığının etkisinde olduğu sürece aktiftir. En verimli ve en ekonomik fotokatalizörlerden bir kaçı titanium dioksit (TiO2), Çinko Sülfür (ZnS) ve Çinko Oksit (ZnO) tir. Fotokatalizör ışık ile etkileşimde olduğunda fotokatalizin kendisi kimyasal ve biyolojik olarak aktif değildir. Fotokatalizin ışık ile tepkimeye girmemesi, ortamda sürekli olarak bozunmadan temizleme olayını gerçekleştirmesine olanak sağlar. Fotokatalitik tepkime; fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye transferi, fotokatalist aracılığı ile gerçekleşir. Kısaca fotokatalistler, ışıktaki enerji aracılığı ile yüzeyinde kuvvetli oksidasyonun ortaya çıkardığı bir yarı iletkendir. Fotokatalizin temel görevi reaksiyon hızını artırmak için aktivasyon enerjisini azaltmaktır. Günümüzde yarıiletkenlerin önemlerinin artması ince film kaplamalarının kullanımının yaygınlaşmasına sebep olmuştur.

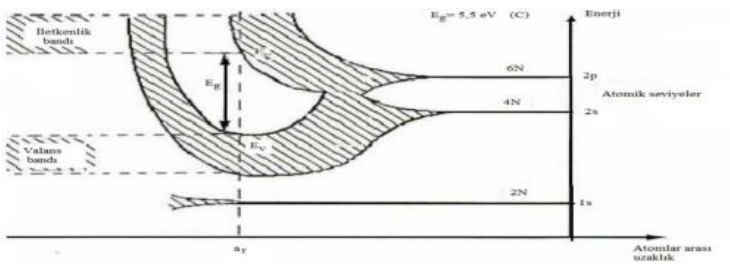
Bu çalışmada %5 Co katkılı ZnO film, ZnO filmlerin her biri 30 defa 200cm/dk hızda çözeltiye daldırılarak kaplanmıştır. Ayrıca önce %5 Co katkılı ZnO çözeltiye 15 defa 200 cm/dk hızla daldırılarak kaplandıktan sonra, üzerine 15 defa ZnO çözeltisine 15 defa 200 cm/dk hızda daldırılarak kaplanmıştır. Bu filmler 600°C' de tavlanarak SEM görüntüleri elektrik-optik özellikleri ve Fotokatalitik etkileri incelenmiştir. En iyi fotokatalitik etkinin çinkooksit (ZnO) filmde olduğu gözlemlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Yarı İletkenler

Malzemeler yalıtkan, yarı iletken ve iletken olarak elektriksel özelliklerine göre sınıflandırılır. Oda sıcaklığında yarı iletkenlerin özdirençleri $10^{-2} - 10^{9}\ \Omega$ .cm 'dir. Yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri, optiksel uyarılma, katkılandırma, ısıl işlem uygulaması gibi yöntemlerle değiştirilebilir. Yarı iletken malzemeler ile transistör, anahtar, diyot, dedektör gibi çok fazla elektronik devre elemanı üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Yarı iletkenlerde bant yapısı elektronlar atom yörüngelerine Pauli dışarılama ilkesine göre dizilirler. Örneğin 6 elektronu olan bir karbon atomu $1s^2 2s^2 2p^6$ şeklinde elektron dizilimine sahiptir. Serbest atomların dış yörüngesinde bulunan elektronlar birbiriyle etkileşmeye başlar ve bir bağlanma kuvveti oluşturarak Bir kristal yapı oluşturur. Bu yüzden enerji düzeylerinde yarılmalar ortaya çıkarak enerji bantları oluşur. Ortaya çıkan bu bantlar arasında çok küçük bir fark olduğu için bu bantların sürekli olduğu kabul edilir. N tane C atomundan meydana gelen bir grup için 2s ve 2p enerji seviyelerini atomlar arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir ise, a_r malzemedeki atomlar arası uzaklık olmak üzere şekil 1.1 'deki gibi birbiriyle etkileşen iki takım enerji düzeyi görülür. Bu bantlar elektronların bulunamayacağı bir bölgeyle ayrılır (yasak bant aralığı). "Minimum enerji prensibine göre, elektronlar ayrılan iki banttan enerji seviyesi az olan banda yerleşir. Üstteki bant iletkenlik bandı, alttaki bant ise değerlik bandı olarak adlandırılır." (Mc Kelvey 1966, Polat 2009).



Şekil 2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbon atomunun enerji bant diyagramı

2.1.1 Yarı iletkenlerin başlıca özellikleri

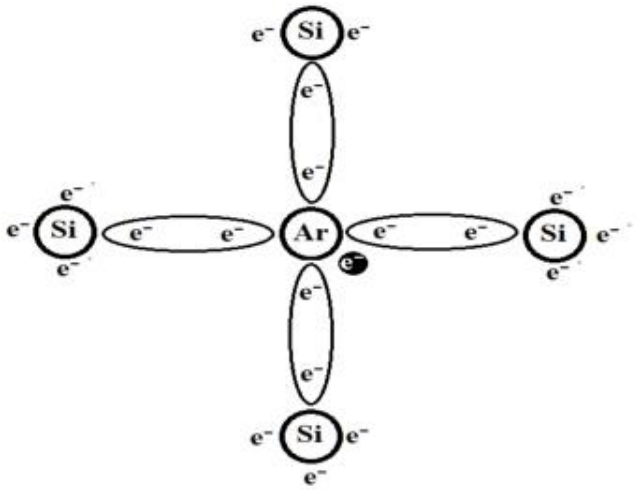
İletkenlik bakımından yarı iletkenler, yalıtkan ve iletkenler arasında bulunurlar. Normal şartlarda iletkenlik göstermezler ve yalıtkandırlar. Ancak magnetik etki, ısı ve ışık etkisine maruz kaldığında veya gerilim uygulandığında serbest hale geçen bazı valans elektronu oluşur, böylece yarı iletkenler iletken özelliği kazanır. Bu şekilde iletken olarak davranan yarı iletkenlerin iletkenlikleri geçicidir, dış etki ortadan kaldırılınca elektronlar tekrar kendi atomlarına dönerler. Kristal yapıya sahip olan yarı iletkenler. Doğada basit eleman halinde bulunduğu gibi laboratuvar ortamında bileşik eleman halinde de üretilebilirler. Atomlar kübik kafes düzeni olarak adlandırılan belirli bir düzende sıralanmıştır. Bu tür yarı iletkenlerin içlerine bazı özel maddeler eklenerek te iletkenlikleri arttırılabilmektedir. Bu yarı iletkenlere katkılı yarı iletkenler denir.

2.1.2 N ve P tipi yarı iletkenler

Silisyum ve germanyum kristallerinin atomları normal şartlarda (0 K'de) ortamda serbest elektron yoktur ve bu kristaller saf kristal yapıdadırlar. Bu kristallere çeşitli katkı maddeleri eklenerek iletkenlikleri yükseltilir. Katılan katkı maddesine göre N tipi ve P tipi olmak üzere iki çeşit yarı iletken elde edilir.

2.1.3. N tipi yarı iletkenin oluşması

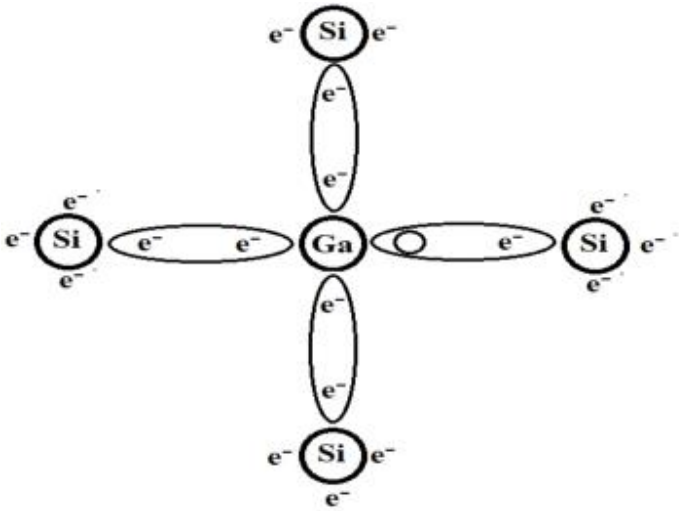
Arsenik maddesinin atomlarının valans yörüngelerinde 5 adet elektron bulunur. Silisyum ve arsenik maddeleri birleştirildiğinde, arsenik ile silisyum atomları kovalent kurarlar. Kurulan bu bağdan arsenik atomunun 1 elektronu boşta kalır. Boşta kalan elektron aşağıdaki şekil.2.2' de görülmektedir. Böylece birleşimde çok fazla elektron serbest kalmış olur. N tipi madde bir gerilim kaynağına bağlandığında üzerindeki serbest elektronlar kaynağın pozitif kutbundan çekilip negatif kutbuna itilirler ve gerilim kaynağının negatif kutbundan pozitif kutbuna doğru bir elektron akışı başlar.



Şekil 2.2. N Tipi yarıiletken oluşumu

2.1.4. P tipi yarı iletkenin oluşması

Valans yörüngesinde 3 tane elektron bulunduran galyum atomu Silisyum yarıiletkenine eklendiğinde atomların kurduğu kovalent bağlardan bir elektron eksik kalır. Bu elektron eksikliği, karışıma "Pozitif yük" özelliği kazandırır. P tipi maddeye bir güç kaynağı bağlandığında kaynağın negatif kutbundaki elektronlar p tipi maddedeki oyukları doldurarak kaynağın pozitif kutbuna doğru ilerlerler. Elektronlar pozitif kutba doğru ilerlerken oyuklarda elektronların ters yönünde hareket etmiş olurlar. Bu kaynağın pozitif kutbundan negatif kutbuna doğru bir oyuk hareketi sağlar.



Şekil 2.3. P Tipi yarıiletken oluşumu

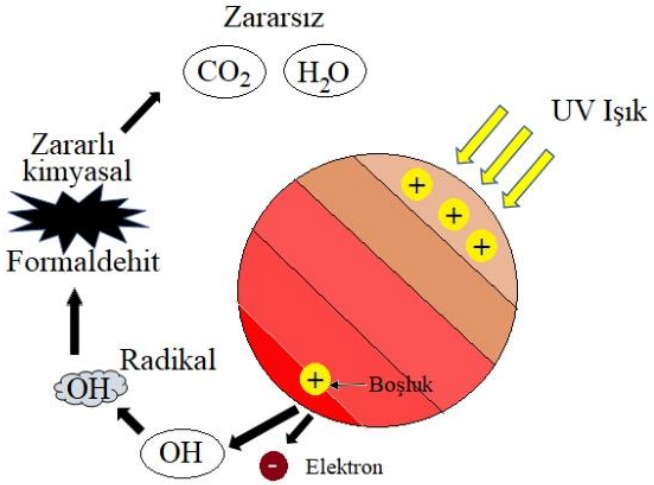
2.2. İnce Film Teknolojisi

İnce filmler; metal ve ametal gruplarından olup, erime ısısı çok yüksek (1500/2000 ^{o}C) olan maddeler üzerinde oluşturulan ve birkaç mikron ile 10-1500 (nm) inceliğe sahip kaplamalara ince film adı verilir. Bu teknoloji çok sık kullanılan bir teknolojidir. 19. Yüzyılın ortalarından günümüze kadar üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır. Son dönemlerde elektrik ve elektronikte çok geniş bir kullanım alanı haline gelmiştir. Işığın katalizör etkisi çevre kirliliğinin temizlenmesi için kullanılmaya başlanan en verimli yöntemdir. Işık ve uygun bir fotokataliz bir araya geldiğinde, kendiliğinden temizleme işlemi başlamaktadır. Güneşten gelen UV yayınımı çevremizde santimetre kareye miliwat'lık bir orana sahiptir. Gündelik hayatta kullandığımız ışıkta ise UV yayınımı binde bir oranında düşüklük göstermektedir. Düşük olan bu oranda bile UV ışınları uygun yapıda çinko sülfür ile tepkimeye girdiği anda temizleme işlemi başlamış olur. Işık ile bir araya gelen çinko sülfür (ZnS) etki ettiği organikleri parçalayarak fotokatalitik etki oluşturur. Bu durum pozitif anlamda kullanıldığında doğadaki su, hava ve çeşitli alanlar üzerinde istenmeyen organiklerin (kir, mikrop, bakteri, koku ve zararlı organik kimyasallar) ortadan kaldırılarak temizlenmesi anlamını taşımaktadır. Fotokatalizör, ışık ile etkileşime girdiğinde pasif halden çıkarak, aktif yüzeyler meydana getiren yarı iletken olarak ifade edilebilir.

2.3. Fotokataliz

Güneş ışığından gelen doğal UV ışınları ile oksijen ve nano partiküllerden meydana gelen özel bir kaplama arasında oluşan kimyasal tepkimeler sonucunda yüzeydeki organik ve inorganiklerin parçalanıp ortadan kaldırılması fotokatalitik etkileşim olarak adlandırılmaktadır. (Şekil.2.4.) Sudan organik ve inorganik kirleticilerin ortadan kaldırılmasında fotokatalitik etkinin verimli ve maliyeti düşük bir araç olduğu kanıtlanmıştır (Devipriya ve Yesodharan, 2004). yarı iletken olarak bilinen birçok metal oksidit bulunmaktadır. (TiO_2), (ZnS) ve (ZnO) Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun aktif yarı iletkenlerden bir kaçıdır. TiO_2 3.2 elektron voltluk band genişliği enerjisine sahiptir. 400 nm' den daha düşük dalga boylarında UV ışınlaması ile aktif hale getirilebilen bir yarı iletkendir. UV ışınlaması

esnasında, TiO_2 yüzeyinde kimyasal tepkimeleri başlatma kapasitesine sahip elektronlar ve holler oluşmaktadır (Yiğit, 2008).



Şekil 2.4. Fotokatalitik arıtmanın şematik gösterimi

Fotokatalizörün yüzeyinde meydana gelen olay, fotosentez olayına benzetilebilir. Bitkilerdeki klorofil bu şekilde fotokatalizör görevini üslenmektedir. Klorofil, güneşten gelen ışınları soğurarak, karbondioksit ve suyu glikoz ve oksijene dönüştürürken, fotokatalizör absorbladığı güneş ışınlarının tesiri ile yüzeyinde kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri (oksit, peroksit ve hidroksil radikalleri) meydana getirerek, zararlı organik molekülleri parçalayarak, karbon dioksit ve su gibi yararlı türlerin oluşmasını sağlar. Fotokatalizin günümüzde çok fazla kullanılan bir yöntem haline gelmesinin sebeplerinden bazıları aşağıdaki özellikleri sayesindedir.

√ Uygulanması bakımından basit bir yöntem olması,
√ Ucuz olması,
√ Çok düşük organik kirletici seviyeleri sağlayabilmesi,
√ Tepkime sonunda zararsız ürünler meydana getirmesi.

2.3.1. Bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar

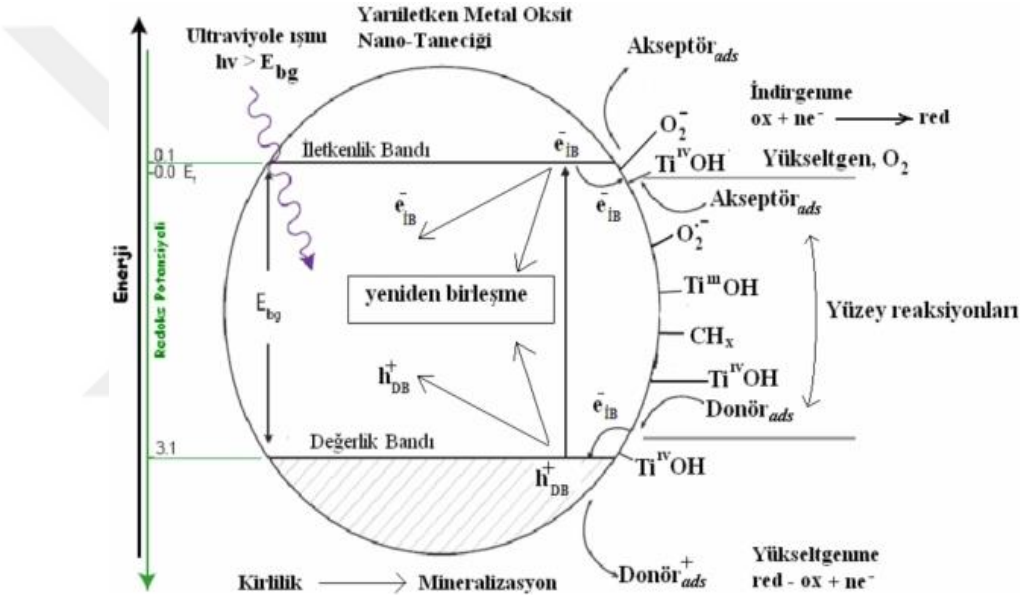
1. Fotokatalizörün foton soğrulması sonucu uyarılması,

2. Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile soğrulması,

3. Adsorpsiyon fazında yükseltgenme – indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,

4. Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin de absorbsiyonu (Hermann, 1999).

Fotokatalitik tepkime, katalizör yüzeyinde meydana gelen tepkimede, reaktantın katalizör yüzeyinde soğrulmasından başlayarak, parçalanma olayı sonuna kadar devam eden olaydır. Elektronun uyarılmasıyla meydana gelen yükseltgenme, indirgenme ve elektron boşlukları doldurmak için değerlik bandına dönmesi gibi (elektron/boşluk çiftleşmesi) tepkimeler Şekil 2.5. te gösterilmiştir.



Şekil 2.5.Yarı iletken yüzeyinde elektron uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar (Sayılkan, 2007)

İndirgenme tepkimesinde görev alması için uyarılan elektron, boşluk yükseltgenme tepkimesinde görev almış olur. Fakat redoks tepkimeleri haricinde, $e^{-İB}$ ve h^{+DB} bir araya gelerek yarı iletkenin bir kez daha temel hale geçmesine de sebep olabilir. Bu tepkime sonucunda katalizörün aktivitesi azalır. Uyarılan elektronun Fotokatalitik etkinlikte, iletkenlik bandında kalma zamanı, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da etkiler. Elektronun değerlik bandına geri dönme hızının elektron–hol çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik tepkimenin en büyük etkinliği hakkında bilgi verir.

Bir fotokatalizörün aşağıda verilen özellikler taşıması bu fotokatalizörün ideal bir fotokatalizör olduğunu gösterir.

- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay üretilebilmelidir.
- Nano boyutta kristalik bir yapıya sahip ve saf olmalıdır.
- Dış etkilerden ve kimyasal maddelerden etkilenmemelidir.
- Dalga boyu 400-700 nm arasında (Görünür ışık) veya ultraviyole (UV) ile aktif hale geçebilmelidir.
- Büyük bir fotoaktiviteye sahip olmalıdır.
- Geniş bir yüzey alanına sahip olmalıdır.
- Maliyeti düşük olmalıdır.

Farklı alanlarda kullanılmak üzere Sentezlenen birçok katalizör bu özelliklere sahiptir ve bu özelliklerde birçok katalizör üretilmektedir.

2.3.2. Katalizörlerin uygulama alanları

Katalizörler günümüzde çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Aşağıda verilen Çizelge 2.1 de katalizörün kullanıldığı alanlarda katalizörün hangi özelliğinden faydalanıldığı gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Katalizörlerin özelliklerine göre uygulama alanları (Fujishima, 2000)

Özellik	Kategori	Uygulanma
Kendi kendini temizleme	Ev ve ofisler için Malzemeler	Dış cephe seramikleri, iç mekan mobilyaları, plastik yüzeyler, alüminyumdan üretilen dış cephe kaplamaları
	İç mekan ve açık hava aydınlatmaları ve iç mekan ile alakalı sistemler	İç mekan lamba kapağı olarak yarısaydam kağıtlar, floresan lambaların kaplamaları ve otoyol tüzel lambalarının cam kapakları
	Yollar için malzemeler	Tünel duvarları, ses geçirmeyen duvarlar, trafik lambaları ve reflektörler
	Diğerleri	Çadırlar, çeşitli alanlarda kullanılan üniformalar ve araçlar için kaplama spreyi
Hava temizleme	İç mekan hava temizleyiciler	Oda havası temizleyiciler, fotokatalist teçhizatlı hava şartlandırıcılar ve fabrikalar için iç mekan hava temizleyiciler
	Dış mekan hava arındırıcıları	Otoyollar, karayolları ve yürüyüş yolları için beton, tünel duvarları,ses geçirmeyen duvarlar ve yapı duvarları
Suyun arındırılması	İçme suyu	Nehir suyu, yer altı suyu, göller ve su deposu tankları
	Diğerleri	Balık besleme tankları, drenaj suyu ve endüstriyel atık sular
Tümör karşıtı faaliyet	Kanser tedavisi	Endoskopi gibi araçlar
Kendi kendini sterilizasyon	Hastane ve üniformalar	Ameliyat odalarını kaplayan seramikler, tıbbi sondalar için silikon kauçuklar, hastane giysileri ve üniformalar
	Diğerleri	Umumi tuvaletler, banyolar ve fare yetiştirme odaları

2.3.3. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler

"Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışık şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltideki boya derişimi, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerin çoğu, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki aktif kısımların azlığı veya fazlalığı ile yakından ilişkilidir" (Konstantinou, 2004).

2.3.3.1. Yüzey alanının ve tanecik büyüklüğünün etkisi

Fotokatalitik olarak herhangi bir kirliliğin katalizör yüzeyinde parçalanarak uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan soğurmanın gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve buna bağlı olarak tanecik büyüklüğüne önemli derecede bağlı olacaktır. Bu parametre üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitenin yarı iletkenin yüzey alanından ve tanecik büyüklüğünden nasıl etkilendiği, henüz netlik kazanmamıştır. Yapılan bazı araştırmalarda fotokatalitik aktivitenin yarı iletkenin yüzey alanına bağlı olarak arttığı tespit edilirken bazı çalışmalar bu olayın tersini göstermiştir.

2.3.3.2 Metal iyonu ilave edilmesi

Fotokatalitik etkiye sahip bir yarı iletken, başka bir faza dokunduğunda; yarı iletken içerisinde tekrar bir yük dağılımı görülmektedir. Hareketli yük taşıyıcıları, yarı iletken ve temas ettiği faz arasında transfer olduğunda, yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine veya tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir. Yeterli miktarda ışın ile uyarılan elektronlar, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılırken, aktivite göstermek üzere katalizör yüzeyine doğru hareket ederler. Bunun sonucunda, e^- İB ile h^+ DB'nın bir araya gelerek çiftleşmesini engelleyerek, oldukça etkin bir katalitik aktivitenin gerçekleşmesine neden olurlar. Bu potansiyel değişimi, yüzeye ilave edilen metal iyonu (genellikle

metal tuzları) aracılığıyla önemli ölçüde değiştirilebilmektedir (Stathatos, 2000). Metal iyonunun ilave edilmesi sonucunda uygun potansiyel değişimi oluşarak, katalizör yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bir bölge meydana getirilmiş olur. İlave edilen metalin derişimi de fotokatalitik aktivitede önemli rol oynamaktadır. Bazı çalışmalarda, yüksek derişimde metal iyonunun ilave edildiği durumlarda, yarı iletken yüzeyindeki aktif bölgelerin azalması, fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olduğu tespit edilmiştir.

2.3.3.3. Kirlilik derişiminin etkisi

Fotokatalitik amaçla kullanılacak olan bir yarı iletkenin aktivitesi, ortamda bulunan kirliliğin miktarına da son derece bağlıdır. Bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi, dolayısıyla kirliliğin parçalanma hızı, yarı iletken yüzeyinde kirliliği yükseltgeyerek parçalanmasına sebep olan OH^- radikalleri ile son derece ilişkilidir. Genellikle belli bir seviyeye kadar kirlilik (örneğin boya) derişimindeki artışın, kirliliğin parçalanma hızını artırdığını, ancak derişimde belirli bir seviyeden sonra görülen artışın, kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir (Kabra, 2004). Kirliliğin başlangıç derişimi belirli bir değere kadar arttığı zaman, yükseltgen türler ile kirlilik oluşturan moleküller arasında gerçekleşen tepkimenin hızı da artmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan kirlilik kolayca yükseltgenerek parçalanmakta ve zararsız türlerin oluşumu kolayca gerçekleşmektedir. Ancak, kirliliği oluşturan molekül derişimi belli bir değerin üzerinde olduğu zaman, yarı iletkenin katalitik aktivitesinde azalma ortaya çıkmaktadır. Çünkü kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletkenin yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin kapatılmasına neden olarak, kirliliklerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan OH radikallerinin oluşmasını engellemektedir. Başka bir sebep ise, ortamdaki kirlilik moleküllerin derişiminin artması sonucu, katalitik aktivitenin oluşumunu sağlayan ultraviyole ışınlarının önemli bir kısmı, kirlilik oluşturan moleküller tarafından daha çok absorplanarak, yarı iletken yüzeyinde kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan OH^+ ve O^{2-} radikallerinin oluşumunun engellenmesi nedeniyle, fotokatalitik parçalanma tepkimesinin hızının yavaşlamasına neden olmasıdır.

2.3.3.4. Fotokatalizör miktarının etkisi

Fotokatalitik tepkimelerde, yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından kaçınmak için, maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi gereklidir. Ancak, gerekli olan katalizörün optimum miktarının ne olacağı aynı zamanda ortamdaki kirlilik derişimi ile doğrudan ilişkilidir. Katalizör miktarının etkisini, fotokataliz tepkimesinin gerçekleştirildiği ortamlar göz önüne alınarak iki farklı şekilde değerlendirmek gerekir. Eğer fotokatalitik parçalama tepkimesi, katalizör ve kirlilik moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyorsa, katalizör miktarı değiştikçe fotokatalitik aktivitesi de değişmektedir. Ancak maksimum miktarının ne kadar olacağı, katalizörün sentez yöntemine, yüzey özelliklerine (tanecik boyutu, yüzey alanı vb.) ve parçalanacak moleküllerin yapısına son derece bağlıdır. Bu tür ortamlarda genellikle, katalizör miktarı belli bir orana kadar arttıkça, kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da doğrusal olarak artmaktadır. Fotokatalitik parçalanma hızı, katalizör miktarının belirli bir değerin üzerinde olduğunda yavaşlamaktadır. Katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde gönderilen ışın etkisi ile uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında, ışın ile etkileşemediği için temel halde duran tanecikler de mevcut olacaktır.

2.3.3.5. Işık şiddetinin etkisi

Fotokatalitik aktivitenin başlatılması için yarı iletkenler, sahip oldukları yasak bant aralığı enerjisine eşit veya daha büyük bir ışınla uyarılmak zorundadırlar. Fotokataliz tepkimesinde kullanılacak yarı iletkenin türüne göre, kullanılan ışığın şiddetine bağlı olarak fotokataliz tepkimesinde bazı değişiklikler meydana gelebilmektedir. Katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla ışınlandığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artış göstermektedir. Orta şiddette ışın ile ışınlandırıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır. Işın şiddeti daha da artırıldığında, gözlenen etki düşük ışın şiddeti ile hemen hemen aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Eğer çok yüksek ışın şiddeti kullanılacak olursa, bazen elektron ve boşluk

çiftinin yeniden bir araya gelmesi söz konusu olabiliyor ki, bu durumda hız arzu edilen oranda artmamış olmaktadır. Işın kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine, doğrudan güneş ışınları kullanıldığında, belli bir süre sonunda fotokatalitik parçalanma hızının, başlangıçta arttığı, belirli bir süre sonunda ise sabit kaldığı belirlenmiştir. Bunun nedeni, belirli bir süre sonunda ışın yoğunluğunda çok fazla değişmenin olmamasıdır.

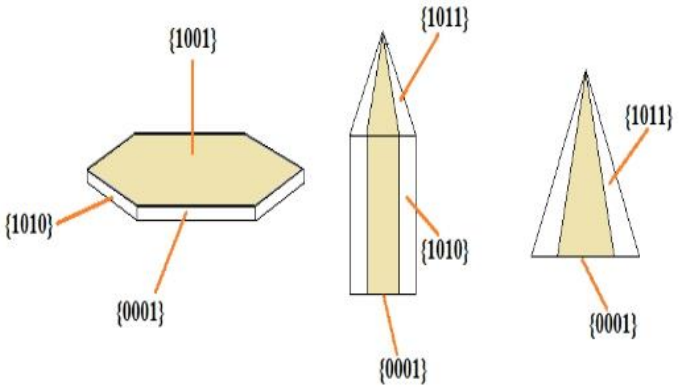
2.3.3.6. Su moleküllerinin etkisi

Yarı iletkenin fotokatalitik etkisine H_2O moleküllerinin önemli derecede etkisi vardır. Ortamda bulunan H_2O molekülleri, yarı iletkenin Uv ışınları ile etkileşmesinden hemen sonra, oksijen atomlarının yüzeyden ayrılması ile meydana gelen boşluklara, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılır. Fotokataliz reaksiyonlarında, yarı iletken gerek tanecik olarak, gerekse ince bir film şeklinde kullanılmasında, yarı iletken yüzeylerinin hidrofilik özellik kazanması önemli bir rol üstlemektedir.

2.3.3.1. ZnO Parçacıklarının Fotokatalitik Etkisi

ZnO elektronik, optik ve fotonik gibi alanlarda sergilediği olağanüstü performansı daha önce de dile getirilmiştir. ZnO nano yapılar ileri teknoloji uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda nano yapılı çinko oksit malzemeler fotokatalitik uygulamalarda yoğun bir şekilde ilgi toplamıştır. Wurtzite yapıdaki Çinko Oksit a=0,3296˚A ve b=0,52065˚A gibi kafes parametrelerinde hekzagonal yapıya sahiptir. Karşılıklı olarak yüklenmiş iyonları, yüzey enerjisi sapması 16 ile c ekseninde normal dipol momenti ve spontan polarizasyonun sonucu olarak Zn (0001) yüzeyinde (+) yüklenmesi ve O (0001) yüzeyinde (-)yüklenmesi ile oluşur. Polar yüzeylerinin varlığı ile birlikte merkezi olmayan simetri kristal büyümesi ve anizotropik morfoloji üzerinde güçlü bir etki bırakır ve bu nedenle son fotokatalitik davranışı etkilenecektir. Bundan dolayı yapısal olarak farklı morfolojilere yönlendiren hızlı büyüme yönü vardır. Çeşitli kristal yönlerinin yüzey enerjisi kristal büyümesini ve son morfolojiyi etkiler. Aynı kristal büyüme oranında olduğu gibi, ZnO kristalin yönlerinin yüzey enerjisi

karşılaştırılması; E(0001) > E(1011) > E(1010) >E(1011) > E(0001) ZnO yapısı, düşük enerjili olmaları ve karakteristik morfolojisine önderlik etmeleri nedeniyle maksimum oranda (2110), (0110) ve (0001) yönlerinde büyürler. Wurtzite ZnO genellikle c ekseninde büyür ve polar olmayan (2110) ve 0110) yönlerinde maksimum seviyeye ulaşır. Bu nedenle polar (0001) yönünü kontrol etmek hala çok zordur.



Şekil 2.6. ZnO Nano yapıların tipik morfolojik oluşum halleri

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Zno ve Co Katkılı Zno Film Numunelerinin Hazırlığı

3.1.1. Numune kapları ve camların temizliği

Numune kapları (2 adet 50ml ve 1 adet 80ml), 30 adet cam çizilmemeleri için ince sünger ve sıvı sabun ile yıkandı. Leke oluşmasını engellemek için ultrasonic banyoda temizlenip kurutulan cımbız yardımı ile camlar ve Numune kapları tekrar yıkandı. Numune kapları ve ince film kaplanacak camlar Yıkandıktan sonra propanola batırılarak 5 dakika bekletildi. ve aseton dolu kabın içerisine konularak ultrasonik banyoda 10 dakika titreştirildi. Ardından fön makinesi ile kurutuldu. Kurutulan malzemeler plazma cihazının içerisine konularak plazma cihazının havası alındı. 30 dakika cihaz içerisinde bekletilerek temizlenmeleri sağlandı. İnce film kaplanacak camlar temizlenmiş bir kaba konularak üzerleri kapandı ve Çözelti hazırlığına geçildi.

3.1.2. Çözelti hazırlığı

3.1.2.1. ZnO çözelti hazırlama

1,646 gr $ZnCl_2$ (çinko klorid) hassas terazide tartılarak 50 ml' lik beher içerisine konuldu ve üzerine 30 ml 2-Methoxyetanol konularak manyetik karıştırıcı ile 60 dakika karıştırıldı. Ardından çözelti berrak hale gelinceye kadar iğne ucu ile etanolamin damlatılarak manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözeltinin tam olarak berrak hale gelinceye kadar toplam 60 damla etanol amin damlatıldı. 24 saat karıştırılan çözelti manyetik karıştırıcıdan alındı. Çözelti içerisindeki magnet alınarak film kaplamaları için üzeri kapatılarak bekletildi.

3.1.2.2. % 5 Co katkılı ZnO çözelti hazırlama

Çözelti hazırlığı için 3 Ayrı numune kabı temizlenerek çözelti hazırlığı için kullanıldı.

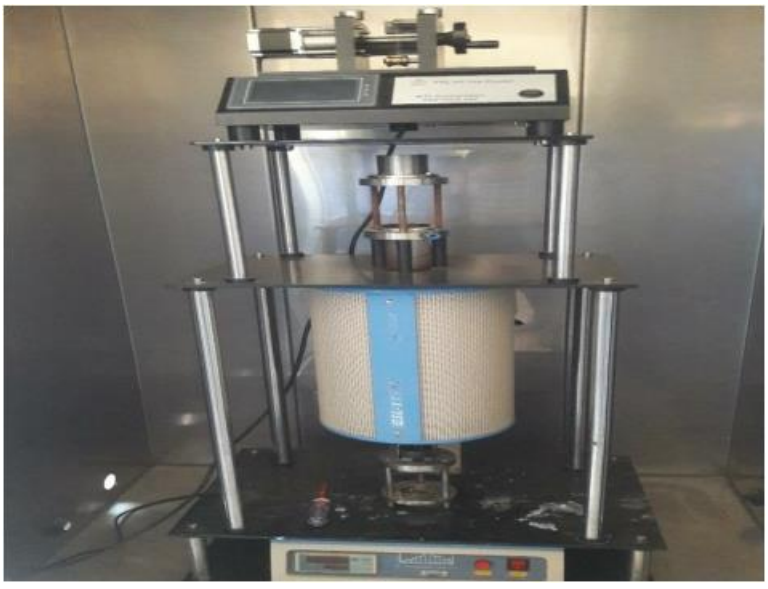
1.Kap 1,646 gr Çinko klorid (ZnCl2) üzerine 15 ml 2-Metox-etanol konularak manyetik karıştırıcı ile 60 dakika karıştırıldı. Ardından 30 damla Etanol-Amin damlatılarak manyetik karıştırıcıda 60 dakika karışımı sağlandı.

2.Kap Numune kabında 0,144 gr kobalt klorid ($CoCl_2$) tartılarak üzerine 15 ml 2-Methoxyetanol konularak manyetik karıştırıcı ile 60 dakika karıştırıldı. Ardından 30 damla etanol-amin damlatılarak manyetik karıştırıcıda 60 dakika karıştırıldı.

3.Kap 1 ve 2. Numune Kaplarındaki Çözeltiler 3. Numune kabına aktarılarak 24 Saat manyetik karıştırıcı ile Karıştırıldı. Böylece %5 Co Katkılı ZnO çözelti hazırlanmış oldu.

3.2. Film Kaplamaları

Kaplaması yapılan ince filmlerin tamamı sol-gel daldırma yöntemi ile daldırarak kaplama (dip-coater) cihazında (şekil 3.1.) kaplandı. Film kaplamalarına başlamadan önce fırının ısı ayarı 400°C ye ayarlanarak belirtilen sıcaklığa gelmesi sağlandı. Camların daldırma hızları 200 cm/dk ve her film daldırılıp fırında ısıtılarak kurutulduktan sonra 1 dakika soğumaya bırakılacak şekilde ayarlandı.



Şekil 3.1. Dip coater cihazı

3.2.1. ZnO film kaplamaları

Fırının ısısı 400℃' ye geldikten sonra filmin kaplanacağı cam hazneye yerleştirilerek sabitlendi. Altına ZnO çözeltisi indirilerek camın aşağıya inme seviyesi ayarlanıp daldırma işlemine başlandı. Cam daldırılıp kuruması için 400℃' deki fırına gönderilip her kurumadan sonra cam fırın dışında 1 dakika soğuması sağlandı. Her cam için bu işlem 30 defa tekrarlanarak ince film oluşturuldu. Bu yöntem ile 10 adet ZnO film kaplaması yapıldı. Kaplama yapıldıktan sonra 600℃' de oda şartlarında filmler 60 dakika protherm marka fırında (Şekil 3.2.) tavlandı. Tavlama işleminden sonra filmler muhafaza kabına alındı.



Şekil 3.2. Protherm marka tavlama fırını

3.2.2. %5 Co katkılı ZnO film kaplamaları

Fırının ısısı 400℃ 'ye geldikten sonra filmin kaplanacağı cam hazneye yerleştirilerek sabitlendi. Temizlenen cam %5 Co katkılı ZnO çözeltisine indirilerek camın aşağıya inme seviyesi ayarlanıp daldırma işlemine başlandı. Cam daldırılıp kuruması için 400℃' deki fırına gönderilip her kurumadan sonra cam, fırın dışında 1 dakika soğuması sağlandı. Her cam için bu işlem 30 defa tekrarlanarak ince film oluşturuldu. Bu yöntem ile 10 adet Co katkılı ZnO film kaplaması yapıldı.

Kaplama yapıldıktan sonra 600℃' de oda şartlarında filmler 60 dakika tavlandı. Tavlama işleminden sonra filmler muhafaza kabına alındı.

3.2.3. ZnO/%5 Co katkılı ZnO film kaplamaları

Fırının ısısı 400℃' ye geldikten sonra filmin kaplanacağı cam hazneye yerleştirilerek sabitlendi. Temizlenen cam ZnO çözeltisine indirilerek camın aşağıya inme seviyesi ayarlanıp daldırma işlemine başlandı. Cam daldırılıp kuruması için 400℃ deki fırına gönderilip her kurumadan sonra cam, fırın dışında 1 dakika soğuması sağlandı. Her cam için bu işlem 15 defa tekrarlanarak ZnO Film camın üzerine kaplanarak 600℃' de tavlandı. Ardından aynı şekilde %5Co katkılı çözelti konularak ZnO film üzerine 15 kat %5 Co katkılı ZnO film kaplanarak tekrar 600℃' de tavlanarak 30 katlı film oluşturulmuş oldu.

3.3. İnce Filmlerin XRD, EDX, SEM, Elektriksel Ve Optiksel, ölçümleri

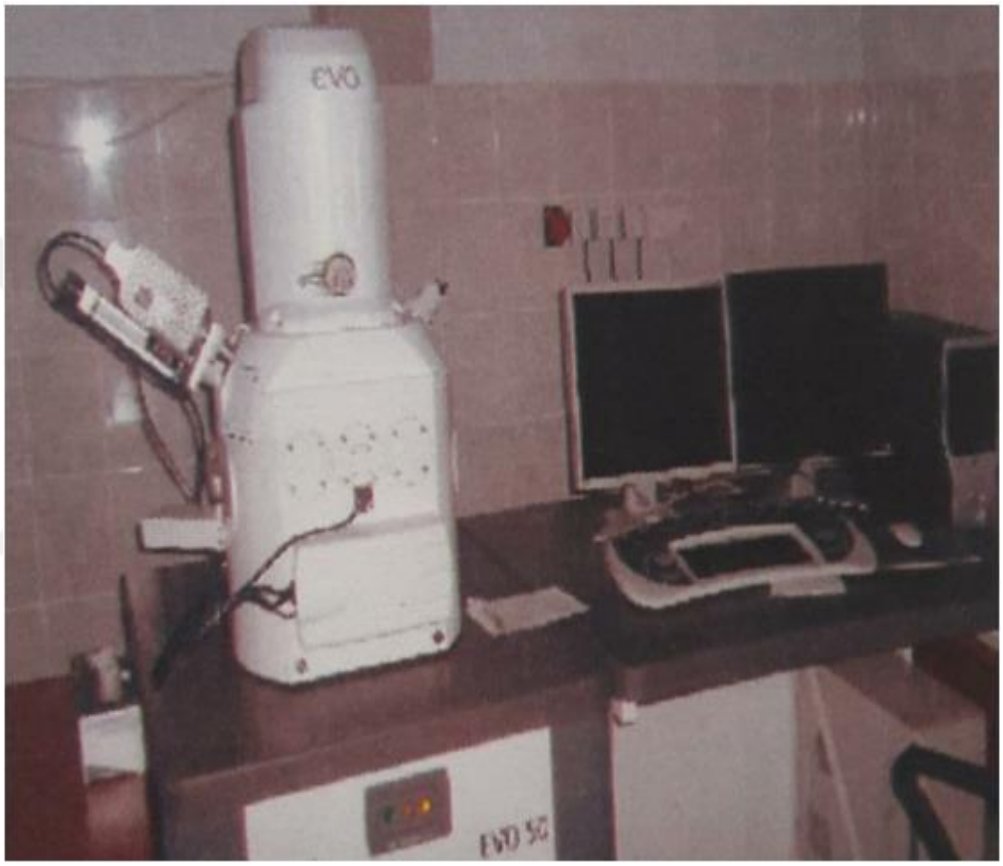
3.3.1. X-ışınları kırınımı analizi (XRD) ölçümleri

"X-ışınları kırınımı, tekniği tahrip edici olmayan analitik tekniklerin bir tanesi olup, ince film ve materyallerin fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşiklerin kristalik yapıları hakkında bilgi sağlar. Bu teknik kırılma açısı, polarizasyon ve enerji veya dalga boyunun fonksiyonu olarak numune üzerine etki eden X-ışını demetlerinin kırınımının gözlenmesine ve uzun erimli düzene sahip yapılardan X- ışınlarının elastik olarak saçılmasına dayanır. Kırınım bütün dalgaların ortak özelliğidir" (A. Göktaş 2013). Nesnelerle etkileşen dalgalar veya ışığındavranışının değişimi olarak tanımlanabilir. Yansıyan ve gelen X-ışınları materyal içerisinde aynı mesafede yol alır. "X-ışınlarının materyal içerisinde aldığı yol, düzlemlerindağılımına ve X-ışının geliş açısına bağlıdır" (Massa ve Gould,2004).

Bu çalışmada üretilen ince filmlerin X ışını kırınım analizi, Rigaku Ultima III difraktometresi kullanıldı. Ölçümler oda sıcaklığında $20^{o} < 2\theta < 70^{o}$ aralığında yapıldı.

3.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri

Sol-gel yöntemi kullanılarak hazırlanan ince filmlerin yüzey yapılarını incelemek için Harran üniversitesi Zeiss Evo 50 SEM (Şekil 3.3.) kullanılmıştır. İnce filmlerin elementsel stokiyometrik oranlarını belirlemek için numuneler 30 keV altında incelendi.



Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

3.3.3. İnce filmlerin elektrik ve optik özelliklerinin ölçümü

Sol-gel daldırma tekniği kullanılarak üretilen ZnO, %5 Co katkılı ZnO ve ZnO/Co-katkılı ZnO çift katman ince filmlerin mobilite, özdirenç, taşıyıcı konsantrasyonu ve tipini belirlemek için HMS 3000 Hall ölçüm sistemi kullanılmıştır. Optik soğurma ve optik geçirgenlik özellikleri uv-vis spektrometresi ile ölçülmüştür. Yapılan optik analizlerde ZnO filmlerinin % 50 ile % 63 arasında optiksel geçirgenlik) gösterdiği, Co ile katlandırıldığında daha geçirgenliğe hatta ZnO ince

film üzerine kaplanan %5 Co katkılı ZnO nanokompozit ince filmin geçirgenliğnin daha da azaldığı görülmektedir.

3.4. Fotokatalitik Etki Ölçümü

Harran üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında Perkin-Elmer lambada 25 UV-VİS spektrometresinde ölçümler yapıldı (Şekil 3.4). Ölçümler yapılmadan önce aşağıda verilen hazırlıklar yapıldı.



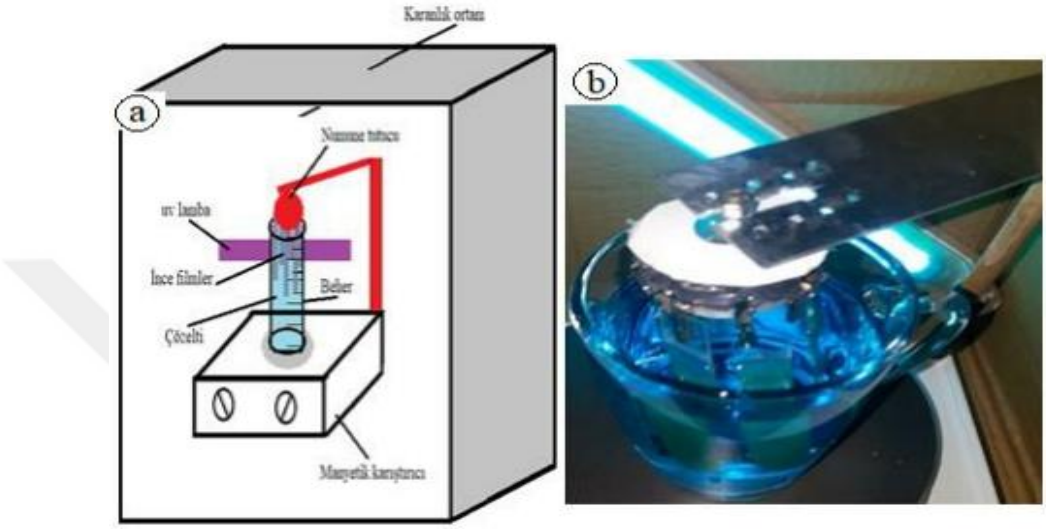
Şekil 3.4. Perkin-Elmer Lambada 25 uv spektrometre

3.4.1. Çözelti hazırlanışı

100 ml saf su içerisine 0,4 gr methylen blue (MB) karıştırılarak ışık görmeyecek şekilde manyetik karıştırıcıda 60 dakika karıştırıldı. Çözeltinin berrak haline geldiği gözlendi. Ardından fotokatalitik etki ölçümü ön hazırlığı için çözeltiye karanlık ortamda ince filmler daldırılarak manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karışımı sağlandı. Çözeltinin pH değeri 9,76 olarak ayarlandı. Ardından Fotokatalitik etki ölçümüne başlandı.

3.4.2. Fotokatalitik etki ölçümleri

Fotokatalitik etki ölçümü için Harran üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarında numunenin dış ortamdaki ışıktan etkilenmesini en aza indirmek için uv-vis spektrometresine yakın alanda aşağıdaki düzenek kuruldu (Şekil.3.5).



Şekil 3.5. a) Fotokatalitik etki ölçümü örnek düzeneği, b) fotokatalitik etki ölçümü düzeneği

MB çözeltisinin pH metre (Şekil 3.3.) ile Ph değeri 9,76 olarak ayarlandıktan sonra 100 mL'lik beher MB ile doldurularak içerisine 6 adet ince film daldırıldı. Uv lambası çalıştırılarak manyetik karıştırıcının dakikada 100 defa dönmesi sağlandı ve 20 dakikalık aralıklarla 180 dakika boyunca MB çözeltisinin uv spektrometresinde ölçümü yapıldı. Ayrıca ölçüm süresi boyunca her 30 dakikada bir çözeltiden 1 mL alınarak şeffaf behere konularak aynı alanda fotoğrafları çekildi.



Şekil 3.6. pH metre

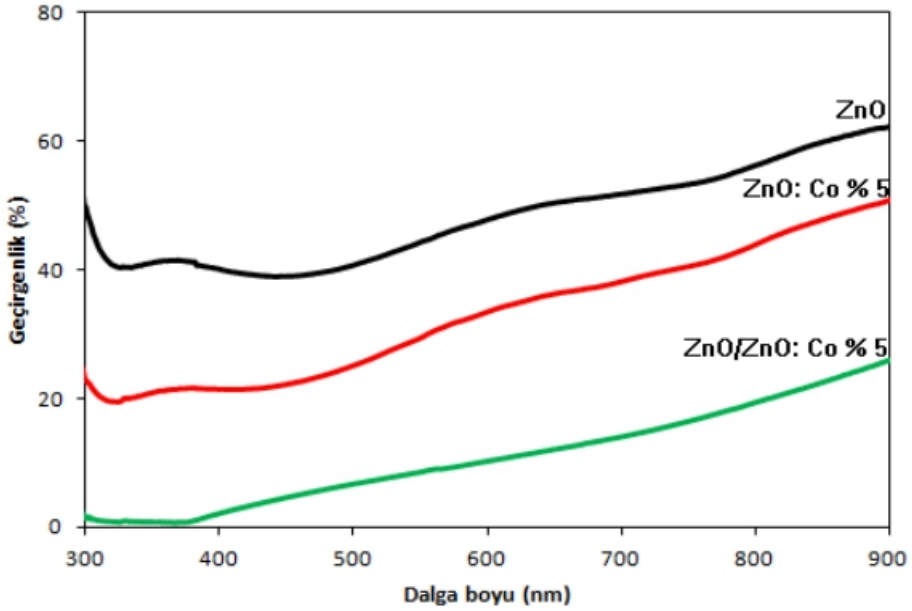
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada kaplanan ince filmlerin elektrik, optik, XRD, EDX sonuçları ve SEM görüntülerinin analizleri yapılarak ince filmlerin fotokatalitik etkisi araştırıldı. Alınan sonuçların fotokatalitik verimi hesaplanarak, filmlerin % fotokatalitik verimleri karşılaştırıldı.

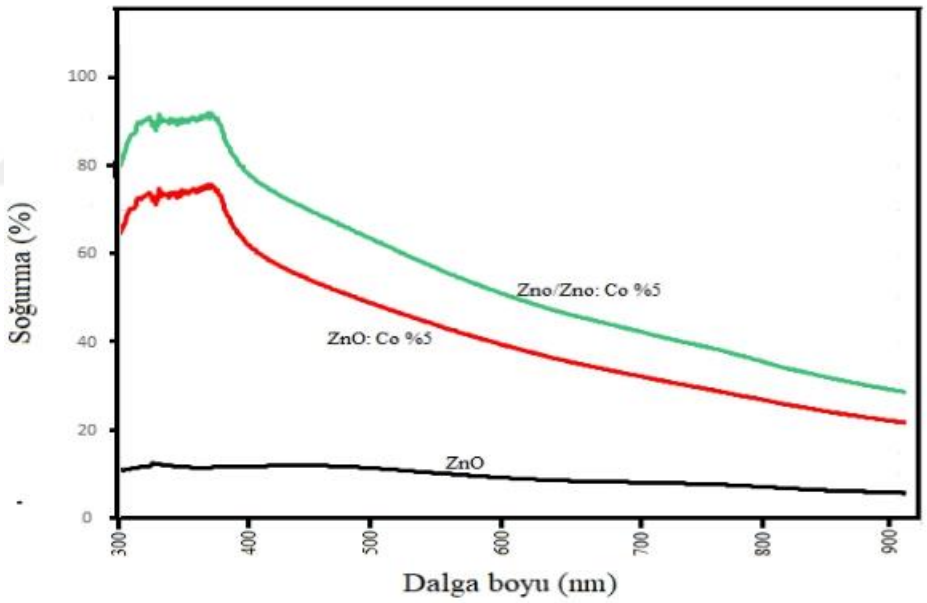
4.1. İnce Filmlerin Elektrik, Optik, XRD, EDX Sonuçları ve SEM Görüntüleri

4.1.1. (ZnO) ve %5 (Co) katkılı (ZnO) filmlerin optik özellikleri

ZnO , %5 kobalt (Co) katkılı (ZnO) ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit ince filmlerin UV-VİS geçirme spektrumları 300-900 nm dalga boyu aralığında ölçülmüştür ve sonuçlar şekil 4.1 ve şekil 4.2. de verilmiştir. ZnO, Co katkılı ZnO ve ZnO/Co-katkılı ZnO ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit çiftkatmanlı ince filmlerin 400- 700 nm de sırasıyla yaklaşık % 50, % 30 , % 10 geçirgenlik gösterdiği görülmektedir. Geçirgenlik oranı 850-900 nm' de sırasıyla % 25, % 50, % 65 olarak ölçüldüğü şekil (şekil 4.1.) de görülmektedir. ZnO ince filmin geçirgenliği, %5 Co katkılı ince filmden daha fazla olduğu, en az geçirgenliğin ise çift katmanlı (15 kat %5 Co katkılı ZnO ve 15 kat ZnO) ince filmde olduğu görülmüştür. Optik soğurmada ise en yüksek soğurmanın ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit çift katmanlı filmde olduğu, en az soğurmanın ise ZnO ince filmde olduğu görülmüştür (Şekil 4.2.). Literatürde ZnO ince filmlerin daha fazla geçirgenlik gösterdiği görülmektedir. Bu çalışmada geçirgenliğin düşmesine ince film kalınlıklarının sebep olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.1. "ZnO, Co Katkılı ZnO ve ZnO/Co Katkılı ZnO Nanokompozit İnce Filmlerin geçirgenlik eğrisi

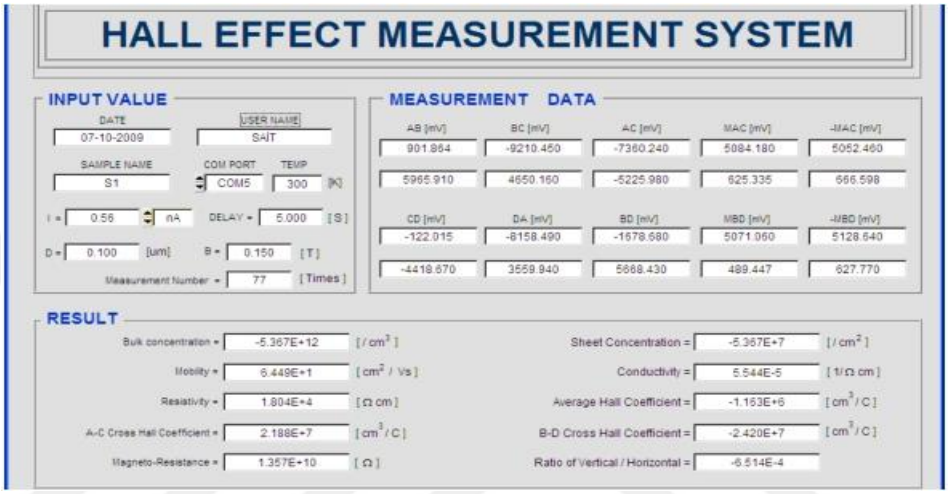


Şekil 4.2. "ZnO, Co Katkılı ZnO ve ZnO/Co Katkılı ZnO Nanokompozit İnce Filmlerin soğurma eğrisi

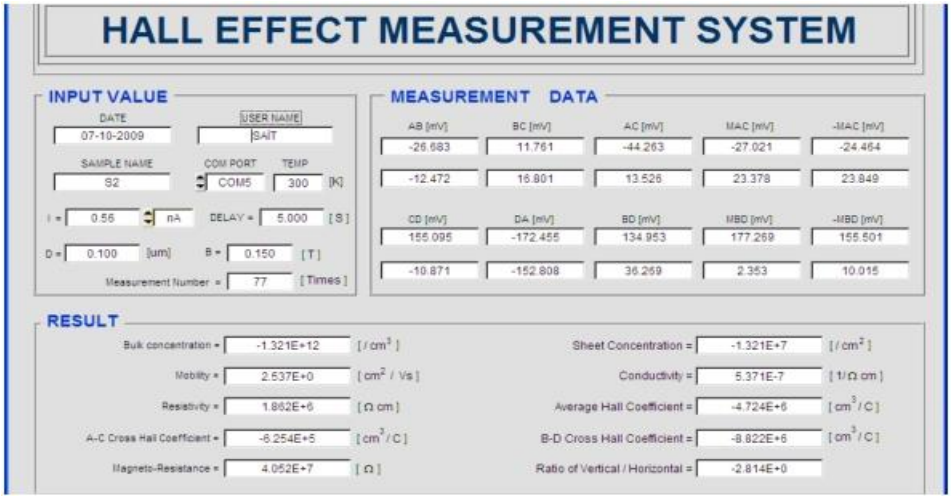
4.1.2. ZnO 'nun elektriksel özellikleri

Sol-gel daldırma tekniği kullanılarak üretilen ZnO, %5 Co katkılı ZnO ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit çift katmanlı ince filmlerin mobilite, özdirenç, taşıyıcı konsantrasyonu ve tipini belirlemek için HMS 3000 Hall ölçüm sistemi

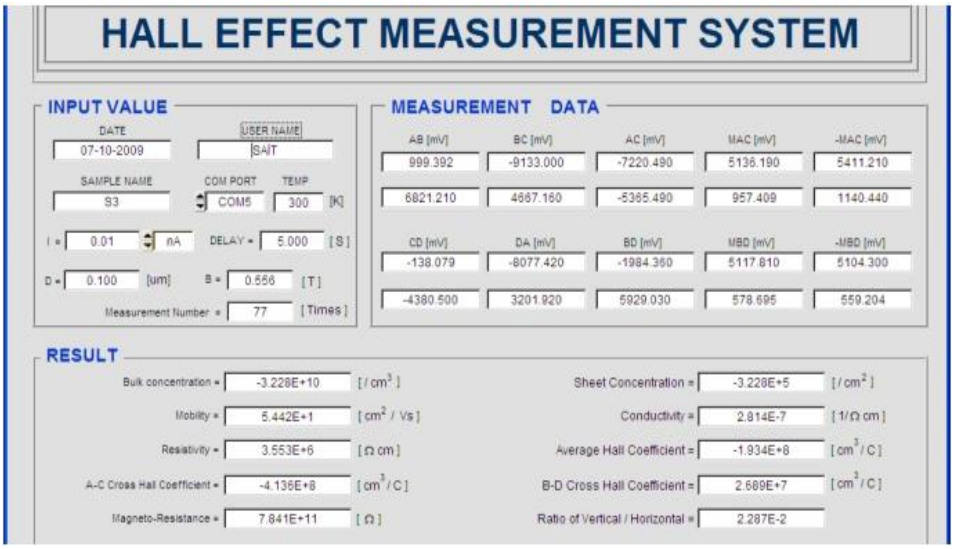
kullanılmıştır. Hall ölçümlerinin sonucu olarak elde edilen elektriksel karakterizasyon parametreleri ZnO için taşıyıcı konsantrasyonu 5,357 x 10^{12} , %5 Co katkılı ZnO için taşıyıcı konsantrasyonu 1, 321x10^{12} çift katmanlı filmin taşıyıcı-konsantrasyonu 3,228 x 10^{10} değerindedir. Ayrıca direnç değerleri sırasıyla 1,807 x–10^{4} Ω.cm, 1,862x 10^{6} Ω.cm, 3,553x10^{6} Ω.cm dir. Ölçüm sonuçları şekilde (Şekil 4.3.) görülmektedir.



Şekil 4.3. ZnO ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları



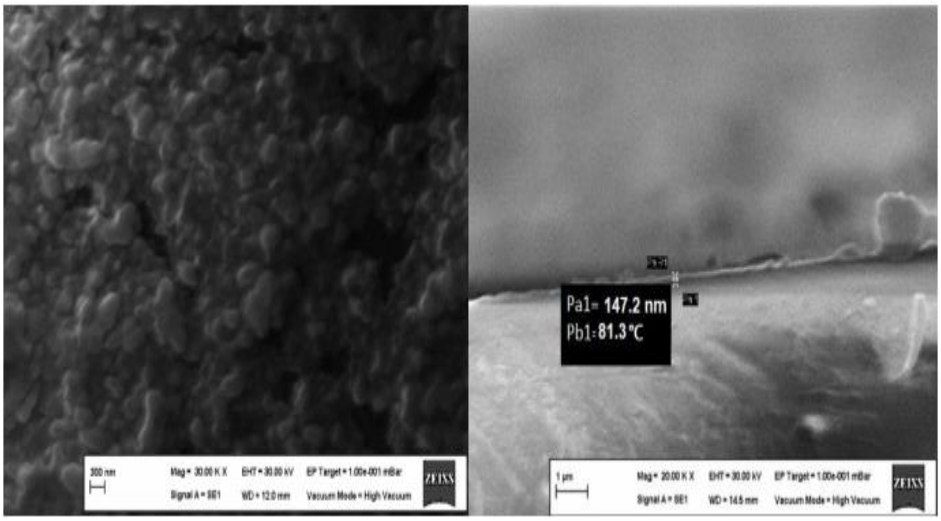
Şekil 4.4. %5 Co katkılı ZnO ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları



Şekil 4.5. ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları

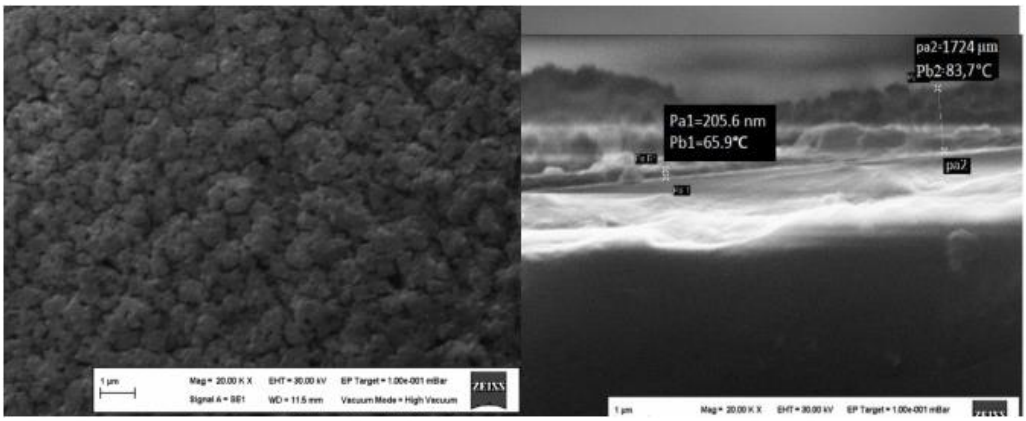
4.2. İnce Filmlerin Sem Görüntüleri

Genel olarak SEM sonuçları incelendiğinde, yoğun olarak homojen dağılım gösterdiği ve nano partiküllerin üst üste yığılmış olduğu görülmektedir. ZnO nanopartiküllerin genel olarak nano gül biçimli nanorodlar içerdiği görülmektedir. Kobalt katkısıyla birlikte tanelerin daha çok birbirlerine yapıştıkları ve boyut olarak küçüldüğü gözlenmiştir.



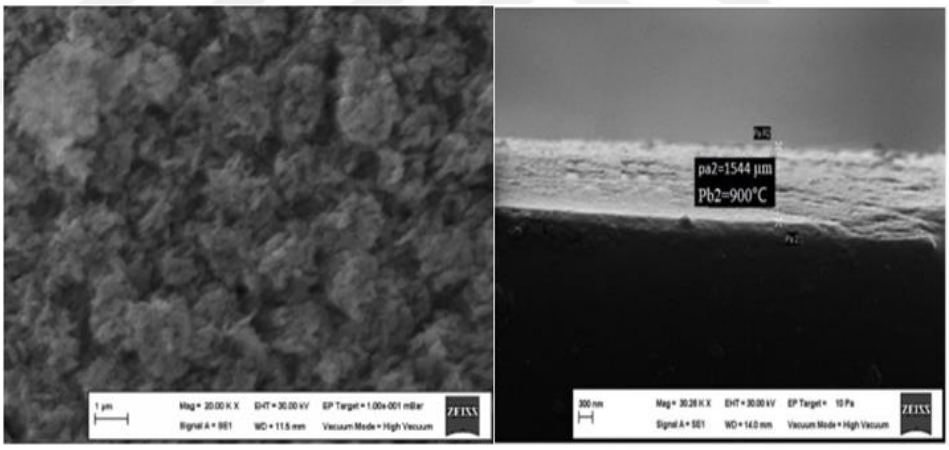
Şekil 4.6. ZnO filmlerin sem görüntüleri

ZnO Film kalınlığının 1.544 µm olduğu ölçülmüştür. (Şekil 4.6) %5 Co katkılı ince film kalınlığı ise 1.724 µm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. %5 Co katkılı filmlerin Sem görüntüleri

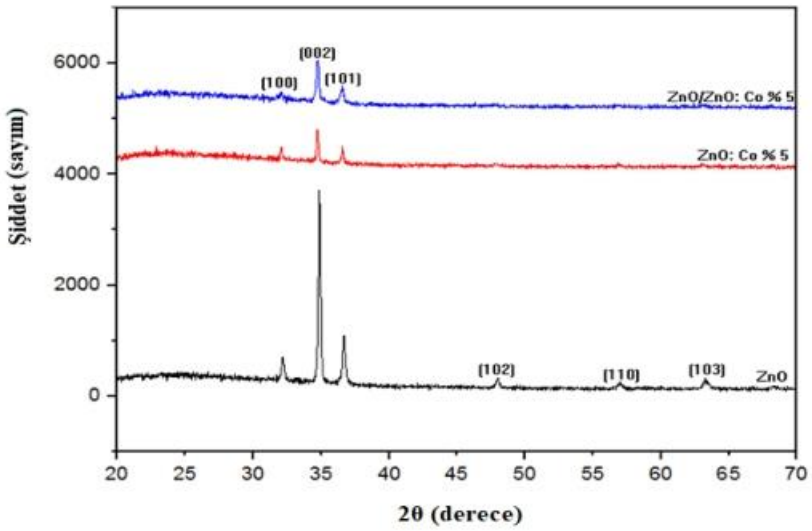
ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit çift katmanlı ince filmlerin kalınlığı ise net olarak saptanamamıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit çift katmanlı ince filmlerin sem görüntüleri

4.3. İnce Filmlerin XRD sonuçları

Sol-gel daldırma yöntemi ile oda şartlarında üretilen ince filmlerin XRD spektrumları filmlerin *c* ekseni boyunca yönlenen (002) düzlemine sahip hegzagonal ZnO yapıya ait olduğu tespit edilmiştir. Co katkısı eklendiğinde (002) düzlemine ait pik kırınım açısının değişmesine neden olmuştur. Bu da ZnO örgüsüne Co ‘ın yerleştiğini yansıtmaktadır.



Şekil 4.9. Sol-Jel daldırma metodu ile 600°C' de cam üstüne hazırlanan %5 Co katkılı ZnO, ZnO ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit çift ince filmlerin XRD spektrumu

Co katkılı film farklı davranışlar sergilemiştir. %5 Co katkısı için ortalama geçiş metali katkı seviyesine doğrusal olarak yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Filmlerin kristalik boyutlarını hesaplamak için, Sherer bağıntısı kullanılmıştır.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \tag{4.1}$$

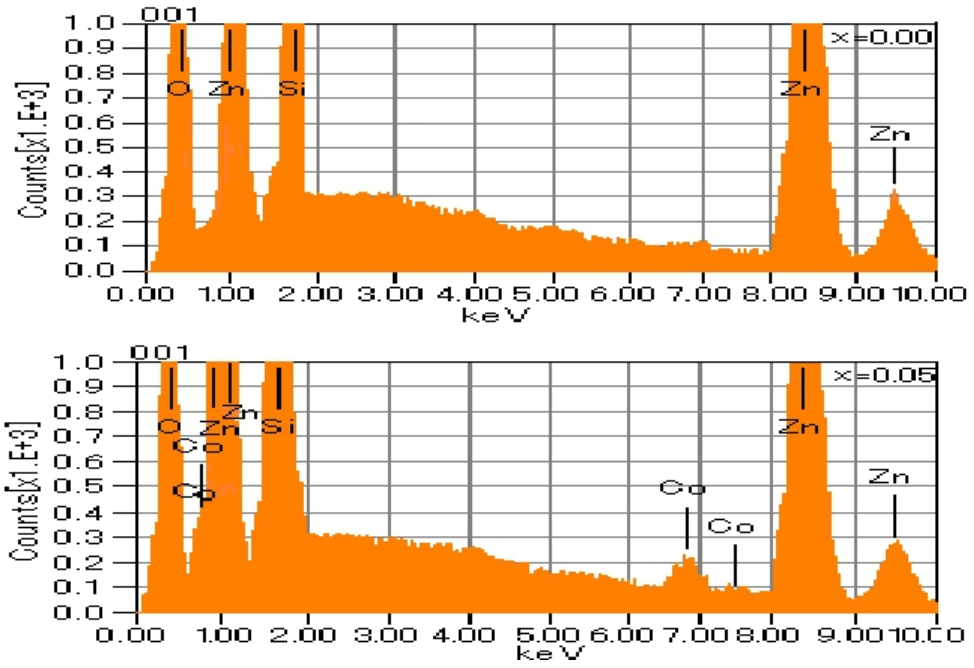
Denklemde D, kristalik boyutu (K_B); λ, kullanılan x ışını kaynağının dalga boyu(0.154 nm) β, pik şiddetinin maksimum yarı yükseklik genişliği (FHWN) k, kristalik büyüklüğü hesaplanan film ile ilgili bir sabit (0.89) ve θ, brag kırınım açısıdır.

Çizelge 4.1. Sol-Jel daldırma metodu ile 600^0'de cam üstüne hazırlanan %5Co katkılı ZnO, ZnO ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit çift katmanlı ince filmlerin bazı yapısal parametreler

Numune	2θ	FWHM (β°)	c (A°)	C_s(nm)	Film Thickness(nm)
ZnO	33.46	0.20	5.350	41	1.544
ZnOCo	34.42	0.30	5.203	27	1.724
Zno/ZnOCo	34.36	0.33	5.213	25	-

4.4. İnce Filmlerin EDX Sonuçları

Sol-gel tekniği ile oda şartlarında üretilen ZnO ve %5 Co katkılı ince filmlerin kimyasal bileşimi ve sayısal atomik oranlarını saptamak için–numunelerdeki metallerinin EDX analiz sonuçları verilmiştir (şekil 4.10. Analizler Çinko (Zn), Kobalt (Co), silisyum (Si) ve oksijen (O)' in olduğunu doğrulamıştır. Silisyum (Si) varlığı muhtemelen numune tutucu camdan dolayıdır.



Şekil 4.10. ZnO ve %5 Co katkılı İnce filmlerin EDX sonuçları

Çizelge 4.2. ZnO ve %5 Co katkılı ince filmlerin EDX analizi sonuçları

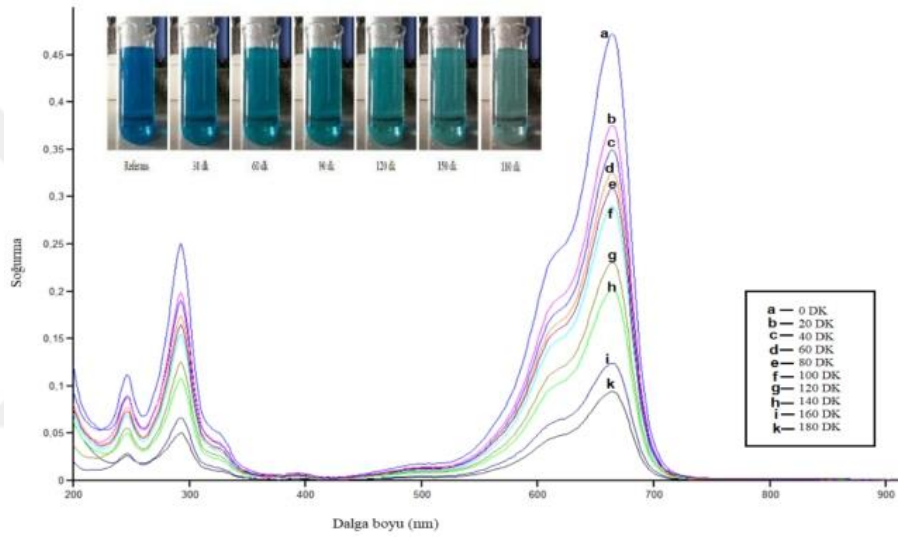
Kimyasal Formül	Zn Miktarı (%)	Co Miktarı (%)	O Miktarı (%)	Toplam (%)	Spectrum Serisi
ZnO	92.7	0.00	7.30	100	K
$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$	88.68	2.03	9.29	100	K

4.5. İnce Filmlerin Fotokatalitik Etkisi

Grafiklerde (Şekil 4.11. Şekil 4.12., Şekil 4.13.) görüldüğü gibi ayrı ayrı ölçümü yapılan ZnO, %5 Co katkılı ZnO ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit ince filmlerin fotokatalitik etki ölçümlerinde MB çözeltisinin pikleri 180 dakika boyunca düşmektedir. Yani fotokatalitik etki gerçekleştiği için, çözelti içerisindeki MB 180

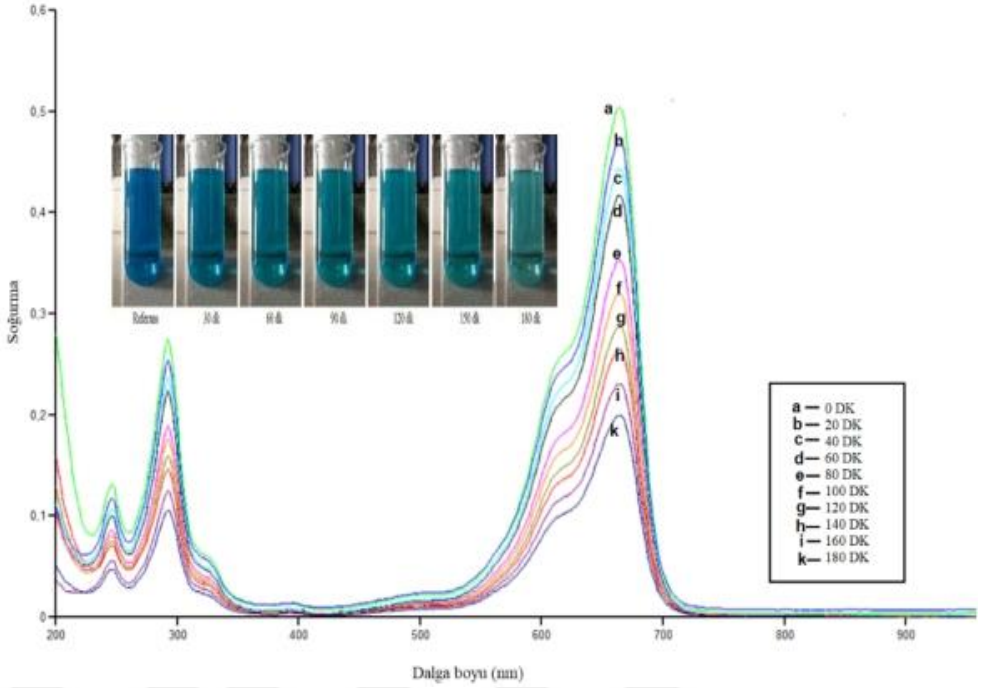
dakika sonunda ZnO filmlerde % 80.08, %5 Co katkılı ZnO filmlerde % 67.51 ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit çift katmanlı ince filmlerde ise % 60.37 oranında azalma göstermiştir. 30 dakika aralıklarla MB içeren çözeltisinin fotoğrafları aynı ortamda çekilmiş çözeltinin zamanla daha açık hale geldiği (Şekil 4.8. Şekil 4.9., Şekil 4.10.) çıplak gözle gözlenebilmektedir. Bu sonuç ince film numunelerimizin uv lambalar altında MB'yu yıktığını ve açığa H_2O çıkarttığını göstermektedir.

4.5.1. ZnO, %5 Co katkılı ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit ince filmlerin fotokatalitik etkisi

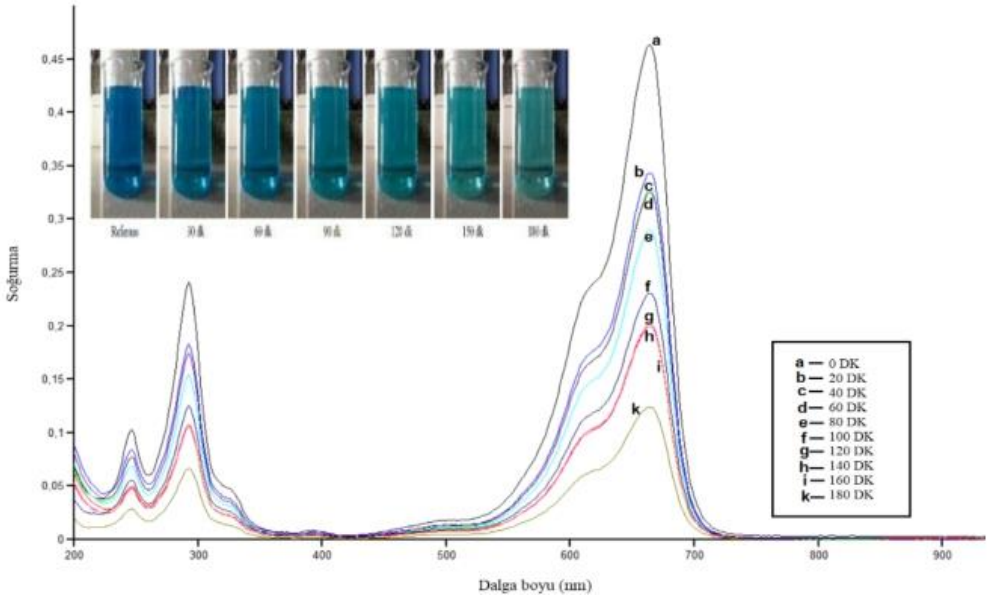


Şekil 4.11. ZnO filmlerin fotokatalik etki değişim eğrisi

Dalga boyuna göre zamanla soğurma grafiği (şekil 4.11.) incelendiğinde çözeltinin zamanla ışığı daha az soğurduğu özellikle 600-700 nm dalga boylarında ve 250-300 nm dalga boylarında daha açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca 30 dakikalık aralıklarla çekilen fotoğraflar da çözeltinin zamanla seyreldiği çıplak gözle görülebilmektedir.



Şekil 4.12. %5 Co katkılı Zno filmlerin fotokatalitik etki değişim eğrisi



Şekil 4.13. ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit ince filmlerin fotokatalitik etki değişim eğrisi

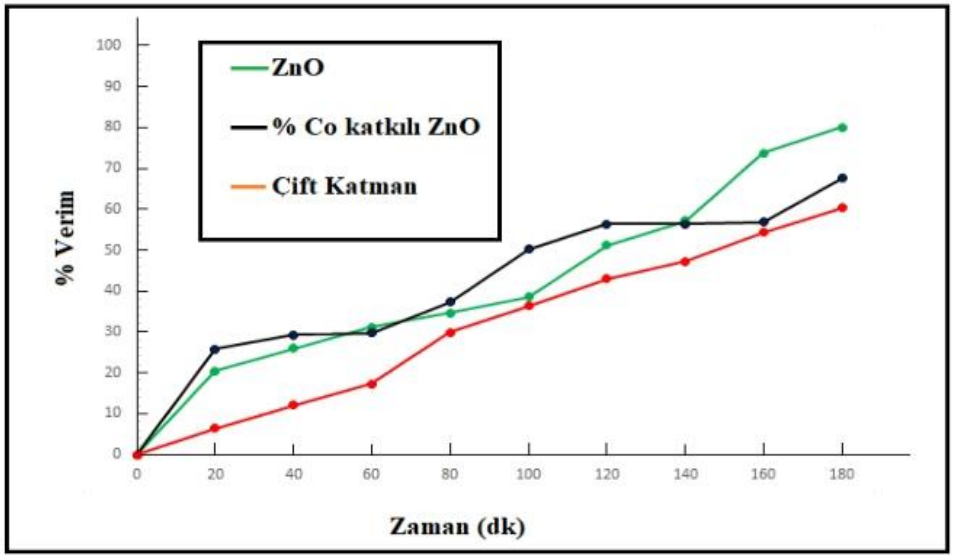
4.6. Fotokatalitik Verim Ölçümü

Yapılan tüm deneylerin ardından elde edilen sonuçlara göre sünger benzeri ağ yapılı ZnO fotokatalizörünün MB giderimine etkisi hesaplanmıştır. Verim hesabı yapılırken başlangıç çözeltisi 100 mg/L olarak hesaplanmıştır. Perkin Elmer uv-vis

spektrometer lambada 25 cihazında elde edilen piklerin altında kalan alan hesaplanarak her 20 dakikada bir alınan numunelerin derişimi hesaplanmıştır. Bu hesaplama yapılırken;

$$\%\, Verim = \frac{C_0 - C_t}{C_0} x100 \qquad (5.1)$$

formülü kullanılmıştır. Burada C_0 başlangıç konsantrasyonu C_t son durumdaki konsantrasyondur.



Şekil 4.14. ZnO, %5 Co katkılı ZnO ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit ince filmlerin fotokatalitik verimi

Şekil 4.14'te görüldüğü gibi en iyi fotokatalitik verim ZnO ince filmde olduğu görülmektedir. 100 ml MB çözeltisi içerisine daldırılan ince filmlerin giderim verimi 20 dakika aralıklarla alınan sonuçlar grafikte (Şekil 4.14.) görülmektedir. 30 dakika aralıklarla çekilen MB çözeltisinin fotoğraflarında (şekil 4.11., Şekil4.12., Şekil 4.13) çıplak gözle MB çözeltisinin konsantrasyonunun düştüğü görülmektedir. ZnO ince filmlerin 180 dakika sonunda giderim verimi % 80.08, %5 Co katkılı ince filmin 180 dakika sonunda giderim verimi % 67.51 ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit ince filmlerin 180 dakika sonunda giderim verimi % 60.37 olduğu görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde ZnO ince film %5 Co ile katkılandırıldığında fotokatalitik verimin düştüğü görülmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sunulan tezde hedeflenen yüksek oranda c-ekseni yönelimli ZnO, %5 Co katkılı ZnO ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit filmleri cam alttaş kullanılarak başarıyla üretilmiştir. Ayrıca ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel karakterizasyonları incelenerek filmlerin fotokatalitik etki için uygunluğu araştırılmıştır.

XRD analiz sonuçlarına göre çalışmamızda ürettiğimiz filmler, yüksek oranda c-ekseni yönelimli (002) yönünde ve polikristal ZnO hekzagonal yapıya sahiptir. SEM analizi elde edilen filmlerin yapılarının istenen derecede nano-partikül yapıda olduğunu göstermiş, eklenen Co miktarına bağlı olarak film kristallenmesinin ve yüzey partiküllerinin küçüldüğü gözlemlenmiştir. Yapılan optik analizler ise ZnO filmlerinin optik geçirgenliğinin Co katkısıyla ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit çift katmanın oluşturlmasıyla beraber azaldığı tespit edildi.

İnce filmlerin fotokatalitik etkileri karşılaştırıldığında ZnO ince filmlerin 180 dakika sonunda fotokatalitik verimi % 80.08, %5 Co katkılı ince filmin fotokatalitik verimi % 67.51 ve ZnO/Co-katkılı ZnO ince filmlerin fotokatalitik verimi % 60.37 olduğu görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde ZnO ince film %5 Co ile katkılandırıldığında ve ZnO/Co-katkılı ZnO nanokompozit çift katmanın oluşumyla beraber fotokatalitik verimin düştüğü görülmektedir. Bu düşüş, filmlerdeki kristal nano partiküllerin yüzey alanlarının ve büyüklüklerinin azalmasına bağlanıldı.

KAYNAKLAR

ADHIKARI, T., and BASU, S., 1994. Electrical Properties of Gallium Manganese Antimonide: a New Diluted Magnetic Semiconductor. Japan Journal of Applied Physics, 33:4581–4582.

ADCHI S., J., 1985. Appl. Phys. Page.58.

ANONYMOUS. http//eng.harran.edu.tr/~nbesli/SEG/02.YariIletkenler.pdf.

ASLAN, F., 2011. Sol-Jel Metodu ile Polikristal Heteroeklem Güneş Pili Üretilmesi, Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Şanlıurfa, 133.s.

AZUHATA T., SOTA T., SUZUKI K., AND NAKAMURA S., 1995. J. Phys. Condens. Matter. 7: 129.

BAHSİ, Z. B. AND ORAL, A. Y. 2007. Opt. Mater. 29: 672p.

BENOUİS, C. E., BENHALİLİBA, M., SANCHEZ JUAREZ, A., AİDA, M. S., 2010. The effect of indium doping on structura, 490: 62-67.

BISWAS, S., KAR, S., & CHAUDHURI, S., 2007. ‘’Effect of the Precursors and Solvents on the Size, Shape and Crystal Structure of Manganese Sulfide Crystals in Solvothermal Synthesis’’, Materials Science and Engineering B,142(2): 69.

BORN M. AND HUANG K.,1954. Dynamical Theory of Crystal Lattices (Clarendon Press Oxford, England).

BUNGARO C., RAPCEWICZ K. AND BERNHOLC J.,2000. Phys. Rev. B 61, 6720.

CHEN C., DUTTA M., AND STROSCIO M. A., 2004. Phys. Rev. B 70, 075316.

C., DUTTA M., AND STROSCIO M. A., J., 2004. Appl. Phys. 95, 2540.

CHAMİ, F. AND YAKUPHANOGLU, F. 2009. The Effect of Indium Doping on Structural, Electrical Conductivity, Photoconductivity and Density of States Properties of ZnO Films. Journal of Alloys and Compounds 62-67.

COMAS F., TRALLERO-GINER C., AND RIERA R., 1989. Phys. Rev. B 39, 5907.

DEGANI M. H., HIPOLITO O., 1988. Surf. Sci. 196, 459 ; Superlatt. Microstruct 141

DEVIPRIYA S. AND YESODHARAN S., 2004. “Photocatalytic Degradation Of Pesticide Contaminants İn Water” Solar Energy Materials And Solar Cells 86/3: 309-348.

DURGUN, M. and ZARBALI, M. Z., 2019. Solution processed boron doped ZnO thin films influence of different boron complexes. Mater. Res. Express 6.

ESAKI I. AND TSU R., 1970, Superlattice and negative differential conductivity insemiconductors, IBM Journal of Research and Development, 14: 61-65.

FASOL G., TANAKA M., SAKAKI H., AND HORIKOSH Y.,1988. Interface roughness and dispersion of confined LO phonons in GaAs / AlAs quantum wells, Physical Review, B 38, 6056-6065.

FENG, Q. J., SHEN, D. Z., ZHANG, J. Y., LU, Y. M., LiU, Y. C., and FAN, X. W., 2006. Influence of Fe Content on The Structural and Optical Properties of ZnFeS Thin Films. Materials Chemistry and Physics, 96:158–162.

FOX, M. 2001. Optical Properties of Solids. Oxford University.

FRÖHLICH H., 1954. Adv, Phys. 3: 325.

FUCHS R. AND KLIEWER K., 1965. Phys. Rev. 140, A2076.

GLEIZE J., RENUCCI M. A., FRANDON J., AND DEMANGEOT F., 1999, Anisotropy effects on polar optical phonons in würtzite GaN/AlN superlattices, Physical Review, B 60, 15985- 15992.

GLEIZE J., DEMANGEOT F., FRANDON J., RENUCCI M. A., KUBALL M., GRANDJEAN N., AND MASSIES J., 2000. Resonant Raman scattering in (Al,Ga)N/GaN quantum well structures, Thin Solid Films, 364:156-160.

GOKTAS, A., 2018. High-quality solution-based Co and Cu co-doped ZnO nanocrystalline thin films Comparison of the effects of air and argon annealing environments. Journal of Alloys and Compounds, 735: 2038–2045.

GOKTAS, A., ASLAN, F., TUMBUL, A. and GUNDUZ, S.H., 2017. Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnOTM (TM=Mn, Co, Fe) nanostructured thin films A comparative study. Ceramics International, 43704: 713.

GOKTAS, A., ASLAN, F., YESILATA, B. and BOZ, I., 2018. Physical properties of solution processable n-type Fe and Al co-doped ZnO nanostructured thin films Role of Al doping levels and annealing. Materials Science in Semiconductor Processing, 75221–233.

GOKTAS, A., MUTLU, I.H. and YAMADA, Y., 2013. Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol gel method. Superlattices and Microstructures, 57139:149.

GOKTAS, A., MUTLU, I.H., 2016. Structural, optical, and Magnetic Properties of Solution-Processed Co-Doped ZnS Thin Films. Journal of Electronic Materials, 455709-5720.

GÖKTAŞ, A., 2013. II-IV tabanlı seyreltilmiş manyetik yarı iletken ince filmlerin yapsısal optiksel ve manyetik özelliklerinin incelenmesi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Şanlıurfa, 191s.

HAI G. Q., PEETERS F. M., AND DEVREESE J. T., Phys. Rev. B42, 11 063 (1991) Haken H. , Quantum Field Theory of Solids (North-Holland, Amsterdam, 1976)

HAMES, Y., ALPASLAN, Z., KÖSEMEN, A., SAN, S. E. AND YERLİ, Y. 2010. Sol.Energy 84, 246.

ILICAN, S., CAGLAR, M. AND CAGLAR, Y. 2010. Sn Doping Effects on the Electro-Optical Properties of Sol-Gel Derived Transparent ZnO Films. Applied Surface Science 256.

ILICAN, S., ÇAGLAR, Y. VE ÇAGLAR, M., 2005. CdZnS ve ZnO Yarı iletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları. SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9.Cilt, 1.Sayı.

KAO, K. C. AND HUANG, W., 1981. Electronical Transport in Solids, Pergamon Press, New York 314-315.

KHAN, R., RA, H. W., KİM, J. T., JANG, W. S., SHARMA, D. AND IM, Y. H., 2010. Sensors Actuators 150, 389.

KIM K.W., BHATT A.R., STROSCIO M.A., Turley P.J., and Teitsworth S. W., 1992. Effects of interface phonon scattering in multi-heterointerface structures, Journal of Applied Physics, 72, 2282-2287.

KIM, K. W. AND STROSCIO, M. A., 1990, Electron-optical-phonon interaction in binary/ternary heterostructures, Journal of Applied Physics, 68 6289-6292

KİTTEL, C., 1996. Katıhal Fizigine Giris. Güven Yayınları 434 s.

KOJİMA, M., KATO, H. AND IMAİ, A., 1988. Electronic Conduction of Tin Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition.

KOMIRENKO S.M., KIM K.W., M.A. STROSCIO, AND DUTTA M.,1999. Phys. Rev. B 59 ,5013.
KOMIRENKO S.M., KIM K.W., M.A. STROSCIO, AND DUTTA M.,2000. Phys. Rev. B 61, 2034.
LANDOLT- BÖRNSTEIN, 1987. Tables, edited by O. Madelung (Springer, Berlin, Group III, Vol. 22a, pp. 136 –139.
LEE, J., KO, K. AND PARK, D.,2003. J. Cryst. Growth, 247, 119.
LIANG X.X. AND WANG.X.,1991. Phys. Rev. B 43: 5155.
LIANG X.X. AND YAN Z.W.,2001. INT. J. MOD. Phys. B 15: 3359.
LIANG X.X., GU S., LIN D.L.,1986. Phys. Rev. B 34, 2807.
LICARI J.J. AND EVRARD R., 1977. Electron-phonon interaction in a dielectric slab effect of the electronic polarizibility, Physical Review , B15, 2254-2264.
LOUDON R.,1964. ADV. Phys. 13, 423 ; Hayes W. and Loudon R.,1978. Scattering of Light by Crystals.
LUCAS A., KARTHEUSER E., AND BADRO R.G.,1970. Phys. Rev. B 2, 2488.
LüJ.T. and Cao J.C.,2005. Phys. Rev. B 71, 155304.
LYDDANE R.H., SACHS R.G., AND TELLER E.,1941. Phys. Rev. 59, 673.
MCKELVEY, J. P. 1966. Solid State and Semiconductor Physics. Harper ve Row Pres. Nev York.
MEADA, K., SATO, M., NİİKURA, I. AND FUKUDA, T. 2005. Semiconductor Science and Technology, 20: 49.
MITIN, V.V., KOCHELAP, V.A., AND STROSCIO M.A., 1999, quantum heterostructures Microelectronics and optoelectronics. Cambridge University press, Cambridge.
MORI N. AND ANDO T.,1989. Phys. Rev. B. 40: 61-75.
MORI N., TANIGUCHI K., AND HAMAGUCHI C., 1992. Effects of electron-interface phonon interaction on resonant tunneling in double-barrier heterostructures, Semiconductors Science and Technology, 7: 83-87.
NASH K.J.,1992. Phys. Rev. 7723: 46.
RABADANOV, M. R. 1999. J. Cryst. Growth, Vol. 198:1222p.
WANG, Z. L., 2004. ‘’Zinc Oxide Nanostructures Growth, Properties and Applications’’, Journal of Physics Condensed Matter, 16: 829.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : **Sait MODANLI**

Uyruğu : **TÜRKİYE CUMHURİYETİ**

Doğum Yeri ve Tarihi : **ŞANLIURFA - 13.08.1982**

Telefon : **05324584580**

e-mail : **smodanli@gmail.com**

EĞİTİM

Derece	Adı, İl, İlçe	Bitirme Yılı
Lise	:Gazi Lisesi, Şanlıurfa, Eyyubiye	2000
Üniversite	:Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Haliliye	2006

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2007-2020	Şanlıurfa Milli eğitim müdürlüğü	Öğretmen

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR