T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cu VE Co ORTAK KATKILI ZnS İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL, OPTİK VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Muhammed YEŞİLÇİMEN

FİZİK ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET..... i
ABSTRACT..... ii
TEŞEKKÜR..... iii
ŞEKİLLER DİZİNİ..... iv
ÇİZELGELER DİZİNİ..... v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ..... vi

1.GİRİŞ 1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... 2
2.1. Yarı İletkenler..... 2
2.1.1. Yarı iletkenlerin başlıca özellikleri..... 3
2.1.2. P ve N tipi yarı iletkenler..... 4
2.2. İnce Film Teknolojisi..... 6
2.2.1. İnce film elde etme yöntemleri..... 8
2.3. Fotokatalitik Etki Nedir?..... 8
2.3.1. Fotokatalizör..... 9
2.3.1.1. Bir fotokatalizör üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar..... 10
2.3.1.2. Fotokatalitik sistemlere etki eden faktörler..... 11
2.4.Çinko sülfür' ün fotokatalitik aktivitesi..... 12
3.MATERYAL ve YÖNTEM..... 13
3.1. ZnS ve Kobalt ve Bakır Katkılı ZnS Film Numunelerinin Hazırlanması..... 13
3.1.1. Numune kapları ve camların temizlenmesi..... 13
3.1.2. Çözeltinin hazırlanması..... 13
3.2. Filmlerin Kaplanması..... 16
3.2.1. %3 Kobalt katkılı ZnS Film Kaplamaları..... 16
3.2.2. %3 Kobalt ve %3 Bakır katkılı ZnS film kaplamaları..... 17
3.2.3. %3 Kobalt ve %5 Bakır katkılı ZnS film kaplamaları..... 17
3.3.İnce Filmlerde XRD, SEM, Elektriksel ve Optiksel Ölçümler..... 17
3.3.1. XRD ölçümleri..... 17
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri..... 18
3.3.3. İnce filmlerin optiksel özelliklerinin ölçümü..... 18
3.4. Fotokatalitik Etki Ölçümleri..... 18
3.4.1. Çözeltinin hazırlanması..... 19
3.4.2. Fotokatalitik etki ölçümleri..... 19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... 21
4.1. Giriş..... 21
4.2. İnce Filmlerin Analiz Sonuçları..... 21
4.2.1. İnce filmlerin SEM görüntüleri, EDX ve Haritalama Analiz sonuçları..... 21
4.2.2. Optik sonuçlar..... 29
4.3. İnce Filmlerin XRD Sonuçları..... 30
4.3.1. %3 Co katkılı ZnS, %3 Co ve %5 Cu katkılı ZnS, %3Co ve %5 Cu katkılı Zns ince filmlerin XRD sonuçları..... 30
4.4. İnce Filmlerin Fotokatalitik Etkisi..... 31
4.5. Fotokatalitik Verimin Ölçülmesi..... 32
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... 34
KAYNAKLAR..... 35

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Co ve Cu ORTAK KATKILI ZnS İNCE FİLMLERDE FOTOKATALİTİK ETKİ

Muhammed YEŞİLÇİMEN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Abdullah GÖKTAŞ
YIL: 2023, Sayfa:38

Işıkla bazı materyallerin etkileşimi sonucu oluşan fotokataliz olayı ZnS ve katkılı ZnS ince filmlerde incelendi. Fotokatalizörün ışıkla etkileşimi boyunca fotokatalitik reaksiyonlar devam eder. Kullanımı çok yaygın olan çinko sülfür (ZnS), Co ve Cu ortak katkılı ZnS deneylerimizde kullanılmıştır. Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle cam yüzeyde elde edilen ince filmlerin yapısal, optik ve fotokatalitik özellikleri, x-ışını kırınımı (XRD) analizi, enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) ve uv-vis fotospektometresi ölçümleriyle incelendi. Hazırlanan numunelerin fotokatalitik performansları araştırıldı. Elde edilen SEM ölçümlerine göre film kaplamaların yüzeye homojen olarak dağıldığı gözlemlendi. XRD spektrumundan elde edilen veriler filmlerin tek fazlı olduğunu gösterdi. Alınan optik ölçüm−sonuçları, Co ve Cu katkı oranın artmasıyla beraber geçirgenliğin azaldığını fakat emilimin arttığını gösterdi. Fotokatalitik ölçümlerine göre ZnS fotokatalitik verimi %40 iken, %3 kobalt katkılı ZnS'nin %50 verime yükseldiği, %3 kobalt ve %3 bakır katkılı ZnS' nin veriminin ise %30 'a düştüğü gözlemlenmiştir. Katkılanan bakır miktarının artmasıyla yani %3 kobalt %5 bakır katkılı ZnS için fotokatalitik verim %10 seviyelerine kadar düşmüştür. Yapılan bu incelemelere göre bakır oranının artmasıyla beraber fotokatalitik etkide verimliliğin azaldığı anlaşılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Fotokatalitik etki, sol-gel, Co ve Cu katkılı ZnS, ince film, fotokatalizör

ABSTRACT

MSc Thesis

PHOTOCATALYTIC EFFECT IN Co and Cu DOPED ZnS THIN FILMS

Muhammed YEŞİLÇİMEN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abdullah GÖKTAŞ
Year: 2023, Page:38

The photocatalytic effect, which is one of the phenomena due to the interaction of light with substances, were investigated for doped and undoped ZnS thin films. Photocatalytic reactions continue during their interaction with light. Zinc sulfide (ZnS), which is widely used today, and Co and Cu co-doped ZnS thin films were used in our experiments. In this study, the structural, optical and photocatalytic characteristics of thin films obtained on the glass surface by sol-gel method, were investigated by x-ray diffraction (XRD) analysis, energy dispersive x-ray spectrometry (EDX) and UV-VIS photo spectrometry measurements. Photocatalytic performance of the prepared samples was examined. According to SEM measurements, it was observed that the thin films were homogeneously distributed on the surface. The data from the XRD spectrum showed that the films were single-phase. According to photocatalytic measurements, it is observed that the ZnS photocatalytic yield is 40%, whereas it was increased to 50% efficiency for the 3% cobalt doped ZnS and decreased to 30% efficiency for the 3% cobalt and 3% copper co-doped ZnS thin films. With the increase in the amount of doped copper, that is, for 3% cobalt and 5% copper doped ZnS, the efficiency decreased to 10%. According to this analysis, it has been noticed that the increase in the copper ratio decreases the efficiency in the photocatalytic effect.

KEY WORDS: Photocatalytic effect, sol-gel, Co and Cu doped ZnS, thin film, photocatalyst

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada baş destekçi danışman hocam Doç. Dr. Abdullah GÖKTAŞ 'a teşekkür ederim. Çalışmalarımda ölçümlerin yazılmasına destek veren Levent BEYAZSAKAL' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı hazırlarken gerek akademik bilgisi gerek samimiyeti ile sürekli destekçim olan Ar. Gör. Fuat BİLİCAN ve Mehmet Selim Aslan' a ayrıca katkılarından dolayı teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri;a) İletken, b) Yarıiletken c)Yalıtkan…… 3
Şekil 2.1. N tipi yarı iletken oluşumu……..... 5
Şekil 2.2. P tipi yarı iletken oluşumu…… 6
Şekil 3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)…… 17
Şekil 3.2. Perkin-Elmer 25 uv spektometre…….. 18
Şekil 3.3. pH metre…… 19
Şekil 4.1. Yüzde 3 Co (a), %3 Co+ %3 Cu katkılı (b) ve), %3 Co+ %5 Cu katkılı (c), ZnS ince filmlerinin SEM yüzey görüntüleri ve %3 Co katkılı ZnS ince filminin yan kesiti (d)……. 21
Şekil 4.2. Yüzde 3 Co katkılı ZnS ince filmlerinin EDX analiz spekrumu (İçteki tablo elementlerin % oranın göstermektedir.)……. 23
Şekil 4.3. Yüzde 3 Co katkılı ZnS ince filmlerinin haritalama görüntüleri……. 23
Şekil 4.4. Yüzde 3 Co ve %3 Cu ortak katkılı ZnS ince filmlerinin EDX analiz spektrumu (İçteki tablo elementlerin % oranın göstermektedir.)…… 24
Şekil 4.5. Yüzde 3 Co ve %3 Cu ortak katkılı ZnS ince filmlerinin haritalama görüntüleri: (a) Film, (b) Cu, (c) Co, (d) Zn ve (e) S dağılımlarını göstermektedir…….. 25
Şekil 4.6. Yüzde 3 Co ve %5 Cu ortak katkılı ZnS ince filmlerinin EDX analiz spektrumu (İçteki tablo elementlerin % oranın göstermektedir.)…….26
Şekil 4.7. Yüzde 3 Co ve %5 Cu ortak katkılı ZnS ince filmlerinin haritalama görüntüleri: (a) Film, (b) Cu, (c) Co, (d) Zn ve (e) S dağılımlarını göstermektedir…….27
Şekil 4.8 Emilim dalga boyu grafiği…… 28
Şekil 4.9 Geçirgenlik Dalgaboyu grafiği……..28
Şekil 4.10 Sırasıyla Saf Zns , %3 Kobalt Katkılı ZnS, %3 Kobalt ve %3 Bakır Katkılı ZnS, %3 Kobalt ve %5 Bakır Katıkılı ZnS…….31
Şekil.4.11 ZnS, %3 kobalt katkılı Zns, %3 kobalt %3 bakır katkılı ZnS, %3 kobalt %5 bakır katkılı ZnS…… 32

ÇİZELGELER DİZİNİ

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Co	Kobalt
Cu	Bakır
e-	Elektron
$e^{-¿}_{İB}$	Elektron fazlalığı
eV	Elektron volt
e^{v}	Valans-bandı
e^{g}	Yasak-enerji aralığı
FWHM	Pik şiddetinin maksimum yükseklik yarı genişliği
h	Planck sabiti
h^{+}_{DB}	Elektron boşluğu
Si	Silisyum
TiO2	Titanyum dioksit
UVA	315 – 400 dalga boyu aralığında ışımalar
UVC	100- 280 nm dalga boyu aralığında ışımalar
Uv	Ultra-viyole
ZnS	Çinko Sülfür
λ	Dalga boyu
μ	Mobilite

1. GİRİŞ

Teknolojinin önemi günümüzde kullanım alanlarının yaygınlaşması ve insan hayatını kolaylaştırdığı için hızla artmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle, geliştirilen cihazlar sayesinde ince filmlerde kristal yapıların, elektriksel özelliklerin ve optiksel özelliklerin daha detaylı incelenebilmesi imkânı olmuştur. Elde edilen veriler ince film teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Akkoyunlu, 2000).

Bugünkü teknolojinin geliştirilmesi ve gelecek nesil teknolojide kullanılacak cihaz üretiminde yerini alacak teknoloji muhtemelen, 21. yüzyılda yeni bir sanayi devrimi olan nano teknolojidir. Nanoteknolojinin kullanım alanları her geçen gün giderek artmakta ve birçok alanda kullanılmaktadır. Nanoteknoloji sanayide, bilişim teknolojilerinde, sağlık sektöründe geliştirilerek günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değiştirilecektir. Nanoteknolojinin amacı materyalleri geliştirme, verimliliği arttırma ve ebatlarını küçültmektir (Akkoyunlu, 2000).

Çinko Sülfür (ZnS) yasak bant aralığı 3.6 ile 3.9 eV arasında değişebilen bir yarıiletken materyaldir. ZnS yarı iletkenleri optik geçirgenlikleri görünür bölgede yüksek (%80) olabilen, kararlı ve lüminesans özelliği olan çevre dostu bir malzemedir. Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı teknolojide gaz sensörleri, lazerler, LED ekran teknolojisi gibi birçok yaygın kullanımları vardır (Aksoy, 2006).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

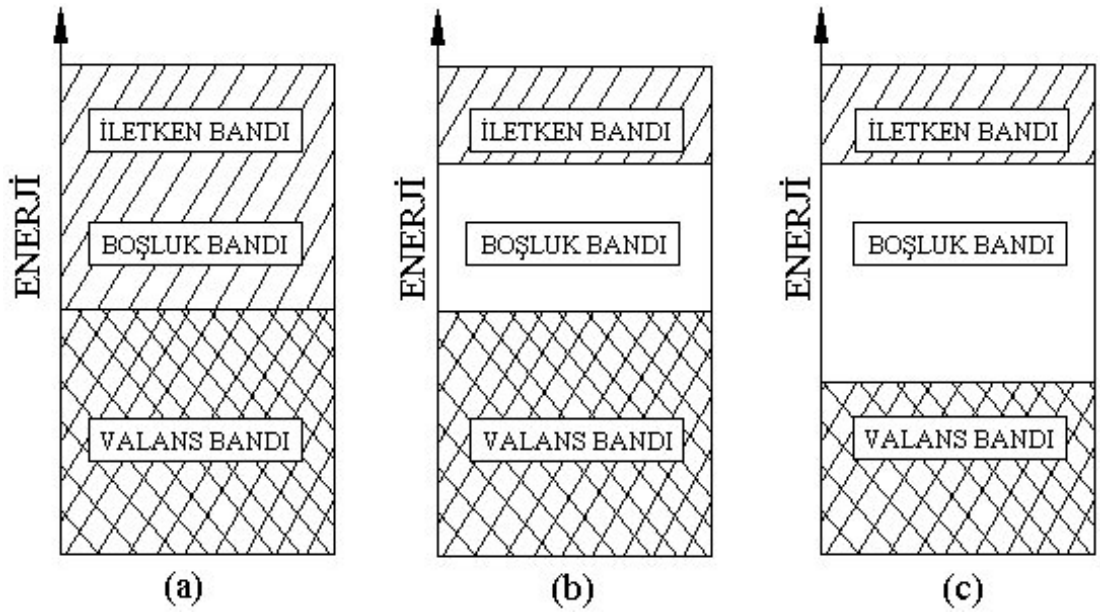
Saf ve kadmiyum (Cd) katkılanmış ZnS nanoparçacıklarında fotokatalitik etki incelenmesi sonucu foto aktivitenin arttığı gözlemlenmiştir (Suganya ve ark; 2019).Katkısız ZnS ve Co katkılanmış ZnS'nin fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucu Co katkılanmış ZnS'nin foto katalitik etkisinin daha yüksek olduğu metilen mavisinin güneş ışığı altında renk değişimi izlenerek değerlendirilmiştir (Abdelhak ve ark; 2021).

Bakır (Cu) parçacıklarıyla cam yüzeylerdeki ZnS ince filmlerin bakır katkılanma oranı %0-9 arasında değişkenlik gösterecek şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan filmlerde XRD ölçümleri sonucunda Cu içeriğinde altıgen ZnS'nin varlığı gözlemlenmiştir. Tavlama esnasında taneciklerde büyüme gözlemlenmiştir. ZnS, Cu'nun fotokatalitik etki davranışına göre metilen mavisi bozunması ölçülmüştür. Fotokatalitik aktivitenin artan Cu miktarıyla azaldığı gözlemlenmiştir. Optik ölçümler sonucu optik geçirgenliğin azaldığı gözlemlenmiştir (Mohamed, 2010).

2.1. Yarı İletkenler

Katı malzemeler iletken, yalıtkan ve yarı iletken olarak elektriksel özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Katıların bant teorisi malzemenin iletken mi, yalıtkan mı olduğunu belirgin halde gösterir. Yarıiletkenler metalin ve yalıtkanın özelliklerine göre farklılıklar gösteren malzemelerdir. Arı halde bulunan yarı iletkende iletkenlik, elektronların diğer banda geçmesi sonucu gözlemlenir ve bant yapısı yarı iletkenlerde elektronlar atom yörüngelerine Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Valans bandındaki değerlik elektronun serbest hale geçmesi, malzemenin iletkenlik özelliği kazanması demektir. Alt yörüngelerdeki elektronlar çekirdeğin uyguladığı çekim kuvvetinden dolayı aynı yörüngede hareketlerine devam ederler. Bu elektronların valans bandından ayrılabilmesi için dışarıdan yeterli bir enerji almalıdır. İletkenlik bandına ulaşan elektron valans bandından bu enerji sayesinde

çıkmıştır. Yarı iletkenler bant aralıklarına göre değişkenlik gösterir (0.2 eV ile 4 eV arasında). Mutlak sıfırda yarı iletkenler yalıtkanların yapısıyla benzerlik göstermektedir. Benzerlikten dolayı düşük sıcaklıklarda iletkenlik seviyeleri çok düşük, mutlak sıfırda yalıtkandırlar. Yalıtkan malzemelerde bant aralığı çok fazla iken yarı iletkenlerde daha azdır. İletkenlik bandı geçişi için ihtiyaç duyulan enerji miktarı daha azdır (Modanlı, 2020).



Şekil 1.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri; a) İletken, b) Yarıiletken c) Yalıtkan

2.1.1. Yarı iletkenlerin başlıca özellikleri

Yarı iletkenler, mekanik enerjiyle iletkenlik özelliğini kazanabilen, oda şartlarında yalıtkan olan malzemelerdir. Bu malzemeler ısı etkisi, ışık enerjisi, manyetik etki veya potansiyel fark altında iletken özellik gösterirken, etkiler kaldırıldığında tekrar yalıtkan duruma dönerler. Sahip olduğu bu özellik elektronik cihazlarda en çok tercih edilme sebebi olmuştur. Yapay olarak elde edilebilen yarı iletkenler, doğada element halinde de bulunabilir. Kristal yapıya sahiptir. Atomları kübik kafes sistemiyle belirli bir düzen halinde dizilmiştir. Yarı iletkenlere çeşitli katkılar yapılarak yine aynı etkilerle iletkenliklerini arttırabilmek mümkündür. Bu

özelliğiyle elektronik devre elemanları üretiminde yaygın kullanımı vardır (Modanlı, 2020).

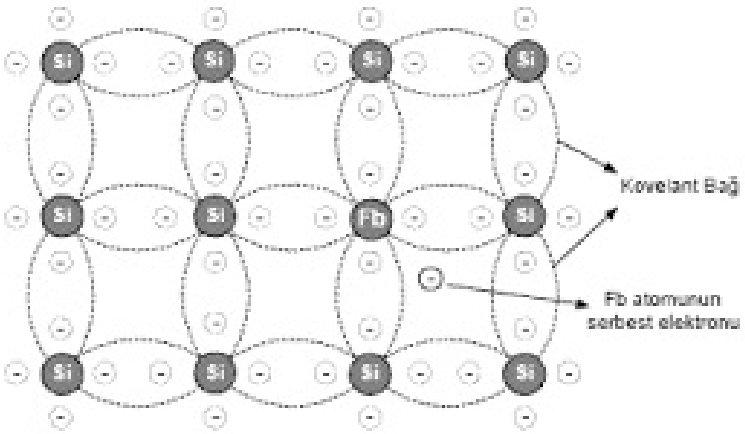
2.1.2. P ve N tipi yarı iletkenler

Bazı yarı iletken elementlerin kristalleri normal şartlarda serbest elektrona sahip değildir saf kristal yapıda bulunurlar. Bu kristallere çeşitli katkı maddeleri eklenerek iletkenlikleri yükseltilebilir. Katkı maddesinin çeşitliliğine göre N tipi ve P tipi olmak üzere iki çeşit yarı iletken üretimi sağlanabilir (Modanlı, 2020; Goktas, 2019).

2.1.2.1. N tipi yarı iletkenler

İletim çoğunlukla elektronla oluyorsa buna n – tipi yarı iletken denir. Çoğunluk yük taşıyıcısı olarak elektron görev alır. Yarı iletken malzemeler verici (donör) atomları ile katkılanmıştır. Örnek olarak, IV. grupta yer alan silisyuma V. Grup elementlerinden birinin katkılanmasıyla n – tipi silisyum yarı iletken elde edilmiş olur (Tyagi ve ark; 1991).

Beş valans elektronuna sahip V. Grup elementleri katkılama atomu olarak kullanılırlar. Silisyumun V. Grupta yer alan fosfor elementi ile katkılanmasını gözlemleyelim. Silisyumun son yörüngesinde sahip olduğu dört adet değerlik elektronu varken fosforun değerlik elektron sayısı beştir. Fosforun sahip olduğu beşinci değerlik elektronu silisyumun dört elektronu ile kovalent bağ yaparken bir elektron serbest hareket edebilmektedir. Fosfor atomu küçük enerjilerle iyonlaşabilecek duruma dönüşür. Fosfor atomuyla katkılanmış silisyum yarı iletken özelliği göstermektedir. Fosfor atomlarının yasak enerji aralığı daha azdır. Böylece elektronların iyonlaşarak iletim bandına geçmesi daha kolaydır. Elektronların yoğunlukları donör yoğunluklarına bağlı olarak, elektronların elektrik iletkenlik katkısı hollere göre daha fazladır (Aksoy, 2006).

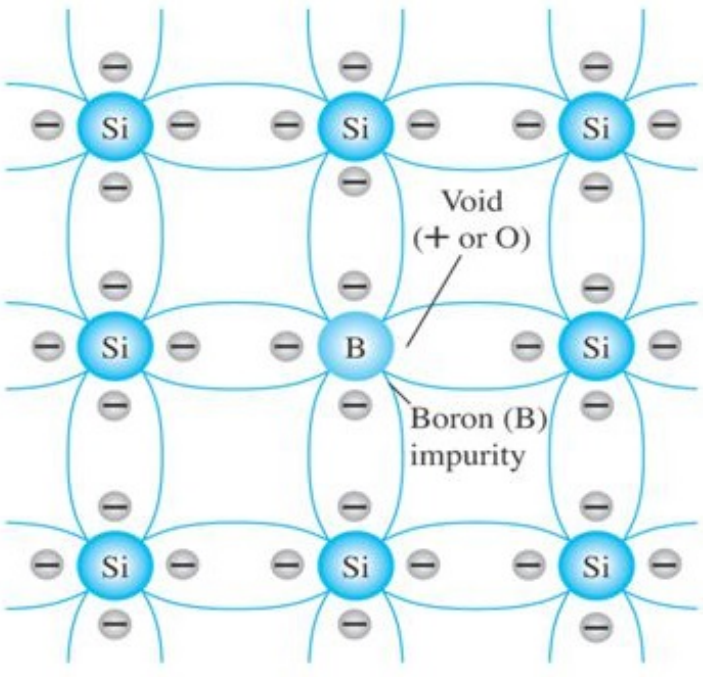


Şekil 2.1. N tipi yarı iletken oluşumu (Modanlı, 2020)

2.1.2.2. P tipi yarı iletkenler

P tipi yarı iletkenlerde elektriksel iletim çoğunlukla holler sayesinde olmaktadır. Bu tür yarı iletkenlerin hol yoğunlukları elektron yoğunluğuna kıyasla daha fazladır. Silisyum kristaliyle bor atomu belirli bir oranda katkılanarak p tipi yarı iletkenin hazırlanmasını göz önüne alalım. Kovalent bağ yapan silisyum atomuyla bor atomunun bir elektron eksiğini diğer Si-Si bağ yapılarından bir elektronunu yakalayarak tamamlar. Bor atomu ortamdan elektronu yakalayan akseptördür. Bu olay bir hol oluşumunu gösterir. Akseptör iyonları enerji seviyesi değerlik bant sınırına yakındır (Tyagi ve ark; 1991).

P-tipi yarıiletkenlerde azınlık taşıyıcıları elektronlar (n), çoğunluk yük taşıyıcıları ise hollerdir (p). Holler elektriksel iletkenlik olarak elektronlara göre daha fazla katkısı vardır (Aksoy, 2006).



Şekil 2.2. P tipi yarı iletken oluşumu (Modanlı, 2020)

2.2. İnce Film Teknolojisi

Metal ve ametal gruplarından olup, erime ısısı çok yüksek (1500-2000 ^{0}C) olan maddeler üzerinde oluşturulan ve birkaç mikron ile 10-1500 nm inceliğe sahip kaplamalara ince film denilmektedir (Modanlı, 2020). İnce filmler, kaplanacak parçacıkların kaplanacağı yüzeye ayrı ayrı dizilmesiyle hazırlanır. 19. yüzyılın ortalarından günümüze kadar ince filmler üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır. Son dönemlerde elektrik ve elektronikte çok geniş bir kullanım alanı haline gelen ince filmlerin en yoğun kullanımı yarı iletken sanayisidir. Transistör, ışık yayan diyot, ekran ve lazer bu teknolojiyle yapılan malzemelerdir. Gece görüş dürbünlerinde, güneş pillerinde temel olarak kullanılan teknoloji de bu uygulamalarla elde edilmiştir (Aksoy, 2006; Modanlı, 2020).

Hacimli (bulk) malzemelerde bulunmayan pek çok özellik kaplama teknikleri ve kaplama koşullarındaki farklılıklardan dolayı gözlemlenmiştir. Bu durum, ince film malzemelerin hacmi daha fazla olan materyallere göre daha etkileyici özellikler

kazanmasını sağlar (Wasa ve Hayakava, 1992). İnce filmlerin üstün olduğu bazı durumlar madde madde sıralanmıştır:

- Hacmi büyük olan malzemelerin olmayan ölçülerde saf malzemelerin elde edilmesi,
- Atomik büyütülmesiyle filmlere has özelliklerin elde edilmesi ve özelliklerin kontrol edilmesi.
- Küçük boyutlu geometrili üç boyutlu oluşturulabilmesi, her yerinde aynı olabilirliğinin kontrolü,
- Art arda yapılabilen işlemler sayesinde çok katmanlı ve değişik özelliklerin olduğu filmlerin yapımı,
- Kalınlığın, kristal yönlenmesi ve çok katlı yapıların sebep olduğu ebat etkilerinin kontrolü,
- Kaliteli malzemenin tasarrufu,
- Üretilmesi hızlı, ergonomik, endüstriye uygun ve maliyeti düşük bir teknik olması,

Çevre kirliliğinin temizlenmesi için kullanılmaya başlanan en verimli yöntemlerden biri ışığın katalizör etkisidir. Uygun bir fotokataliz ve ışık bir araya geldiği zaman, kendiliğinden temizleme işlemi başlamaktadır. Güneşten gelen UV yayınımı çevremizde santimetre kareye mili watlık 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 kullanıldığı takdirde doğadaki su, hava ve çeşitli alanlar üzerinde İstenmedik organikleri ortadan kaldırılarak temizlenmesi anlamındadır. Işıkla etkileşime girdiğinde pasif halden çıkarak, aktif yüzeyler meydana getiren bu yarı iletken fotokatalizör olarak ifade edilir (Modanlı, 2020).

2.2.1. İnce film elde etme yöntemleri

Araştırmaların yapıldığı laboratuvarlarda ve endüstri çalışmalarında, buhar kullanılarak ve çözelti kullanılarak iki farklı yöntemle ince filmler elde edilebilir. Hangi yöntemin tercih edileceği fiziki özellikler, kimyasal özellikler, teknolojik özelliklerle birlikte ekonomiklik de önemli ölçüde belirleyicidir. Şeffaf iletken ince filmlerin elde edilmesi için en yaygın kullanımı olan ve verimi yüksek sonuçların alındığı yöntemler olarak; kimyasal buharlaştırma yöntemi, vakumlu buharlaştırma yöntemi, püskürtme yöntemi ve saçma yöntemi kullanılmaktadır (Aksoy, 2006).

2.3. Fotokatalitik etki nedir?

Sanayinin gelişmesi yeni bazı problemlere çözüm sağlarken, yeni sorunları beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan en temeli çevre kirliliğidir. Çevre kirliliği nedeniyle bozulan ekolojik denge canlıların yaşamını olumsuz etkilemektedir. Çevreye dost ürünler üretilerek ve geliştirilerek bu sorunları çözülebilmektedir. Çevresel kirlilikle beraber ortaya çıkan virüs veya bakteriler gibi insanın sağlığına ciddi zararlar verebilen yapıları da üretmek kaçınılmazdır. Bundan dolayı çevre kirliliğini azaltmak virüsleri veya bakterileri yani zehirli organik yapıların bozunumunu sağlayan hatta kendi kendini temizleyebilen çevrenin dostu olan fotokatalitik sistemlerin gelişimi devam etmektedir (Modanlı, 2020).

Fotokatalitik gelişen teknolojiyle bilim insanları tarafından keşfedilen yeni bir kavramdır. Organik maddelere ve insanın yaşamına zararsız, etkinliğini uzun süreli koruyabilen ve ışığın enerjisi yardımıyla kimyasal reaksiyon oluşması olayıdır (Modanlı, 2020).

Fotokataliz olayı, fotokatalitik sistemlerin temelini oluşturmaktadır. Bir ışık reaksiyonun katalizör varlığında hazırlanması fotokatalitik olarak tanımlanabilir Fotokatalitik sistemlerin gelişmesi fotokataliz olayını temele alarak gerçekleşmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlar, ışık kaynağının yaydığı foton enerjisinin soğrulmasıyla

maddenin üzerinde kimyasal tepkimenin gerçekleşmesine neden olurlar (Modanlı, 2020).

2.3.1. Fotokatalizör

Işığın varlığı ile reaksiyona geçerek aktif hale gelen, kuvvetli yükseltgenmiş veya indirgenmiş aktif yüzeylerin oluşmasını sağlayan yarı iletken olarak tanımlanabilir. Bir fotokatalizör de olması gereken başlıca özellikler şunlardır:

•Kimyasaldan, dış etkiden olabildiğince az etkilenmeli,
• Uv-vis ışıklarıyla aktif hale dönmeli,
• Ekonomik olmalı,
• Kolaylıkla sentezlenebilir olmalı
• Toksik olmamalıdır,
• Foto aktivite seviyesi yüksek olmalı,
• Geniş yüzeyinin olması, saflığı ve nano boyutlu kristal yapısının olmalıdır,

Yukarıda belirtilen özelliklerin biri sağlanamadığı takdirde ideal bir foto katalizörden bahsedilmesi oldukça güçtür. Fotokataliz etkileşim ortamı olarak, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılabilir. Reaksiyon sistemin tek fazındaysa homojen fotokataliz, ara yüzeyde veya fotokatalizör yüzeyinde ise heterojen fotokataliz sistemidir. Heterojen fotokatalizörlerin kullanım alanları kötü koku moleküllerinin parçalanmasında, gaz kirliliği temizliğinde, hidrojenin transferinde, su ve farklı yüzeylerin temizliği gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Gelişmiş yükseltgenme teknolojileri denilen teknolojilerde bu reaksiyonlar yer almaktadır. Heterojen fotokatalizörlerin bir diğer özelliği ise katı-sıvı, katı-gaz ara yüzeyinde, gaz fazında, sulu çözeltilerde veya sıvı faza sahip ortam çeşitliliğine göre etkin olabilir. Yarı iletkenlerin karakterize edilmesi ‘’bant teorisi’’ ile açıklanabilir. Bant olarak adlandırılan elektronik enerjiyi seviyelerine göre fonksiyonlandırmasıyla ve bant teorisiyle tanımlanabilir. Materyaller bantların arasındaki enerji boşluklularına göre sınıflandırılmıştır. Valans bandı ile iletkenlik bandı birbirine çok yakın olan malzemelere iletken maddeler, valans bandı ile iletkenlik bandı arasında

enerji farkı oldukça fazla ise bu maddelere yalıtkan maddeler denir. Yarı iletkenlerde ise bu değer yalıtkan ve iletken arasındadır. Elektronların iletkenlik bandına geçmesi ısı, ışık, manyetik ya da elektriksel dış etkilerle gerçekleşir. Bu etkinin gerçekleşmesine neden olan enerji ışık olursa bu maddelere ‘’fotokatalizör’’ denir (Sayılkan, 2007).Günümüzde aşağıdaki özelliklerinden dolayı fotokatalizörün çok fazla kullanılma nedeni vardır (Sayılkan, 2007) :

- Uygulanması bakımından basit bir yöntem olması
- Ucuz olması
- Organik kirliliği minimum seviyeye indirmesi
- Tepkime sonunda zararı olmayan malzemeler meydana getirmesi (Sayılkan, 2007).

2.3.1.1. Bir fotokatalizör üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar

Yarı iletkendeki, değerlik bandında bulunan bir elektrona verilmesi gereken minimum ışık enerjisi bant boşluğunun enerjisine sahip olmalıdır. Uyarılan elektron sonucunda değerlik bandında elektron boşluğu (h^{+}_{DB}), iletkenlik bandında ise elektron fazlalığı ($e^{-}_{İB}$) oluşur (Hermann, 1999).

$$\text{Yarıiletken} \longrightarrow e^{-}_{İB} + h^{+}_{DB} \qquad (2.1)$$

Oluşan holler elektron gibi bir parçacığın özelliklerini gösterir. Uyarılmış elektronlar ve uyarılan elektronun yerinde oluşan boşluklar redoks tepkimesinde birlikte yer alırlar (Hermann, 1999).

$$-¿ + \overset{-¿}{D} \rightarrow \overset{¿}{D} \qquad \overset{¿}{e_{İB}} \qquad (2.2)$$

$$+¿ + \overset{+¿}{D} \rightarrow \overset{¿}{D} \qquad \overset{¿}{h_{DB}} \qquad (2.3)$$

Burada, elektron boşlukları yükseltgen reaktif, uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak davranmaktadırlar. Bir yarı iletkende elektronun indirgenme gücü boşluğun yükseltgenme gücünden daha azdır. Bu nedenle yarı iletken yüzeyine soğrulacak madde ile ilk önce elektron boşlukları etkileşir. Bu durumda bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir (Hermann, 1999) :

- Fotokatalizörün ışığın emilimi ile uyarılması,
- Reaktif maddenin sıvı fazdaki katalizörün yüzeye aktarılmasıyla adsorpsiyonu,
- Yükseltgenme reaksiyonlarıyla indirgenme reaksiyonlarının adsorpsiyon fazında olması,
- Fotokataliz sonucunda fotokatalizörün yüzeyinde oluşan ürünün ya da ürünlerin adsorpsiyonu (Hermann, 1999).

2.3.1.2. Fotokatalitik sistemlere etki eden faktörler

Organik madde konsantrasyonu, ışın şiddeti pH, sıcaklık, katalizör miktarı ve oksidant derişimi gibi çeşitli parametreler fotokatalitik yıkım yönteminde etkindir (Modanlı, 2020).

Yüzeyin ve parçacık boyutunun etkileri; bilim insanları tarafından yapılan araştırmalarda yarı iletkenin yüzey alanıyla fotokatalitik etkisinin doğru orantılı olduğu gözlemlenirken, aksi yönde sonuç veren çalışmalar da mevcuttur. Bu yüzden, hangi parametrenin neyi nasıl etkilediği yönünde netlik yoktur (Modanlı, 2020).

Metal iyonu eklenmesi, farklı fazla teması sırasında fotokatalitik aktivasyon görülen yarı iletkende tekrar yük dağılımı olduğu gözlemlenmiştir. Temas halindeki farklı fazla, üst bölgede yük birikmesi ya da tükenmesinden dolayı bozulabilir. Geçmiş çalışmaların bazılarından elde edilen verilere göre yarı iletkenin üst

bölgesindeki aktiflik gözlemlenen bölgenin seyrelmesi bunun sonucunda fotokatalitik aktiviteyi düşürdüğü gözlemlenmiştir (Modanlı, 2020).

Kirlilik derişimi; yarı iletkenin üst bölgesindeki kirlilik OH radikalleri ile doğrudan bağlantılıdır. Kirlilik miktarına bağlı olarak moleküler arası tepkimenin hızlı artabilirken miktarın artması bu hızı düşürebilmektedir (Modanlı, 2020).

Fotokatalizör miktarı, reaksiyonlar katalizör ile kirlilik molekülleriyle birlikte olduğu bir süspansiyondaysa, katalizör miktarı aktiviteyi de etkiler. Bunun için sentez yöntemiyle, yüzeyin özelliklerine göre bu miktar değişiklik gösterir. Genel olarak kirlilik miktarıyla doğru orantılı olarak değişimler gözlenmiştir. Bu oranın dışına çıkıldığında fotokatalitik parçalanma hızında yavaşlama görülmektedir. Çünkü miktarın artması ışık ile uyarılamayıp aktif hale geçemeyen temel haldeki tanecikler de olacaktır (Modanlı, 2020).

Işık şiddeti, doğal gün ışığında yapılan deneylerde yapay Uv ışık kaynakları ile yapılan deneylere göre başlangıçta tepkime hızı artarken daha sonra sabit kaldığı gözlemlenmiştir. . Su moleküllerinin etkisi, yarıiletkenlerin Uv ışını ile reaksiyonun akabinde oluşan boşluklar yükseltgen etki ile hidroksil radikalleri oluşturmak için yüzeyi terk eder (Modanlı, 2020). Çünkü ışık yoğunluğu ile tepkime hızı doğru orantılıdır ve gün ışığının ışık şiddeti daha fazladır

2.4. Çinko Sülfür' ün Fotokatalitik Aktivitesi

Oda sıcaklığında 3,6 – 3,7 eV gibi geniş bant aralığı olan ZnS yarı iletkenlerden en sık kullanılan bileşiklerden biridir. Sahip olduğu geniş bant aralığından dolayı teknolojinin çeşitli noktalarında kullanılan ZnS'nin en yaygın kullanımı güneş pilleri, elektrolüminesans aygıtlar ile optoelektronik cihazlardır. Nano boyutlu ZnS materyaller fotokatalitik çalışmalarında oldukça ilgi görmüştür. Yapılan deneyin amaçlarına göre TiO_2'den daha verimli olduğu durumlarda gözlemlenmiştir, fakat sadece doğal ışık ve Uv ışınları altında foto korozyonu görülmektedir. Yüksek pH reaksiyon hızını yüksek oranda azalttığından dolayı

birçok uygulamasında engelleyici bir rol almaktadır. Foto korozyon duyarlılığının artması ZnS ’ün oldukça iyi bir fotokatalizöre dönüştürebilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 ZnS ve Kobalt ve Bakır Katkılı ZnS Film Numunelerinin Hazırlanması

3.1.1. Numune kapları ve camların temizlenmesi

Camlar öncelikle simetrik olacak şekilde istenilen ebatlarda kesildi. Yumuşak bir sünger ve deterjanla yıkandı. Saf suyla durulandıktan sonra su lekelerinin oluşmaması için kurulandı. Kurutulan malzemeler önce propanol dolu hazneye bırakılarak 20 dakika titreştirildi cımbızla çıkarılıp kurutulmasının akabinde aseton dolu haznede 20 dakika bekleyecek şekilde ultrasonik banyoda kaldıktan sonra fön makinası ile tekrardan kurutuldu. Kuruyan camlar vakumlu plazma cihazı içinde 30 dakika ayrıca bekleyerek yüzeydeki oksit tabakaların temizliği yapıldı. Camların muhafaza edileceği kaplarda temizlendikten sonra temizlenen camlar kabın içerisine bırakılarak parafilm ile kapatılarak hava ile teması kesilmesiyle çözelti hazırlığı işlemlerine geçildi.

3.1.2. Çözeltinin hazırlanması

3.1.2.1. ZnCoS çözeltisinin hazırlanması

ZnS, Co katkılı ZnS ve Cu katkılı ZnS: Co filmlerinin hazırlanması için çözeltileri aşağıdaki gibi üç ayrı ayrı kaplarda hazırlandı.

1.kap

0,213 gr çinko (Zn) asetat hassas terazi ile ölçümü yapılıp üstüne 12 ml metanol, 4ml etanol ve 4 ml gliserik asit ile beherde manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi. Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı. Diğer çözeltilerin hazırlanması için hazırlıklara geçildi.

2.kap

0,009 gr kobalt (Co) nitrat %3 olacak şekilde hassas terazide ölçüldükten sonra behere 8 ml metanol eklendi. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi. Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı. Diğer çözeltilerin hazırlanması için hazırlıklara geçildi.

3.kap

Sülfür (S) kaynağı için thiourea kullanıldı. Uçucu olmasından dolayı hesaplamaların 3 katı miktar olarak 0,600 gr thiourea tartılarak beherde üzerine 3 ml metanol, 2ml etanol, 2 ml glasiyel asetik asit eklendi. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi. Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı.

Hazırlanan çözeltilerin çözünmesiyle tek beherde birleştirilip tüm çözeltiye 2ml trietanolamin eklenip 1 gün karıştırıldıktan sonra içinden magnet alınıp camların kaplanması için bekletildi.

3.1.2.2. %3 kobalt ve %3 bakır katkılı ZnS çözeltisinin hazırlanması

1.kap

0,206 gr Zn asetat hassas terazi ile ölçümü yapılıp üstüne 12 ml metanol, 4ml etanol ve 4 ml glasiyel asetik asit ile beherde manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi. Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı. Diğer çözeltilerin hazırlanması için hazırlıklara geçildi.

2.kap

0,018 gr Co nitrat %3 olarak hassas terazide ölçüldükten sonra behere 8 ml metanol eklenip çözünmesi beklenildi. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi. Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı. Diğer çözeltilerin hazırlanması için hazırlıklara geçildi.

3.kap

0,0072 gr bakır (Cu) nitrat hassas terazide ölçülerek behere eklendi. Akabinde çözünmesi için üzerine 8 ml metanol eklenerek manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi. Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı. Diğer çözeltilerin hazırlanması için hazırlıklara geçildi.

4.kap

S kaynağı için thiourea kullanıldı. Uçucu olmasından dolayı hesaplamaların 3 katı miktar olarak 0,600 gr thiourea tartılarak beherde üzerine 3 ml metanol, 2ml etanol, 2 ml arsenik asit eklendi. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi. Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı. Diğer çözeltilerin hazırlanması için hazırlıklara geçildi.

Hazırlanan çözeltilerin çözünmesiyle tek beherde birleştirilip tüm çözeltiye 2ml trietanolamin eklenip 1 gün karıştırıldıktan sonra içinden magnet alınıp camların kaplanması için bekletildi.

3.1.2.3. %3 kobalt ve %5 bakır katkılı ZnS çözeltisinin hazırlanması

1.kap

0,202 gr Zn asetat hassas terazi ile ölçümü yapılıp üstüne 12 ml metanol, 4ml etanol ve 4 ml glasiyel asetik asit ile beherde manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi. Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı. Diğer çözeltilerin hazırlanması için hazırlıklara geçildi.

2.kap

0,018 gr Co nitrat %3 olarak hassas terazide ölçüldükten sonra behere 8 ml metanol eklenip çözünmesi beklenildi. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi. Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı. Diğer çözeltilerin hazırlanması için hazırlıklara geçildi.

3.kap

0,0242 gr Cu nitrat hassas terazide ölçülerek behere eklendi. Akabinde çözünmesi için üzerine 8 ml metanol eklenerek manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi. Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı. Diğer çözeltilerin hazırlanması için hazırlıklara geçildi.

4.kap

S yerine thiourea kullanıldı. Uçucu olmasından dolayı hesaplamaların 3 katı miktar olarak 0,600 gr thiourea tartılarak beherde üzerine 3 ml metanol, 2ml etanol, 2 ml gliserik arsenik asit eklendi. Çözelti berraklaşıp tam çözünene kadar beklenildi.

Üstüne parafilm çekilip hava ile etkileşimi kesildi. Çözeltinin saf halde kalması sağlandı.

Hazırlanan çözeltilerin çözünmesiyle tek beherde birleştirilip tüm çözeltiye 2ml trietanolamin eklenip 1 gün karıştırıldıktan sonra içinden magnet alınıp camların kaplanması için bekletildi.

3.2. Filmlerin Kaplanması

Sol-gel daldırma yöntemi ile kaplanan ince filmler dip-coater cihazında hazırlandı. 300 °C ye ayarlanan fırının önce istenilen sıcaklığa gelmesi yaklaşık yarım saat beklenildi. Daldırılma hızları 200cm/dk olan her film fırında ısıtıldıktan sonra 80 saniye soğuyacağı biçimde ayarlandı.

3.2.1. %3 kobalt katkılı ZnS film kaplamaları

Fırın sıcaklığı 300 °C ulaşmasının akabinde camlar cihaza sabitlenerek altına kaplanacak olan çözelti haznesi bırakıldı. Her kaplama için 20 dip yapıldı.7 adet numune yapıldıktan sonra 600°C de filmler 45 dk tavlanma işlemine bırakıldı. Tavlama işleminin bitmesiyle numunelerin bilgileri kaydedilerek muhafaza edilecek kaplara konuldu.

3.2.2. %3 kobalt ve %3 bakır katkılı ZnS film kaplamaları

Fırın sıcaklığı 300 °C ulaşmasının akabinde camlar cihaza sabitlenerek altına kaplanacak olan çözelti haznesi bırakıldı. Her kaplama için 20 dip yapıldı.7 adet numune yapıldıktan sonra 600°C de filmler 45 dk tavlanma işlemine bırakıldı. Tavlama işleminin bitmesiyle numunelerin bilgileri kaydedilerek muhafaza edilecek kaplara konuldu.

3.2.3. %3 kobalt ve %5 bakır katkılı ZnS film kaplamaları

Fırın sıcaklığı 300 °C ulaşmasının akabinde camlar cihaza sabitlenerek altına kaplanacak olan çözelti haznesi bırakıldı. Her kaplama için 20 dip yapıldı.7 adet numune yapıldıktan sonra 600°C de filmler 45 dk tavlanma işlemine bırakıldı. Tavlama işleminin bitmesiyle numunelerin bilgileri kaydedilerek muhafaza edilecek kaplara konuldu.

3.3. İnce Filmlerde XRD, SEM, Elektriksel ve Optiksel Ölçümler

3.3.1. XRD ölçümleri

X ışını kırınımı, ince filmlerin ve maddelerin fiziki özelliklerini bozmadan, fiziksel özelliklerini ve kimyasal bileşiklerin kristal yapılarının bilgisini sağlayan yöntemlerden biridir. X-ışınlarının esnek olarak saçılmasına dayalı ölçümler numunelerde kırınımın gözlemlenmesi ve uzun erimli yapıda olduklarını gösterir. Kırınım olayı tüm elektromanyetik dalgaların ortak özelliğidir. Işığın geliş açısına bağlı olarak materyal içerisinde aldığı yol değişiklik gösterir. Normale yaklaştıkça kırınım azalacağından materyal içerisinde alacağı yol da azalacaktır.

Yapılan deneyimizde ince filmlerimiz X-ışını kırınım analizi, Rigaku Ultima III difraktometresi kullanıldı. Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde $20° < 2\Theta < 70°$ aralıklarında açılarla yapılmıştır.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri

Hazırlanan çözeltiler sol-jel yöntemiyle elde edilmiş olup filmlerin yüzeylerini incelemek için Harran Üniversitesi Zeiss Evo 50 SEM (Şekil.3.1.) kullanıldı. İnce filmlerin elementsel stokiyometrik oranını belirlenmesi için numuneler 30 keV altında incelendi.



Şekil 3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3.3.3. İnce filmlerin optiksel özelliklerinin ölçümü

Üretilen numunelerin optik soğurması ve optik geçirgenliği uv-vis spektrometresi kullanılarak ölçümleri alınmıştır. Yapılan optiksel ölçümlerde, kaplanmış olan numunelerin optik geçirgenliğinin daha azaldığı gözlemlenmiştir.

3.4. Fotokatalitik Etki Ölçümleri

Harran Üniversitesi Osmanbey Kampüsü GAPYENEV laboratuvarında Perkin-Emler lamba 25 Uv-vis spektrometresinde (Şekil 3.2.) ölçümler tamamlandı. Ölçümler yapılmadan hazırlıklar yapıldı.



Şekil 3.2. Perkin-Elmer 25 Uv spektrometre

3.4.1. Çözeltinin hazırlanması

50 ml saf su içine 0.005 gram metilen mavisi (MB) manyetik karıştırıcı ile karanlıkta 40 dakika karıştırıldı. Tamamen çözünen ve şeffaflaşan çözeltiye numuneler yarım saat karanlıkta bırakıldı. Akabinde çözeltinin pH değeri 11 olarak ayarlandı.

3.4.2. Fotokatalitik etki ölçümleri

Fotokatalitik etki için Harran Üniversitesi Osmanbey Kampüsü GAPYENEV laboratuvarında dış ortamdan etkilenmemesi için özel hazırlanmış olan bir kutu içerisine yerleştirilen numune, manyetik karıştırıcı, çözelti ve çözeltiyi tutma düzeneği kutu içerisine yerleştirildi.

MB çözeltisinde pH değeri, pH metre ile (Şekil 3.3.) 11,00 ayarlandıktan sonra beherde 6 tane ince film bırakılıp Uv lambası çalıştırılıp yarım saatlik aralıklarla 3 saat boyunca MB çözeltisi ölçümleri Uv spektrometresinde alındı. Her ölçümde çözeltiden 1 ml alınıp değişimi gözlemlemek için resimleri çekildi.



Şekil 3.3. pH metre

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu araştırma çalışması optoelektronik, optik ve fotokatalitik uygulamalar için çözelti tabanlı sol-jel metoduyla ebatları (5 cm x 1,5 cm), (15 cm x 10 cm) ve (20 cm x 30 cm) olan cam alt taşlar üstüne daldırarak ince film büyütme tekniği kullanılarak Co ve Cu ortak katkılı ince filmlerinin hazırlanması ve fiziksel özelliklerinin araştırılması için yapılmıştır. Elde edilen beş kat kaplı ince filmler argon ortamında 45 dk 600 C'de tavlandı. Tavlanmış film numunelerin yapısal, optiksel, yüzeysel/morfolojik yapıları ve fotokatalitik davranışları XRD, SEM ve Uv-Vis spektrofotometresi cihazlarıyla incelenmiştir. Alınan sonuçlar birbiriyle ve daha önce yapılan çalışmalarla kıyaslanmıştır.

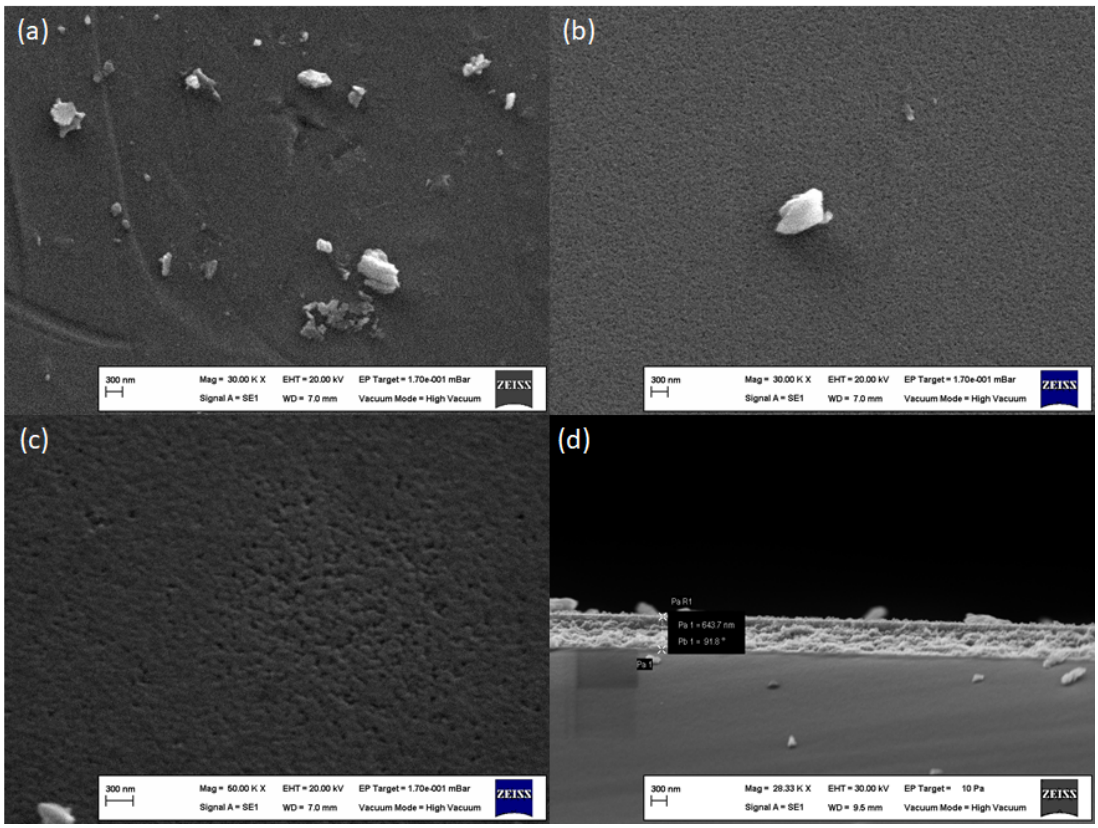
4.2. İnce Filmlerin Analiz Sonuçları

4.2.1. İnce filmlerin SEM görüntüleri, EDX ve haritalama analiz Sonuçları

Co ve Cu katkılı ZnS nano yapılı film yüzeylerinin yoğun ve homojen olmasıyla birlikte az da olsa pürüzlü olduğu görülmektedir. Hazırlanan Co ve Cu katkılı ZnS nano yapılı ince filmlerinin Co katkılı ince filmlere göre daha büyük taneciklere sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.1.). EDX analizleri ve haritalama teknikleri filmlerde Zn, Co, Cu ve S atomlarının varlığını teyit etmiştir (Şekil-4.2-4.7). Si atomunun varlığı kullanılan cam alt taştan kaynaklanmaktadır. Filmlerde bulanan kobalt ve Cu katkı oranları başlangıç çözeltisinde kullanılan orana oldukça yakındır.

Sol-jel tekniğiyle oda sıcaklığında üretilen %3 kobalt katkılı ZnS, %3 kobalt ve %3 bakır katkılı ZnS ve %3 kobalt ve %5 bakır katkılı ZnS ince filmlerin kimyasal bileşimi ve atomik oranlarını incelemek amacıyla EDX Analiz sonuçlarını

grafikler olarak verilmiştir. Sonuçlarda da görüldüğü üzere Çinko (Zn), Kobalt (Co), Sülfür (S) ve Bakır (Cu)'ın olduklarını göstermiştir (Şekil 4.2.), yüzde üç Co katkılı ZnS ince filmi için Co katkı oranın %3,98 olduğunu buna karşın Zn/S molar oranının ise 50.10/45.92 olduğunu göstermektedir.



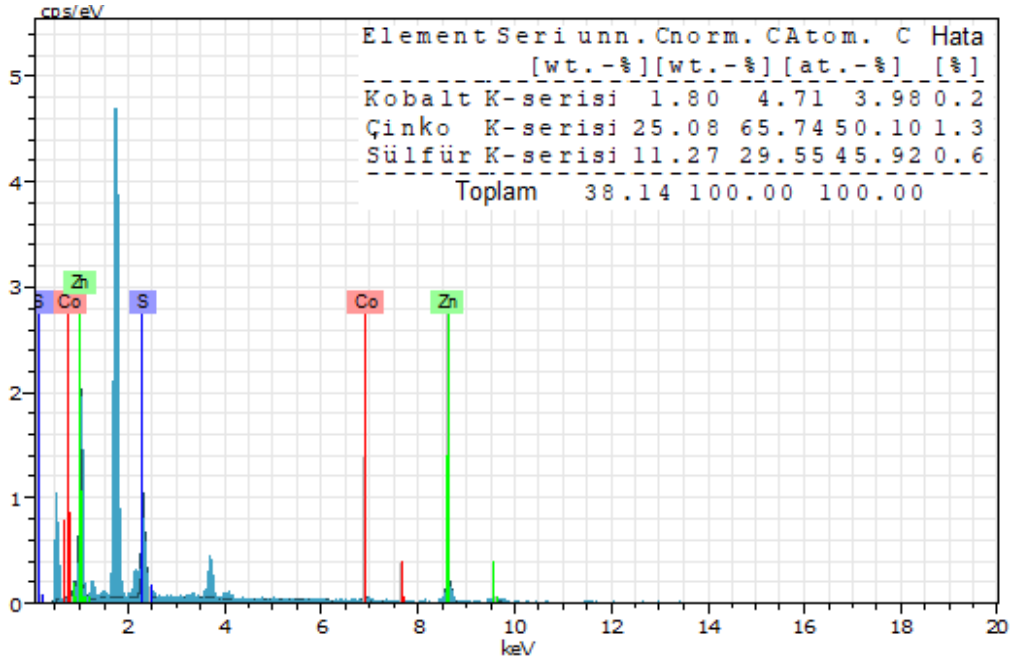
Şekil 4.1. Yüzde 3 Co (a), %3 Co+ %3 Cu katkılı (b) ve), %3 Co+ %5 Cu katkılı (c), ZnS ince filmlerinin SEM yüzey görüntüleri ve %3 Co katkılı ZnS ince filminin yan kesiti (d).

Atomik oranlardaki hafif fark SEM analiz cihazının düşük çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. Bu filme ait elementsel haritalama sonuçları Şekil 4.3. 'te verilmiştir. Bu dağılımlar atomların film yüzeyinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Aynı zamanda EDX analiz sonuçlarıyla beraber filmlerin gerçekten de Zn, Co ve S atomlarından meydana geldiğini göstermektedir.

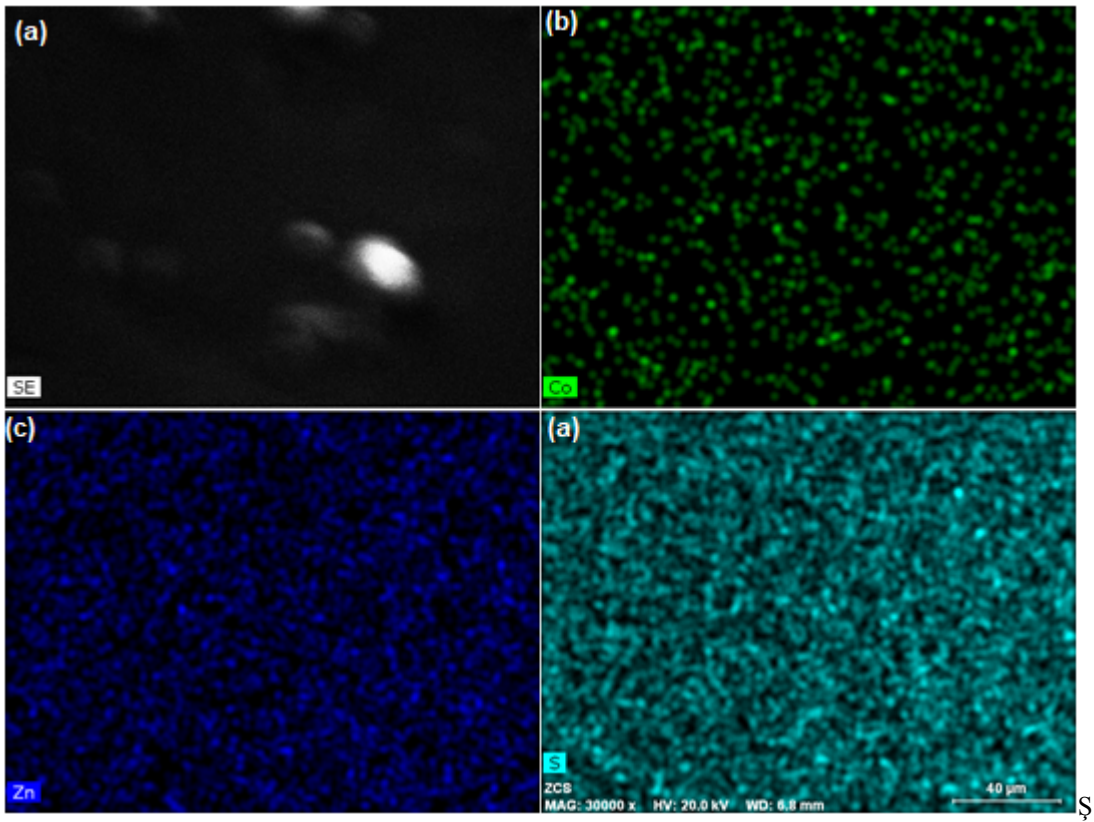
Çözelti yöntemine dayanan sol-jel oda sıcaklığında üretilen ortak %3 Co ve %3 Cu katkılı ZnS, ince filmlerin atomik oranlarını incelemek amacıyla yine EDX analizleri yapıldı. Grafikten görüldüğü üzere Zn, Co, S ve Cu atomlarının varlığıyla birlikte Si ve O atomları da görülmüştür. Bilindiği gibi Si ve O kullanılan alt-taştan

kaynaklanmaktadır. Şekil içine yerleştirilmiş tablodan görüldüğü gibi %3 Co ve %3 Cu katkılı ZnS ince filminde Co ve Cu oranı sırasıyla %3,09 ve %2,19 olarak tespit edilmiştir. Zn/S molar oranı da 46,93/47,80 olarak bulunmuştur.

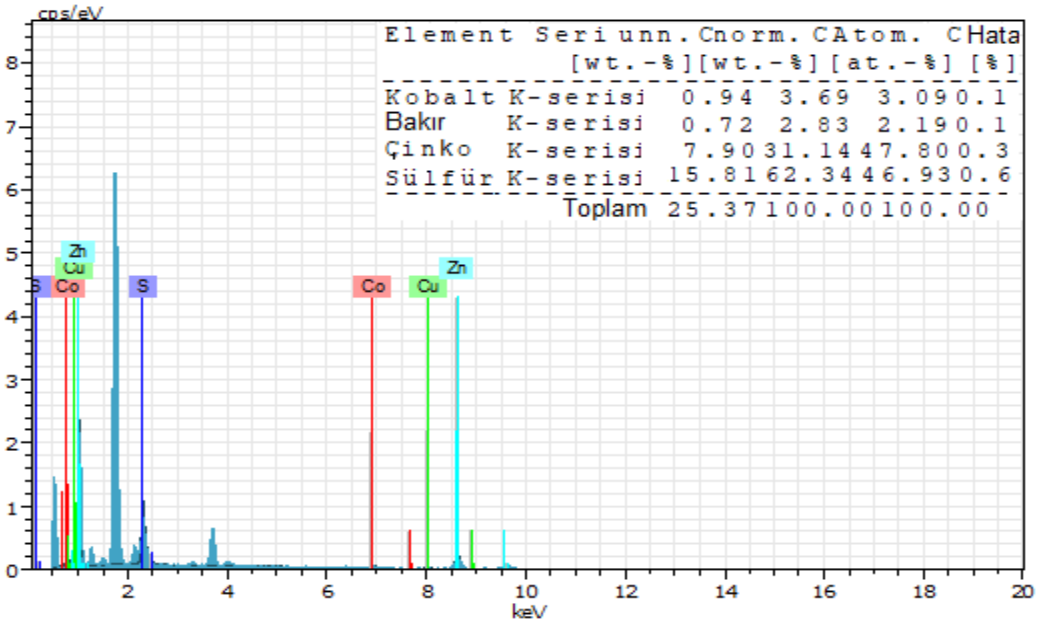
Yüzde 3 Co ve %3 Cu ortak katkılı ZnS ince filmlerinin elementsel haritalama sonuçları Şekil 4.4.'te verilmiştir. Bu dağılımlar atomların film yüzeyinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Aynı zamanda EDX analiz sonuçlarıyla beraber filmlerin gerçekten de Zn, Co, Cu ve S atomlarından meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.2. Yüzde 3 Co katkılı ZnS ince filmlerinin EDX analiz spektrumu
(İçteki tabloelementlerin % oranın göstermektedir.)



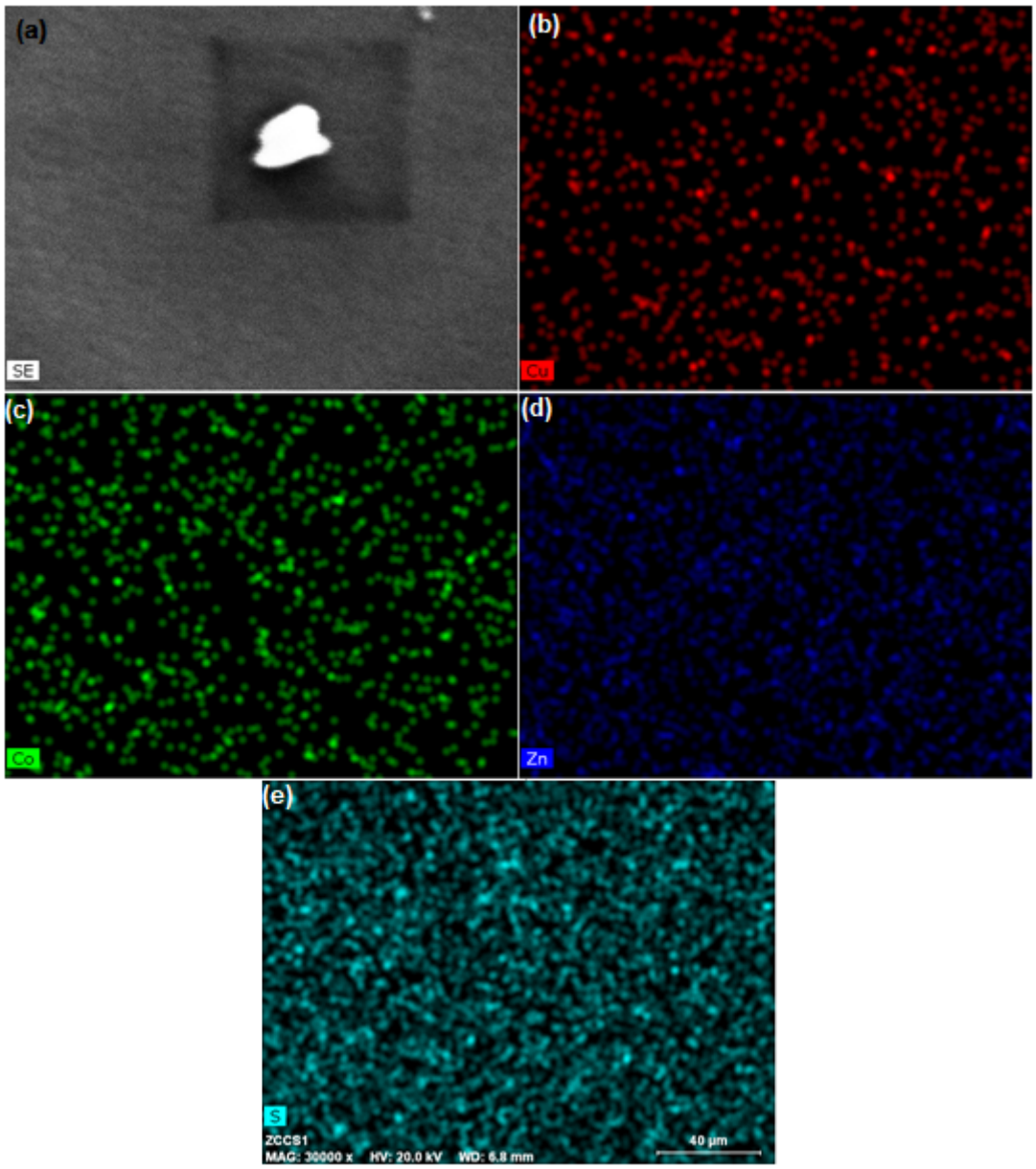
Şekil 4.3. Yüzde 3 Co katkılı ZnS ince filmlerinin haritalama görüntüleri



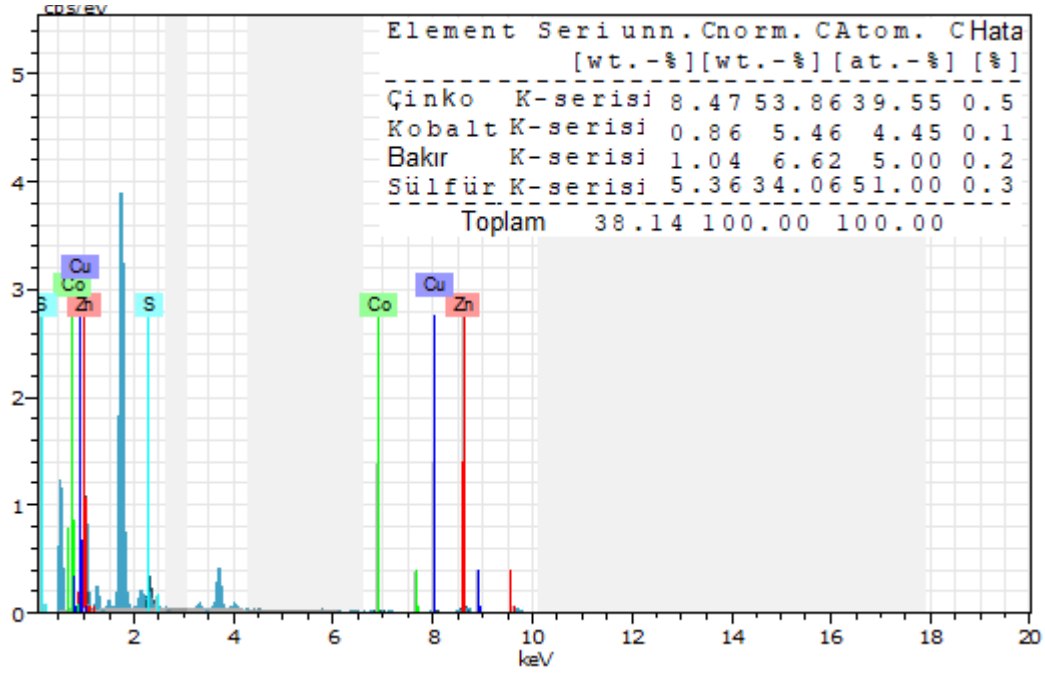
Şekil 4.4. Yüzde 3 Co ve %3 Cu ortak katkılı ZnS ince filmlerinin EDX analiz spektrumu (İçteki tablo elementlerin % oranın göstermektedir.)

Benzer biçimde %3 Co ve %5 Cu katkılı ZnS, ince filmlerin elementsel oranlarını araştırmak maksadıyla alınan EDX spektrumu Şekil 4.6. 'da görülmektedir. Bu spektrum Zn, Co, S ve Cu atomlarının varlığını göstermektedir. Diğer işaretlenmeyen pikler alt-taş camdan kaynaklanan Si ve O atomlarına aittir. Şekil içine yerleştirilmiş elementsel analiz tablosu %3 Co ve %5 Cu katkılı ZnS ince filminde Co ve Cu oranı sırasıyla %4,45 ve %5 olduğunu teyit etmiştir. Bununla birlikte Zn/S molar oranı da 39,55/51,09 olarak bulunmuştur.

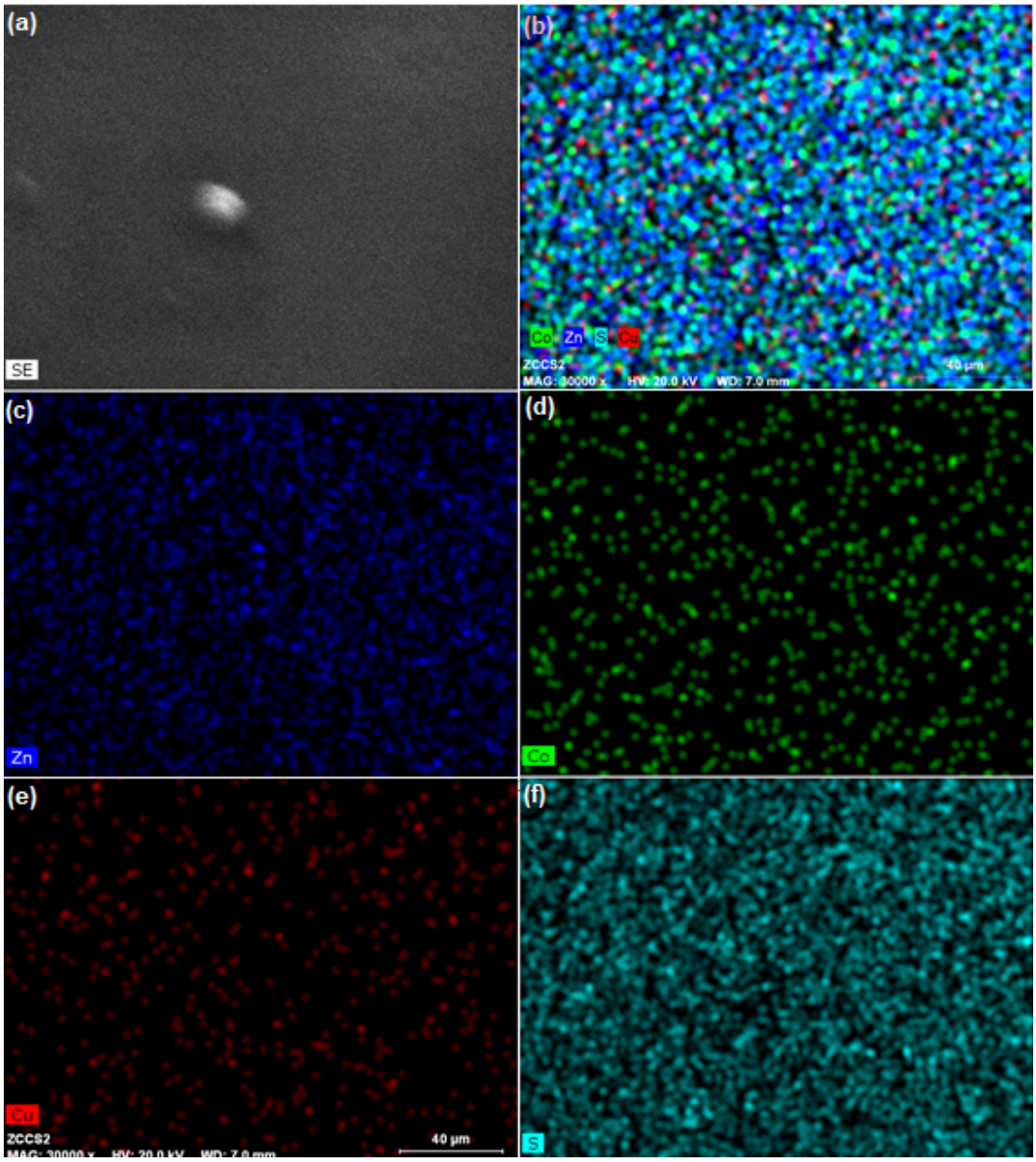
Aynı örneğe ait elementsel haritalama sonuçları Şekil 4.7.'te verilmiştir. Bu dağılımlarda Zn atomları mavi, Cu kırmızı, Co yeşil ve S turkuaz renkleriyle ifade edilmiştir. Alınan bu sonuçlar filmlerin gerçekten de Zn, Co, Cu ve S atomlarında oluştuğunu yansıtmaktadır.



Şekil 4.5. Yüzde 3 Co ve %3 Cu ortak katkılı ZnS ince filmlerinin haritalama görüntüleri: (a) Film, (b)Cu, (c) Co, (d) Zn ve (e) S dağılımlarını göstermektedir

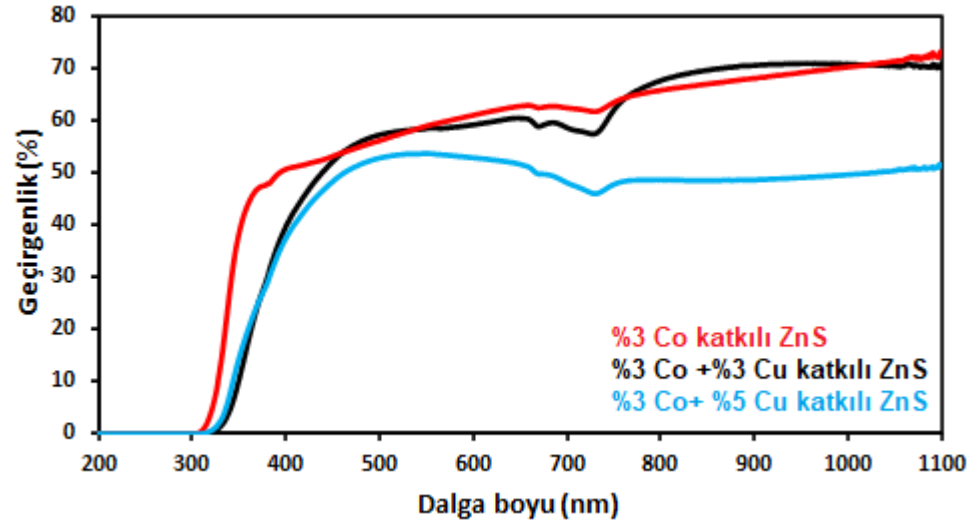


Şekil 4.6. Yüzde 3 Co ve %5 Cu ortak katkılı ZnS ince filmlerinin EDX analiz spektrumu (İçteki tablo elementlerin % oranın göstermektedir.)

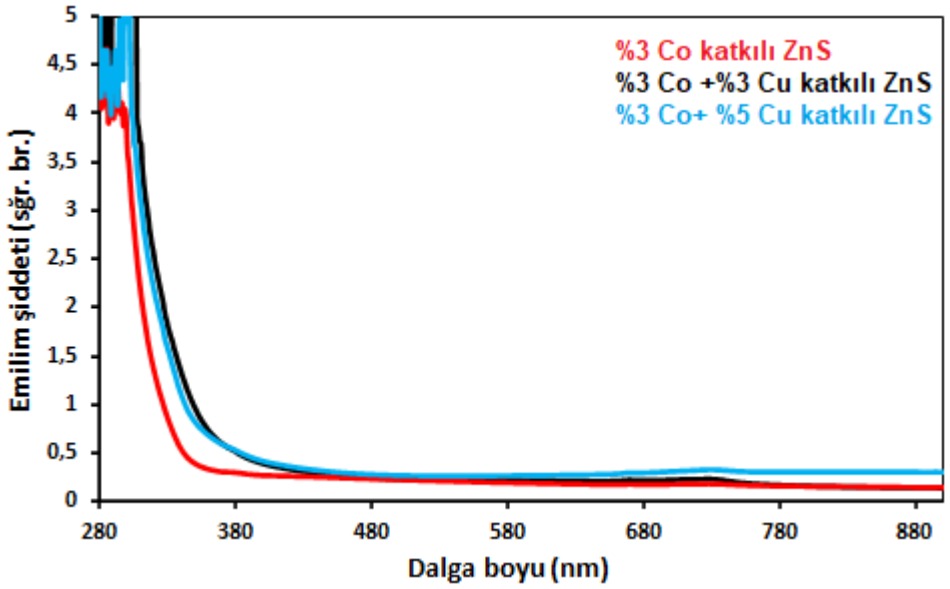


Şekil 4.7. Yüzde 3 Co ve %5 Cu ortak katkılı ZnS ince filmlerinin haritalama görüntüleri: (a) Film, (b) tüm elementler, (c) Cu, (d) Co, (e) Zn ve (f) S dağılımlarını göstermektedir.

4.2.2 Optik sonuçlar



Şekil 4.8 Emilim dalga boyu grafiği



Şekil 4.9 Geçirgenlik Dalgaboyu grafiği

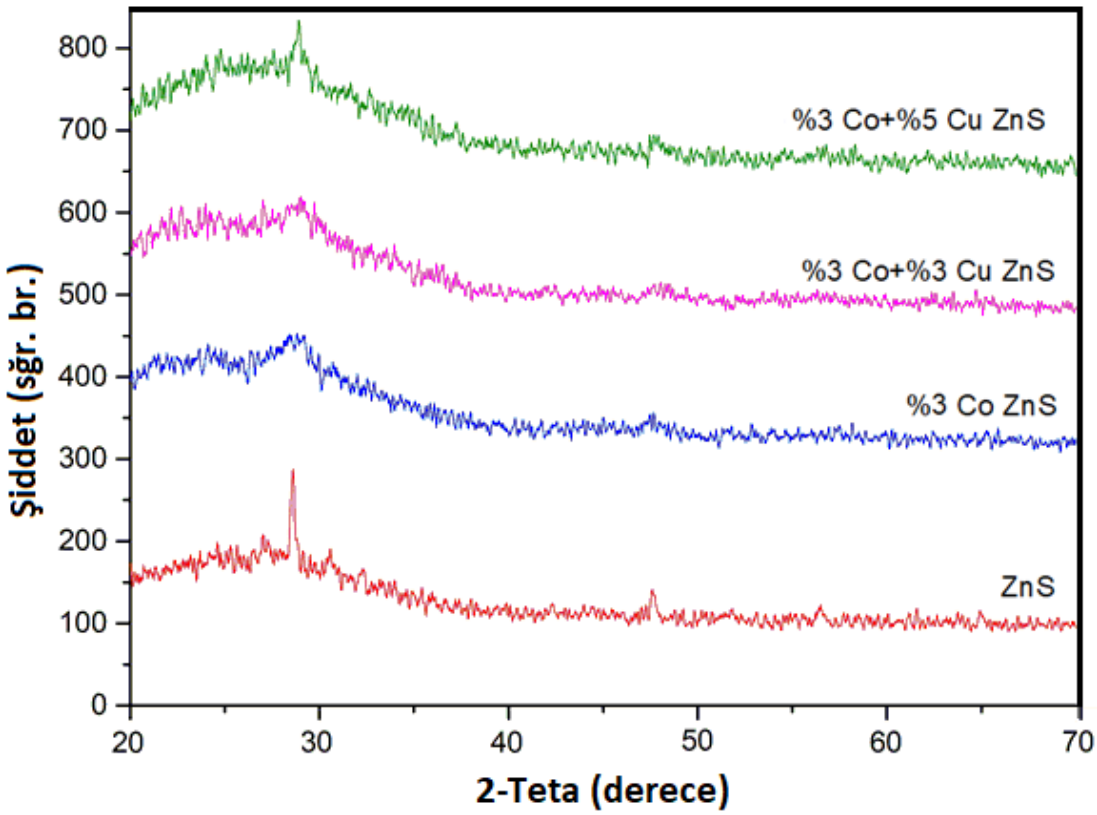
Tez çalışması kapsamında elde edilen numunelerin emilim ve geçirgenlik özelliklerini incelemek için UV-NIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8. ve Şekil 4.9. de analiz sonuçlarının grafiği verilmiştir. Şekil 4.8. 'de dalga boyuna karşılık emilim grafiğinde 380nm'den sonra emilimin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Yükselişin maksimum olduğu kenar bant soğrulma kenarı olup, yasak bant aralığından sorumludur. Bu bizim elde ettiğimiz malzemenin emiliminin istediğimiz noktada olduğunu göstermiştir. Şekil 4.9. de ise dalga boyuna karşı geçirgenlik

grafiği verilmiştir. Her üç numunemizin de 400 nm' den sonra civarında ışığı %50 ile %80 oranı gibi yüksek bir geçirgenliğe sahip oldukları gözlemlenmiştir.

4.3. İnce Filmlerin XRD Sonuçları

4.3.1. %3 Co katkılı ZnS, %3 Co ve %5 Cu katkılı ZnS, %3Co ve %5 Cu katkılı Zns ince filmlerin XRD sonuçları

Sol-jel metoduyla 600 °C'de cam altlıklar üstüne hazırlanan Co ve Cu katkılı ZnS ince filmlerin x-ışınları analizi, Rigaku Ultima-III difraktometresi ile araştırıldı. Araştırmada ZnS ince filmine Co ve Cu katkı oranlarının etkisi tartışıldı. XRD sonuçları Şekil 4.10. 'da görülmektedir.



Şekil 4.10. %0, %3 Co, %3 Co + %3 Cu ve %3 Co + %5 Cu Katkılı ZnS ince filmlerinin XRD spektrumları

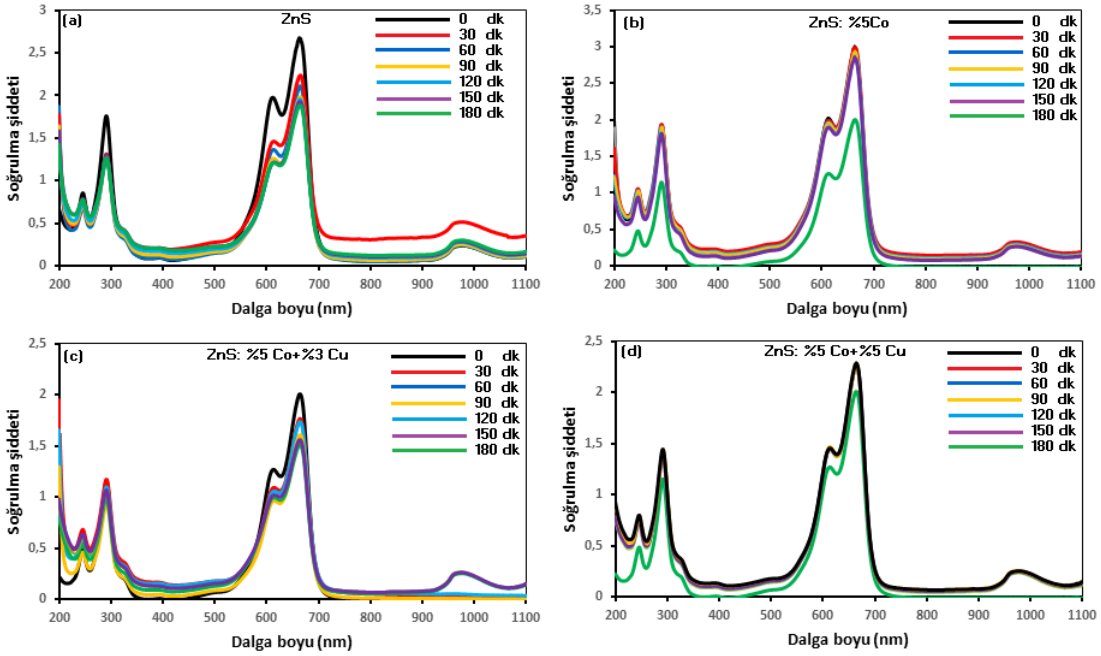
XRD Sonuçları, Co ve Cu katkılı ZnS nano yapılı filmlerin (002) yönelimli hekzagonal ZnO kristal yapısında kristalleştiği ve polikristal doğaya sahip olduğunu göstermektedir (JRAD, 2021). Nano yapılı filmler (002) yönünde yüksek miktarda

yönelimli kristalleşmeyi seçmiştir. Bu yönelim Cu katkısıyla beraber artmaktadır. Herhangi bir ikincil faz veya safsızlık türü, XRD analizlerinde bulunmamıştır. Kristalleşme yöneliminin ve büyüklüğünün en fazla %5 Cu katkılıda olduğu aşikârdır.

4.4. İnce Filmlerin Fotokatalitik Etkisi

Ölçümleri ayrı ayrı yapılan %3 Kobalt katkılı ZnS, %3 Kobalt ve %3 Bakır katkılı ZnS, %3 Kobalt ve %5 Bakır Katkılı ince filmlerin metilen mavisi çözeltisindeki pikleri 3 saatlik ölçümler olarak grafiklerde verilmiştir. En yüksek verimliliği yaklaşık %50 ile %3 Kobalt katkılı Zns vermekte iken, saf ZnS'nin verimliliği yaklaşık %40'tır. Yüzde 3 kobalt ve %3 bakır katkılandığında verimlilik %30 civarlarına düşmekteyken bakır oranının artmasıyla yani %3 Kobalt %5 bakır katkılı ZnS de verimlilik yaklaşık %10'a kadar düşmektedir. Yarım saatlik ara ile yapılan ölçümlerde çözeltinin biraz daha açık hale geldiği gözlemlenmiştir. Verim hesaplamalarının nasıl yapıldığı bir sonraki bölümde detaylıca gösterilecektir.

4.4.1. ZnS, %3 kobalt katkılı ZnS, %3 kobalt %3 bakır katkılı ZnS ve %3 kobalt %5 bakır katkılı ince filmlerin fotokatalitik etkisi



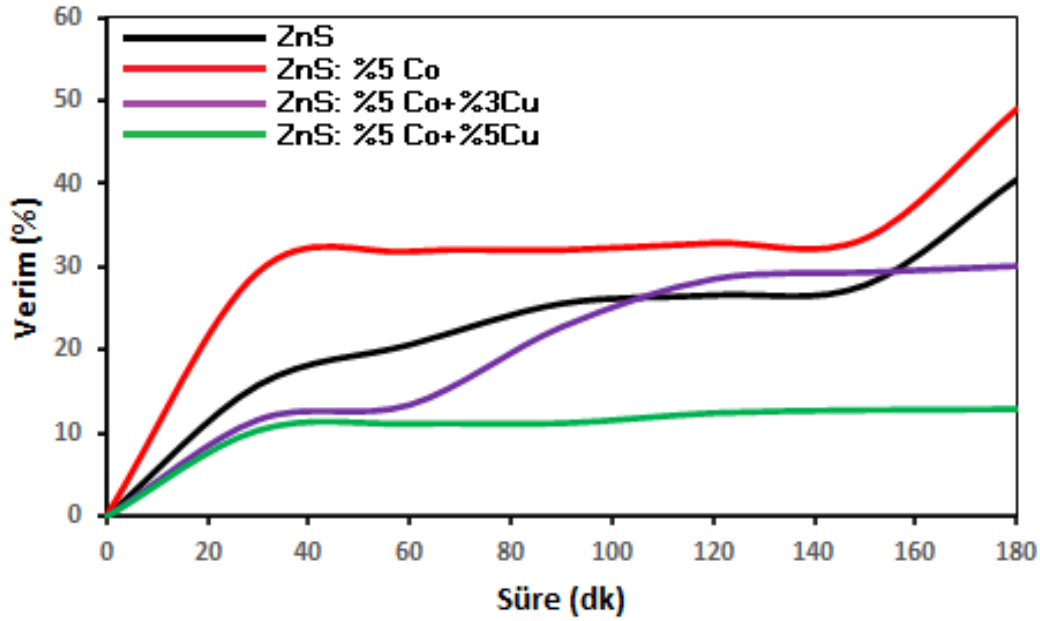
Şekil 4.11. Sırasıyla Saf Zns, %3 Kobalt Katkılı ZnS, %3 Kobalt ve %3 Bakır Katkılı ZnS, %3 Kobalt ve %5 Bakır katkılı ZnS

4.5. Fotokatalitik Verimin Ölçülmesi

Deneylerin yapılmasıyla elde edilen sonuçlara göre metilen mavisi şeffaflaşmasında ZnS ve katkılanmış çeşitlenmiş formlarının etkisi hesaplanmıştır. Başlangıçta 100 mg/L olarak hesaplanan metilen mavisi çözeltisi, Uv-vis spektrometresi lambada elde edilmiş altında kalan alanların hesaplanarak yarım saatte bir alınan numunelerin derişimi hesaplanmıştır. Bu hesaplama yapılırken(Modanlı, 2020)

$$\%Verim = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad (4.1)$$

Formülü kullanılarak verim hesaplamaları yapılmıştır. Formüldeki C_0 başlangıçtaki konsantrasyon ve son durumdaki konsantrasyon C_t ile simgelenmiştir.



Şekil.4.12 ZnS, %3 kobalt katkılı Zns, %3 kobalt %3 bakır katkılı ZnS, %3 kobalt %5 bakır katkılı ZnS

İlk yarım saat içerisinde tümünde verimliliğin arttığı gözlemlenirken 3 saatlik süreç ilerledikçe şekilde verildiği gibi en iyi sonuçlar %3 kobalt katkılı ZnS' de gözlemlenmiştir. Bakırın katkılanması ile verimlilik düştüğü görülmekte ve bakır oranının artmasıyla verimlilik azalmaktadır. Metilen mavisi çözeltisinin konsantrasyonunda düşüş gözlenmekte olup zamanla daha şeffaf bir hal almıştır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışma ZnS, %3 Kobalt katkılı ZnS, %3 Kobalt %5 Bakır katkılı ZnS filmleri cam zemin kullanımı ile üretimi gerçekleşmiştir. Bu filmleri yapısal, optiksel karakterizasyonları incelenmiş olup fotokatalitik etki ve verim için de incelenmiştir.

Yapılan analiz sonuçları elde edilen ince filmlerin yapısının yeterli seviyede kristalleştiği ve nano-partikül yapıda olduğunu göstermiştir. Eklenen kobalt miktarının ince filmin optiksel ve yapısal özellikleri modifiye ettiği gözlemlendi. Katkısız ve Co+Cu katkılı ZnS ince filmlerde fotokatalitik etki ölçümleri incelendiğinde 3 saat sonunda elde edilen verilere göre saf haldeki ZnS verimliliği yaklaşık %40 civarında iken, %3 kobalt katkılı ZnS'nin verimliliği yaklaşık %50 olarak verimliliği yükselttiği gözlemlenmiştir. %3 kobalt %3 bakır katkılı ZnS'nin verimliliği yaklaşık %30 civarında olup verimliliği düşürdüğü ve bakır oranının arttırılması ile %3 kobalt %5 bakır katkılı ZnS'nin verimliliğinin %10 a kadar düştüğü gözlemlenmiştir. ZnS 'ye %3 kobalt katkılanması verimliliği %10 arttırırken, %3 kobalt ve bakırın katkılanması verimliliği %10 azaltırken, %3 kobalt %5 bakırın katkılanması verimliliği %30 oranında düşürdüğü gözlemlenmiştir. Sonuçlar, daha önce yapılan deneylerin sonuçları ile örtüşmektedir.

KAYNAKLAR

ABDULLAHI, Y.I., 2021.DARBELİ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ÜRETİLEN ZnS ve Cu KATKILI ZnS YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU, TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ, YÜKSEK LİSANS TEZİ.

AKKOYUNLU, O., 2000. Çinko Oksit Yarıiletken Bileşiğin Elektriksel ve Optik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üni., Fen Bilimleri Enst., Eskişehir.

AKSOY, S., 2006. Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üni., Fen Bilimleri Enst., Eskişehir.

COMBA, B., 2009. Sol-Gel Yöntemi ile ZnO Kuantum Noktalarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi. Fizik Bölümü, İstanbul. Cullity, B. D., & Stock, S. R., 2001. Elements of x-ray diffraction. Published in 2001 in Upper Saddle River NJ London by Prentice Hall Prentice-Hall International. Prentice Hall. Retrieved from [Erişim: 19.01.2022, https://lib.ugent.be/en/catalog/rug01:002082751] Çeliker, G., 2008. Boya ve kimya sektörü nanoteknoloji, Nanoteknolojide Ürüne Dönüştürülebilir Araştırma ve Ticarileştirme Konferansı, İstanbul.

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 and YAMADA, Y., 2013. Influence of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO thin films, Journal of Electronic Materials, 455709-5720.

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.

GOKTAS, A., 2013. ll-lV tabanlı seyreltilmiş manyetik yarı iletken ince filmlerin yapısal optiksel ve manyetik özelliklerinin incelenmesi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Şanlıurfa 191s.

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

GOKTAS, A., 2015. Sol–gel derived $Zn_{1-x}Fe_xS$ diluted magnetic semiconductor thin films: Compositional dependent room or above room temperature ferromagnetism. Applied Surface Science, 340, 151-159.

GOKTAS, A., 2014. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnS nanocrystalline thin films grown by sol–gel dip coating process. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 69, 120–129.

GOKTAS, A., TUMBUL, A., ASLAN, F., 2019. A new approach to growth of chemically depositable different ZnS nanostructures. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 90, 487–497.

GOKTAS, A., TUMBUL, A., ABA, Z., KİLİC, A., ve ASLAN, F., 2020. Enhancing crystalline/optical quality, and photoluminescence properties of the Na and Sn substituted ZnS thin films for optoelectronic and solar cell applications; a comparative study. Optical Materials, 107, 110073.

JRAD, A., NAOUAİ, M., ABDALLAH, A., AMMAR, S., and TURKİ-KAMOUN, N., 2021. Doping ZnS films with cobalt: Structural, compositional, morphological, optical, electrical, magnetic and photocatalytic properties. Physica B: Condensed Matter, 603, 412776.

LEWİCKİ, A.I. SCHİNDLER, J.K. FURDYNA, and W. GİRİAT, 1989. Phys. Rev. B 40, 2379 .

Lİ, Y., LİU, Z., DUO, S., ZHONG, R., and LİU, T., 2016. Structural, optical, photocurrent and mechanism-induced photocatalytic properties of surface-modified ZnS thin films by chemical bath deposition. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(1), 28–42.

M. B. SHAHZAD, Y. Qİ, H. LU, and X. WANG, 2013. Thin Solid Films 534, 242 .

M. CHAKBORTY, P. MAHAPATRA, and R. THANGAVEL, 2016. Thin Solid Films 612, 49 .

MODANLI, S., 2020. ZnO, ZnO: Co ve ZnO/ZnO: Co İnce Filmlerinde Foto katalitik Etki, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

MOHAMED, S. H., 2010. Photocatalytic, optical and electrical properties of copper-doped zinc sulfide thin films. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(3), 035406.

R. MAİTY and K. K. CHATTOPADHYAY, 2006. Solar Energy Mater. Sol. Cells 90, 597 .

SERİN, N., YİLDİZ, A., ALSAÇ,A. A., and SERİN, T., 2011. Thin Solid Films 519, 2302 .

SERİN, T., YİLDİZ, A., UZUN, Ş., ÇAM, E., and SERİN, N., 2011. Phys. Scr. 84, 065703.

SUGANYA, S., JOTHİBAS, M., and JEYAKUMAR Jeyakumar, S. J., 2019. Solid state synthesis of cadmium doped ZnS with excellent photocatalytic activity and enhanced visible light emission. Journal of Materials Science: Materials in Electronics.