ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nur KICIR

ÇİNKO OKSİT YARDIMIYLA FOTOAKTİF MALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE FOTO-KOROZYON

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO OKSİT YARDIMIYLA FOTOAKTİF MALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE FOTO-KOROZYON

Nur KICIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez / /2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Doç. Dr. Tunç TÜKEN	Prof. Dr. Mehmet ERBİL	Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. M. Rifat ULUSOY
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2011YL36

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

Annem ÖZNUR ORAL' a...

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇİNKO OKSİT YARDIMIYLA FOTOAKTİF MALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE FOTO-KOROZYON

Nur KICIR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Tunç TÜKEN
Yıl: 2012, Sayfa: 122
Jüri : Doç. Dr. Tunç TÜKEN
: Prof. Dr. Mehmet ERBİL
: Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN

Bu çalışmada, ZnO ince filmler elektrokimyasal yolla ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam yüzey üzerine çöktürülmüştür. Çöktürme işlemi için uygun potansiyel ve akım yoğunluğu değerlerinin belirlenmesi amacıyla dönüşümlü voltametri ve galvonastatik yöntemlerden yararlanılmıştır.

ZnO filminin fiziksel-kimyasal özellikleri çöktürme parametreleri yardımıyla değiştirilmeye çalışılmıştır. Çöktürme parametrelerinin ZnO film morfolojisi üzerine etkisi, SEM, EDX, XRD ve AFM analizleri yardımıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır. Yarı iletken malzemelerin bant aralıkları UV-vis. ölçümleri yardımı ile belirlenmiştir. Bu sayede bant aralığının katalitik etkinlik üzerine etkisi incelenmiştir. Mott-Schottky analizleri yardımıyla, elektronik özellikler ve çöktürme parametreleri arasındaki ilişki tartışılmıştır.

Hazırlanan yarı iletken elektrotların katalitik etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla bir foto elektrokimyasal hücrede, karanlıkta ve ışık altında (gün ışığını simüle etmek amacıyla) dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen ZnO filmlerin foto-korozyona karşı dayanımlarının incelenmesi amacıyla Elektrokimyasal Impedans Spektroskopi (EIS) çalışmaları yapılmıştır.

Çalışma sonunda, hazırlanan tüm ZnO filmlerin n-tipi yarı iletken özellikte ve bant aralıklarının da 3,3 eV dolayında olduğu belirlenmiştir. -0,9 ve -1,1 V' da 10 dakika süre ile çöktürme yapılarak elde edilen ZnO filmlerin, daha iyi katalitik etkinlik gösterdiği belirlenmiştir. Ancak bu filmlerin, UV ışığına maruz kaldıklarında, foto-korozyon kolayca gerçekleşmiş ve katalitik etkinliklerinde azalma olmuştur. Daha negatif çöktürme potansiyeli ile tanecik boyutunun daha büyük olduğu, elde edilen ZnO filminin daha düşük katalitik etkinlik gösterdiği ve foto-korozyona karşı daha düşük kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO, Foto elektrokimya, Foto-korozyon

ABSTRACT

MSc. THESIS

DEVELOPMENT OF PHOTOACTIVE MATERIAL USING ZINC OXIDE AND PHOTO-CORROSION

Nur KICIR

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tunç TÜKEN
Year: 2012, Pages: 122
Jury : Assoc. Prof. Dr. Tunç TÜKEN
: Prof. Dr. Mehmet ERBİL
: Assoc. Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN

In this study, ZnO thin films were deposited on ITO (indium tin oxide) coated glass substrate by electrochemical route. Cyclic voltammetry and galvanostatic studies were carried out to determine the suitable potential and current density values.

Physical-chemical properties of ZnO films tried to be changed with the help of the deposition parameters. The effect of the deposition parameters on the morphology of ZnO film were characterized by SEM, EDX, XRD and AFM analysis studies. Also, energy band gap values were determined by UV-Vis measurements. In this way, the effect of band gap on the catalytic activity is investigated. With the help of Mott-Schottky analysis, the relationship between electronic properties and deposition parameters are discussed.

In order to determine the catalytic efficiency, cyclic voltammetry studies was carried out in a photo electrochemical cell under dark and illuminated conditions by prepared semiconductor electrodes. In addition, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) studies were carried out in order to examine the photo-corrosion resistance of obtained ZnO films.

At the end of study, all prepared ZnO films are determined that n-type semiconductor characteristics and the band gaps of about 3.3 eV. ZnO films obtained by -0.9 V and -1.1 V deposition potentials for 10 minutes demonstrated better catalytic efficiency. However the stability of this deposit was found not to be good enough, after exposure to UV radiation. Under UV radiation the photo-corrosion of these films take place readily and the efficiency is lost. More negative deposition potential could gave greater particles, exhibit less efficiency and it has lower stability against photo-corrosion is determined.

Key Words: ZnO, Photo electrochemistry, Photo-corrosion.

TEŞEKKÜR

Hem lisans hem de yüksek lisans eğitimim süresince gerek kişiliği ve pozitif bakışıyla, gerek akademisyen özellikleri ile kısaca her konuda kendisini örnek aldığım; her konuda yardımını, hoşgörüsünü, bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen çok değerli danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Tunç TÜKEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince her konuda değerli fikir ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın hocam Prof. Dr. Mehmet ERBİL' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gerek lisans, gerek yüksek lisans eğitimim boyunca kendisinden aldığım derslerde bulunduğu katkı ve manevi desteklerinden dolayı, Prof. Dr. Birgül YAZICI' ya destek ve katkılarından dolayı çok teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince yardımlarını ve manevi desteğini biran olsun benden esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Gözde TANSUĞ' a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasındaki dayanışma ve yardımlarından dolayı Arş. Gör. Gökmen SIĞIRCIK, Arş. Gör. Burçak KAYA, Arş. Gör. Başak DOĞRU MERT, Arş. Gör. Burak AY' a ve analizlerdeki desteklerinden dolayı Uzman Serkan KARACA' ya teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her aşamasında bana her yönden destek olan, bana her zaman inanan, güvenen ve yanımda olan annem Öznur ORAL' a, ablam Açelya KICIR YILMAZ' a ve kız kardeşim Gül KICIR' a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim. Anneciğim, ablacığım ve kardeşim; sahip olduğum en değerli varlıklar, iyi ki varsınız...

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ..... I
ABSTRACT..... II
TEŞEKKÜRLER..... III
İÇİNDEKİLER..... IV
ÇİZELGELER DİZİNİ..... VI
ŞEKİLLER DİZİNİ..... VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR..... XIV
1. GİRİŞ..... 1
1.1. Foto Elektrokimya ve Foto Elektrokimyasal Hücreler..... 1
1.2. Foto Elektrokimyasal Olarak Suyun Ayrışması..... 4
1.3. Yarı İletken ve Yarı iletken/Elektrolit Ara yüzeyi..... 8
1.4. Fotoaktif Elektrot Olarak Yarı İletken Metal Oksitler..... 13
1.5. Foto-korozyon..... 19
1.6. Çalışmanın Amacı..... 20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... 21
3. MATERYAL VE METOD..... 29
3.1. Materyal..... 29
3.2. Metod..... 33
3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması..... 33
3.2.2. Çöktürmede kullanılacak Çözelti ve Parametrelerin Belirlenmesi..... 34
3.2.3. Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS)..... 34
3.2.4. Akım-Potansiyel Eğrileri (Dönüşümlü Voltametri, CV)..... 34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 35
4.1. Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi ile Çinko Oksit (ZnO) İnce Filmlerin Hazırlanması..... 35
4.1.1. Çinko Oksit (ZnO) Filmin Geliştirilmesi İçin Kullanılacak Çözelti Seçimi ve Çöktürme PotansiyelininBelirlenmesi..... 35
4.1.2. ITO Üzerine Çinko Oksit (ZnO) Çöktürülmesi ve Çinko Oksit (ZnO) Filmlerin Geliştirilmesi..... 47

4.1.2.1. ZnO-1 Filmin Eldesi..... 48
4.1.2.2. ZnO-2 Filmin Eldesi..... 49
4.1.2.3. ZnO-3 Filmin Eldesi..... 49
4.1.2.4. ZnO-4 Filmin Eldesi..... 50
4.1.2.5. ZnO-5 Filmin Eldesi..... 51
4.1.2.6. ZnO-6 Filmin Eldesi..... 51
4.2. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi..... 52
4.2.1. Yüzey Morfolojisi..... 52
4.2.2. Kristal Yapı..... 62
4.2.3. Film Kalınlığının Belirlenmesi..... 76
4.3. Filmlerin Optik ve Foto elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi..... 79
4.3.1. Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi..... 79
4.3.2. Yarı İletken Tipinin ve Flatband Potansiyelinin Belirlenmesi..... 81
4.4. Fotokatalitik Etkinlik Çalışmaları..... 84
4.5. Foto-korozyon Çalışmaları..... 90
4.5.1. EIS Tekniği ile UV-Altında ve Karanlıkta Yapılan Zamana Dayalı Ölçümler..... 90
4.5.2. Fotokorozif Ortamda Bekletilmiş Filmlerin Fotokatalitik Etkinlik Çalışmaları..... 95
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 99
KAYNAKLAR..... 103
ÖZGEÇMİŞ..... 109
EKLER..... 110

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Yarı iletken foto elektrokimyası üzerine yapılmış çalışmalar..... 2
Çizelge 1.2. TiO_2 ile geliştirilen foto aktif materyallerde fotosentetik ve fotokatalitik süreçler için örnekler..... 3
Çizelge 4.1. ZnO-1 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi..... 66
Çizelge 4.2. ZnO-2 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi..... 68
Çizelge 4.3. ZnO-3filmin XRD analizinin değerlendirilmesi..... 69
Çizelge 4.4. ZnO-4 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi..... 70
Çizelge 4.5. ZnO-5 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi..... 72
Çizelge 4.6. ZnO-6 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi..... 73
Çizelge 4.7. Elde edilen ZnO filmlerin kristal boyutlarının karşılaştırılması..... 75
Çizelge 4.8. Yarı iletken ZnO filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g)..... 80
Çizelge 4.9. ZnO filmlerin Mott-Schottky analizlerinin Değerlendirilmesi..... 83
Çizelge 4.10. ZnO Filmlerin Fotokatalitik Etkinlik Değerleri..... 86
Çizelge 4.11. Foto-korozyon çalışmalarından sonra ZnO Filmlerin Fotokatalitik Etkinlik Değerleri..... 95

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Suyun foto elektrolizi için foto elektrokimyasal bir hücrenin yapısı..... 5

Şekil 1.2. Fotoaktif bir yarı iletkenin çalışma sistemi..... 6

Şekil 1.3. Elektronik uyarma süresince bir yarı iletkende meydana gelen önemli olayların şematik olarak gösterilmesi..... 8

Şekil 1.4. $\Delta G^o > 0$ olan bir reaksiyonda (1.1) numaralı reaksiyonun devam ettiği genel bir makro foto sentetik hücre..... 9

Şekil 1.5. Foto elektrot olarak n-tipi yarı iletken kullanıldığı zaman enerji üretimi için genel foto elektrokimyasal hücre..... 9

Şekil 1.6. (a) metal/çözelti ara yüzeyi (b) Yarıiletken/çözelti ara yüzeyi..... 10

Şekil 1.7. "Flatband" durumunda yarı iletken/elektrolit ara yüzeyi..... 11

Şekil 1.8. a) Yüzey potansiyelinin daha pozitif olduğu bir durumda n-tipi yarı iletken için bant bükülmesi b) Yüzey potansiyelinin daha negatif olduğu bir durumda p-tipi yarı iletken için bant bükülmesi..... 12

Şekil 1.9. Fotoelektrotların belirli özelliklerine karşılık gelen foton enerji bölgelerini gösteren Güneş enerjisi spektrumu..... 14

Şekil 1.10. Çeşitli yarı iletkenler için bant aralığı pozisyonları..... 15

Şekil 1.11. Bazı yarı iletken malzemelerin ayrışma potansiyeli konumları ($E_{n,d}$ ve $E_{p,d}$ ile E_v ve E_c)..... 18

Şekil 1.12. Foto-korozyon' un bir şema üzerinde gösterimi..... 19

Şekil 4.1. Pt elektrotun 0,5 M H_2SO_4 içerisinde 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı..... 35

Şekil 4.2. ITO elektrotun 0,5 M H_2SO_4 içerisinde 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı..... 37

Şekil 4.3. ITO elektrotun 0,1 M K_2SO_4 içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı..... 39

Şekil 4.4. ITO elektrotun 0,1 M KNO_3 içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı..... 40

Şekil 4.5. ITO elektrotun 0,1 M $ZnSO_4$ içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı..... 41
Şekil 4.6. ITO elektrotun 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı..... 42
Şekil 4.7. ITO elektrotun 0,1 M $ZnSO_4$ içerisinde elde edilen galvonastatik eğrisi..... 43
Şekil 4.8. ITO elektrotun 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ içerisinde elde edilen galvonastatik eğrisi..... 44
Şekil 4.9. ITO üzerinde -1,1 V sabit potansiyelde 20 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi..... 48
Şekil 4.10. ITO üzerinde -1,1 V sabit potansiyelde 10 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi..... 49
Şekil 4.11. ITO üzerinde -1,1 V sabit potansiyelde 5 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi..... 49
Şekil 4.12. ITO üzerinde -0,9 V sabit potansiyelde 20 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi..... 50
Şekil 4.13. ITO üzerinde -0,9 V sabit potansiyelde 10 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi..... 51
Şekil 4.14. ITO üzerinde -0,9 V sabit potansiyelde 5 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi..... 51
Şekil 4.15. ZnO-1 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri..... 52
Şekil 4.16. ZnO-2 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri..... 53
Şekil 4.17. ZnO-3 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri..... 54
Şekil 4.18. ZnO-4 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri..... 55
Şekil 4.19. ZnO-5 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri..... 56
Şekil 4.20. ZnO-6 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri..... 57
Şekil 4.21. ITO üzerinde ZnO-1 filmin EDX görüntüsü..... 58
Şekil 4.22. ITO üzerinde ZnO-2 filmin EDX görüntüsü..... 59
Şekil 4.23. ITO üzerinde ZnO-3 filmin EDX görüntüsü..... 59
Şekil 4.24. ITO üzerinde ZnO-4 filmin EDX görüntüsü..... 60
Şekil 4.25. ITO üzerinde ZnO-5 filmin EDX görüntüsü..... 61
Şekil 4.26. ITO üzerinde ZnO-6 filmin EDX görüntüsü..... 61
Şekil 4.27. ZnO-1 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα, 1.5406Å..... 65

Şekil 4.28. ZnO-2 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα, 1.5406Å..... 67
Şekil 4.29. ZnO-3 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα, 1.5406Å..... 68
Şekil 4.30. ZnO-4 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα, 1.5406Å..... 70
Şekil 4.31. ZnO-5 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα, 1.5406Å..... 71
Şekil 4.32. ZnO-6 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα, 1.5406Å..... 73
Şekil 4.33. ZnO-2 filmin AFM analizi..... 76
Şekil 4.34. ZnO-5 filmin AFM analizi..... 77
Şekil 4.35. ZnO-1 filmin saf su içerisinde elde edilen UV-görünür spektrumu..... 79
Şekil 4.36. ITO elektrotun EMIM TFSI içerisinde alınan Mott-Schottky eğrisi..... 81
Şekil 4.37. ZnO-1 filmin EMIM TFSI içerisinde alınan Mott-Schottky eğrisi..... 81
Şekil 4.38. ITO elektrotun 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○:Karanlık)..... 84
Şekil 4.39. ZnO-1 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○:Karanlık)..... 85
Şekil 4.40. ZnO-2 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○:Karanlık)..... 87
Şekil 4.41. ZnO-3 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○:Karanlık)..... 87
Şekil 4.42. ZnO-4 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○:Karanlık)..... 88

Şekil 4.43. ZnO-5 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○:Karanlık)..... 88
Şekil 4.44. ZnO-6 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○:Karanlık)..... 89
Şekil 4.45. UV altında bekletilen ZnO-2 filmin 0 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)..... 90
Şekil 4.46. UV altında bekletilen ZnO-2 filmin 6 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)..... 91
Şekil 4.47. Karanlıkta bekletilen ZnO-2 filmin 0 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)..... 91
Şekil 4.48. Karanlıkta bekletilen ZnO-2 filmin 6 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)..... 92
Şekil 4.49. UV altında bekletilen ZnO-5 filmin 0 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)..... 92
Şekil 4.50. UV altında bekletilen ZnO-5 filmin 6 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)..... 93
Şekil 4.51. Karanlıkta bekletilen ZnO-5 filmin 0 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)..... 93
Şekil 4.52. Karanlıkta bekletilen ZnO-5 filmin 6 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)..... 94
Şekil 4.53. 6 gün süre ile UV altında bekletilen ZnO-2 filmin aydınlıkta ve karanlık ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)..... 96

Şekil 4.54. 6 gün süre ile karanlıkta bekletilen ZnO-2 filmin aydınlıkta ve karanlık ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)..... 96
Şekil 4.55. 6 gün süre ile UV altında bekletilen ZnO-5 filmin aydınlıkta ve karanlık ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)..... 97
Şekil 4.56. 6 gün süre ile karanlıkta bekletilen ZnO-2 filmin aydınlıkta ve karanlık ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)..... 97

SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	**:** Angstrom
AFM	**:** Atomik kuvvet mikroskobu
°C	**:** Santigrat derece
eV	**:** Elektron volt
e^-	**:** Elektron
$h^\cdot$	**:** Hol
E	**:** Enerji (eV)
E_{bg} / E_g	**:** Yarı iletkenlerde bant aralığı (eV)
E_F	**:** Fermi enerjisi (eV)
$E_İ$	**:** Eşik enerjisi (eV)
$E_{İB}$ / E_C	**:** İletim bandı alt enerjisi (eV)
E_{VB} / E_V	**:** Valans bandı üst enerjisi (eV)
EDX	**:** Enerji dağılımlı X-ray analizi
EMIM TFSI	**:** 1-Etil-3-methylimidazolium bis(trifloromet ilsülfonil)imid
HR-FESEM	**:** Yüksek çözünürlüklü alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
ITO	**:** İndiyum ile dopinglenmiş kalay oksit (8-12 Ω/cm^2)
J	**:** Akı yoğunluğu (mol m^{-2} s^{-1})
E_{fb}	**:** Flatband potansiyeli
PEC	**:** Foto elektrokimyasal hücre
SEM	**:** Taramalı elektron mikroskobu
SHE	**:** Standart hidrojen elektrot
XPS	**:** X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	**:** X-Işınları difraksiyonu (kırınımı)
TEM	**:** Geçirimli elektron mikroskobu
Z	**:** Toplam impedans
Z'	**:** Gerçek impedans
Z''	**:** Sanal impedans
ΔG^o	**:** Gibbs serbest oluşum entalpisi (kj/mol)

1. GİRİŞ

1.1. Foto Elektrokimya ve Foto Elektrokimyasal Hücreler

Foto-elektrokimya, çözelti içerisindeki bir elektrot üzerine, ışık düşürüldüğü zaman meydana gelen elektrokimyasal süreçlerle ilgili tüm çalışmaları kapsar.

Foto elektrokimyasal bir hücrede (PEC) kullanılacak foto elektrotların; Güneş enerjisinden maksimum absorpsiyonu sağlamak için gerekli optik özelliklere ve iyi bir yük iletimi sağlamak gibi temel özelliklere sahip olması gerekmektedir.

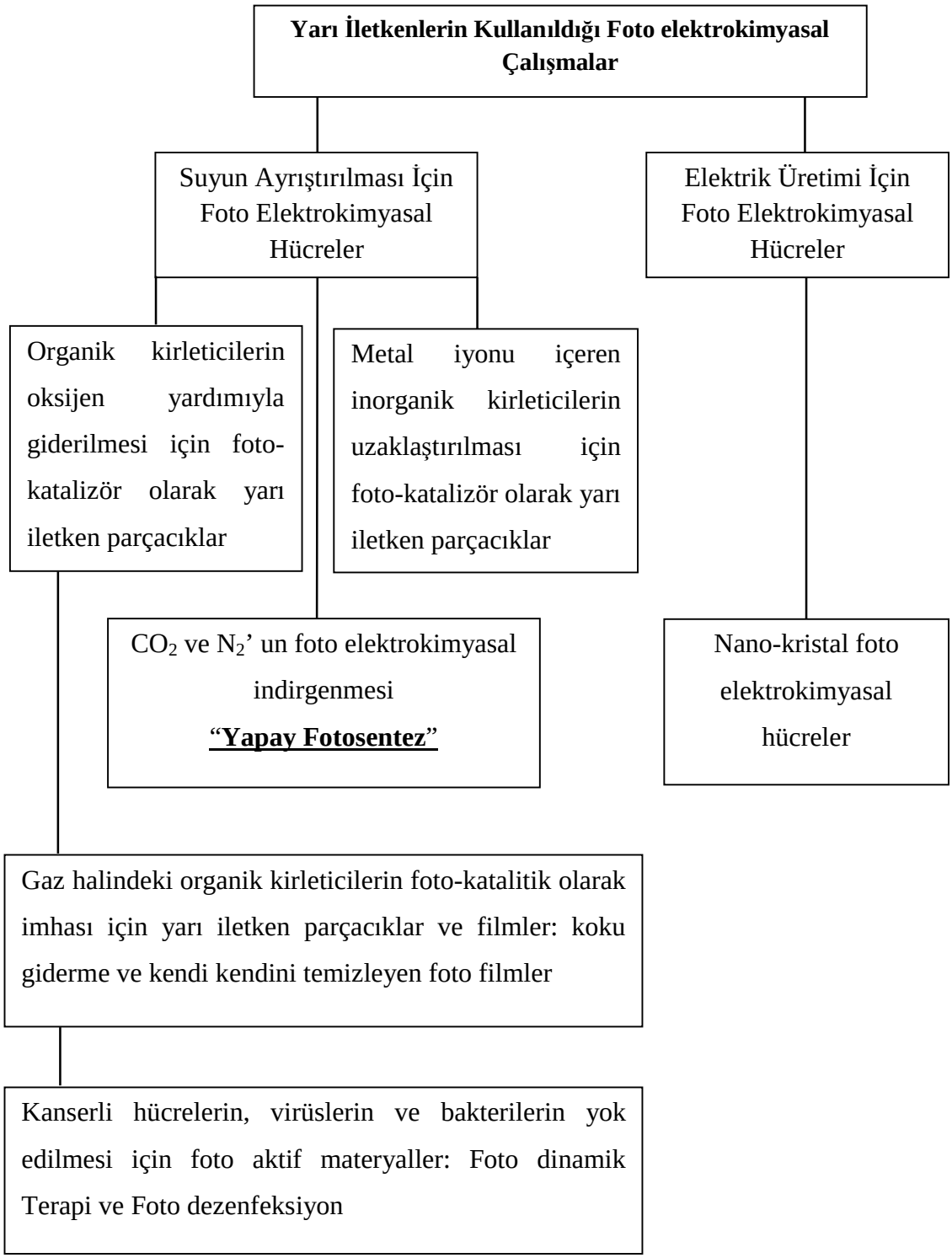
Birçok uygulama için en umut verici teknoloji olan PEC' in avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- PEC, daimi yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş enerjisine dayanmaktadır.
- PEC ürünleri çevre açısından sakıncalı değildir.
- PEC teknolojisi, hem büyük hem de küçük ölçekli amaçlar için kullanılabilir.
- PEC teknolojisi karmaşık olmayan bir sistemdir.

Bu tür sistemlerde, foto-aktif elektrot yapımında yarı iletken malzemelerden yararlanılır. Genellikle elektronik özelliklerin iyileştirilmesi ve kararlılığın arttırılması amacıyla, farklı türde yarı iletkenler yardımıyla ikili üçlü bileşikler çalışılmaktadır. GaAs gibi yarı iletkenlerin uygulaması çokça çalışılmış olmasına rağmen, PEC' de kullanılan foto-elektrotların çoğu sürdürülebilir performans gösteren oksit bileşiklerinden imal edilir (Bak, 2002). Metal oksit yarıiletkenlerin kimyasal bağ yapıları itibariyle iyonik yapıda olmaları önemli avantajlar sağlar.

Yarı iletkenlerin kullanıldığı "foto elektrokimyasal" uygulamalar başlıca iki amaca yönelik ortaya çıkmış olup, yapılan çalışmalarla birlikte farklı uygulamaları da beraberinde ortaya çıkarmıştır. Yapılan bu çalışmalar, geçmişten günümüze birbirleriyle ilişkilerine göre gruplandırılarak aşağıda bir çizelge halinde verilmiştir (Mills ve ark. 1997).

Çizelge 1.1. Yarı iletken foto elektrokimyası üzerine yapılmış çalışmalar



Işığa duyarlı yarıiletken/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen foto elektrokimyasal reaksiyonların genel süreci aşağıdaki gibi özetlenebilir:

$$A + D \xrightarrow{hu > E_{bg}} A^- + D^+ \qquad (1.1.)$$

Burada E_{bg} yarı iletkenin bant aralığını göstermektedir. Yarı iletkenin E_{bg}' ye eşit veya daha büyük enerjili fotonların yokluğunda, 1.1 numaralı reaksiyon için ΔG^o negatif ise süreç genel olarak bir fotokataliz olarak değerlendirilir. Fakat 1.1 numaralı reaksiyon için $\Delta G°$ pozitif ise, süreç bir fotosentez olarak değerlendirilir. Aşağıda yer verilen tabloda, foto elektrokimyasal yöntemlerle çalışılmış çeşitli reaksiyonlara örnekler verilmiştir.

Çizelge 1.2. TiO_2 ile geliştirilen foto aktif materyallerde fotosentetik ve fotokatalitik süreçler için örnekler (Mills ve ark. 1997)

Reaksiyon	**Türü**	**ΔG^o (kj/mol)**
Fotosentez		
$H_2O_{(s)} + H_2O_{(s)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$	Suyun parçalanması	475
$2CO_{2(g)} + 4\,H_2O_{(s)} \rightarrow 2CH_3OH_{(g)} + 3O_{2(g)}$	Karbondioksit indirgemesi	1401
$2N_{2(g)} + 6\,H_2O_{(s)} \rightarrow 4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)}$	Azot indirgemesi	1355
$6CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(s)} \rightarrow C_6H_{12}O_{6(k)} + 6O_{2(g)}$	Yeşil bitki fotosentezi	2895
Fotokataliz		
$3O_{2(g)} + 2CH_3OH_{(g)} \rightarrow 4H_2O_{(s)} + 2CO_{2(g)}$	Metanol mineralizasyonu	-1401
$2HAuCl_{4(k)} + CH_3OH_{(g)} + H_2O_{(s)} \rightarrow 2Au_{(k)} + 8HCl_{(s)} + CO_{2(g)}$	Değerli metallerin birikimi	-
$6H_2O_{(s)} + C_6H_{12}O_{6(k)} \rightarrow 12H_{2(g)} + 6CO_{2(g)}$	Biokütlenin hidrojene dönüşmesi	-32

Bu değerlendirmeler ışığında, suyun ayrıştırılması her zaman bir miktar elektrik enerjisi desteği ile sağlanabileceğinden, fotonlara karşı duyarlı yarı iletken elektrotların, elektrolizde kullanılması ile verimliliğin arttırılması süreci bir fotokataliz olarak değerlendirilmelidir.

1.2.Foto Elektrokimyasal Olarak Suyun Ayrışması

Suyun doğrudan fotoelektrolizi sıklıkla elektrokimyanın Kutsal Kase'si (Holly Grail) olarak da anılır (Viswanathan, 2007). Elektroliz hücresinde, elektrotlardan en az birisi ışığa duyarlı bir yarı iletken olup; valans ve iletim bantları arasındaki elektron geçişleri ile elektrotun verimliliği artmaktadır. Teorik olarak, PEC' lerde kullanılan foto-elektrotların düzenlemesi için üç seçenek vardır:

- Metalden yapılmış bir katot ve n-tipi yarı iletkenden yapılmış bir foto anot,
- p-tipi yarı iletkenden yapılmış bir foto katot ve n-tipi yarı iletkenden yapılmış bir foto anot,
- p-tipi yarı-iletkenden yapılmış bir foto katot ve metalden yapılmış bir anot.

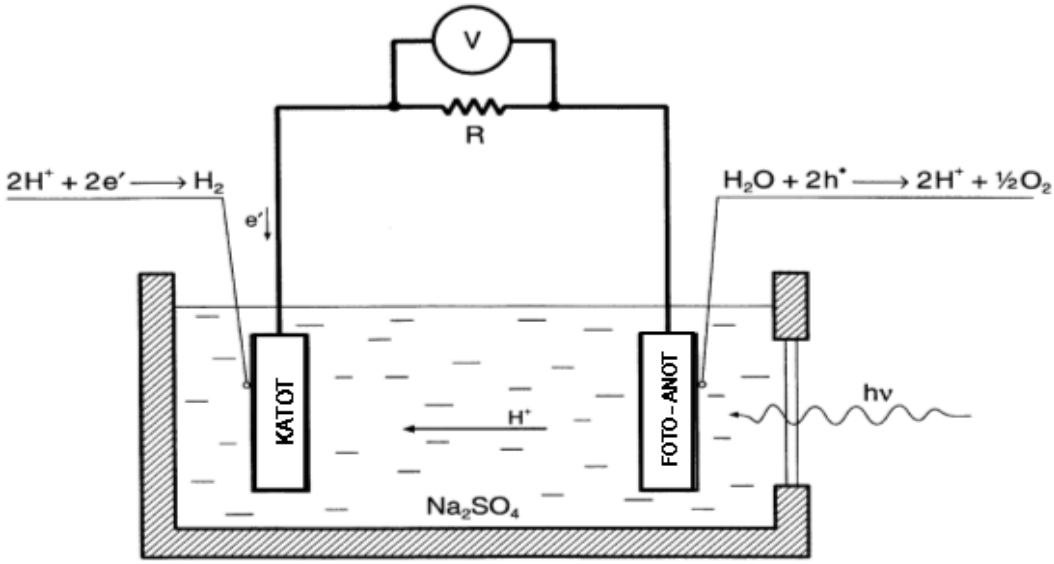
PEC' in performans ilkeleri, yukarıda belirtilen her üç dizayn için de aynı olmasına rağmen, son yıllarda yapılan çalışmalar birinci foto elektrokimyasal hücre üzerinde yoğunlaşmıştır (Bak ve ark, 2002).

Bir PEC kullanarak suyun foto-elektrolizi, şekil 1.1' de görüldüğü gibi hem foto elektrot içinde hem de foto elektrot/elektrolit ara yüzeyinde bazı süreçleri içerir:

- Yarı iletken materyalin (foto anot) fotonlara maruz kalmasıyla, elektron/hol çiftinin oluşması,
- valans bantta oluşan holler üzerinden, foto anotta hidroksil iyonlarından elektron çekilmesi ve oksijen gazı çıkışı,
- dış devre aracılığıyla katoda elektron aktarılması,
- katotta hidrojen iyonunun indirgenmesi.

Tarihte ilk olarak, suyun foto elektrolizi foto anot olarak (titanyum dioksit) TiO_2' in, karşı elektrot olarak da Pt elektrotun kullanıldığı bir foto elektrokimyasal hücre içerisinde, yarı iletken metal oksitin kullanıldığı elektrotta doğrudan oksijen, Pt elektrotta ise hidrojen indirgenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Markam tarafından,

1955 yılında ZnO ve TiO_2 ile yapılan fotokatalitik çalışma, çok daha önce bildirilmiş olmasına rağmen, bant aralığı 3,1 eV olan TiO_2 ile bu olayın gerçekleştirilmesi sıklıkla Fujishima ve Honda' ya atfedilir. Fujishima ve Honda, 1972 yılında yaptıkları bu çalışmada, fotoelektrot olarak TiO_2' i sulu ortamlarda kararlı olmasından dolayı seçmişler, hidrojen ve oksijen üretmek için deneyde güneş ışığını kullanmışlardır. Fakat deney sonunda elde ettikleri verim %1' in altında kalmıştır. Bu araştırma, çok daha fazla sayıda foto elektrokimyasal çalışmanın yapılmasını teşvik etmiştir. Ayrıca yarı iletken/elektrolit ara yüzeyinde oluşan süreçlerin keşfine yol açmıştır.



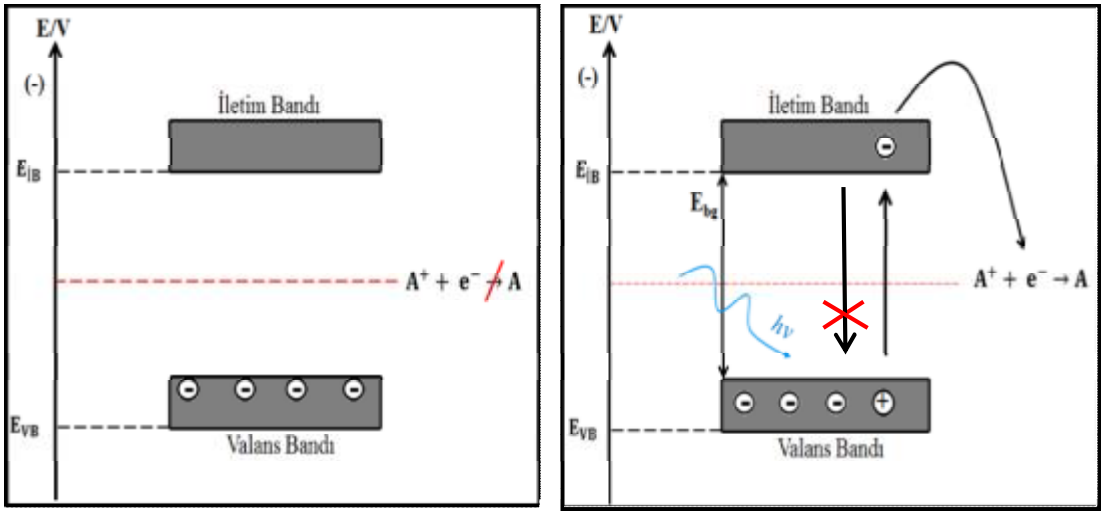
Şekil 1.1. Suyun foto elektrolizi için foto elektrokimyasal bir hücrenin yapısı (Fujishima ve Honda, 1972; Bak ve ark, 2002)

Şekil 1.2' de gösterildiği gibi, yarı iletkenin değerlik bandı üzerine düşen ışığın absorpsiyonu ile başlayan süreç, değerlik bandından iletim bandına elektronların uyarılmasıyla sonuçlanır. Uyarılmış bu elektronlar, iletim bandı üzerinden gerekli reaksiyonu gerçekleştirmek üzere harcanır. Uyarılmış elektronların iletim bandına sıçramasıyla, değerlik bandı içerisinde oluşan hollerin elektron ihtiyacı ise elektrot/çözelti ara yüzeyindeki dönüşümlerden sağlanır.

$$2hv \xrightarrow{Yarı\ iletken} 2e^- + 2h^{\cdot} \qquad (1.2.)$$

Denklemdeki; h: Planck sabiti, υ: frekans, e^- : elektron, $h^{\cdot}$: hol' dür.

Reaksiyon 1.2 ancak, fotonun enerjisi ($h\upsilon$), yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük olduğu zaman gerçekleşebilir.



Şekil 1.2. Fotoaktif bir yarı iletkenin çalışma sistemi

Elektron/hol çiftinin, elektrot/elektrolit yüzeyi yerine, malzemenin iç kısımlarında rekombinasyonunu önlemek için, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde bir elektriksel alan oluşturulması gereklidir.

$$2h^{\cdot} + H_2O_{(S)} \rightarrow {}^1/_2\, O_{2(g)} + 2H^+ \qquad (1.3.)$$

Bu süreç, foto-anot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşir. Eş zamanlı olarak, foto-anotta reaksiyon 1.2 sonucu olarak üretilen elektronlar, katot içine dış devre üzerinden aktarılır ve hidrojen iyonunun hidrojen gazına dönüşümü ile sonuçlanır.

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

Buna göre PEC' de gerçekleşen toplam reaksiyon, reaksiyon 1.3 ve reaksiyon 1.4' ün toplamı ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

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

Foto anot tarafından absorbe edilen foton enerjisi, gerçekleştirilecek tepkimenin eşik enerjisine (E_i) eşit veya daha büyük olduğu zaman reaksiyon 1.5 gerçekleşir.

$$E_i = \frac{\Delta G^O{}_{(H_20)}}{2N_A} \quad (1.6.)$$

Burada, ΔG^O: Reaksiyon 1.5 için mol başına düşen standart serbest oluşum entalpi değeri; 237,141 kJ/mol, N_A: Avagaro sayısı; 6,022 × 10^{23} mol^{-1} dür. Buradan;

$$E_i = h\upsilon = 1{,}23\ eV \quad (1.7.)$$

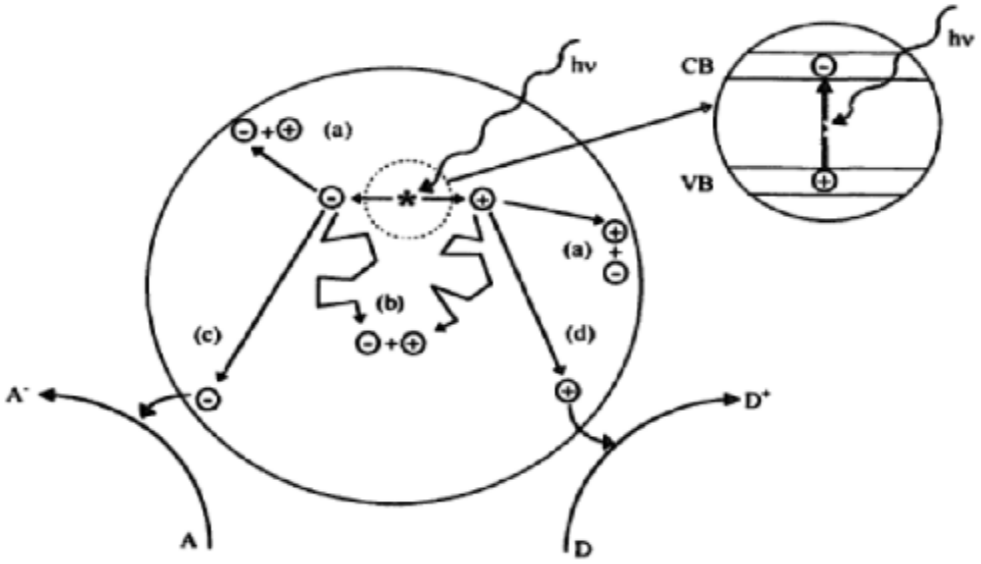
olarak hesaplanır. Eşitlik 1.7' ye göre suyun ayrıştırılması, hücrenin elektromotor kuvveti (EMF) 1,23 eV değerine eşit veya daha büyük olduğu zaman olasıdır.

1.3. Yarı İletken ve Yarı iletken/Elektrolit Ara yüzeyi

Fotonlar aracılığıyla elektronların uyarılması sonucu meydana gelen yüklü parçacıkların (elektron ve hol) yarı iletkendeki hareketleri Şekil 1.3' de şematik olarak verilmiştir. Bu şemada, indirgenme ve yükseltgenmeleri muhtemel bileşenlerin de içinde bulunduğu bir çevrenin varlığı düşünülmüştür.

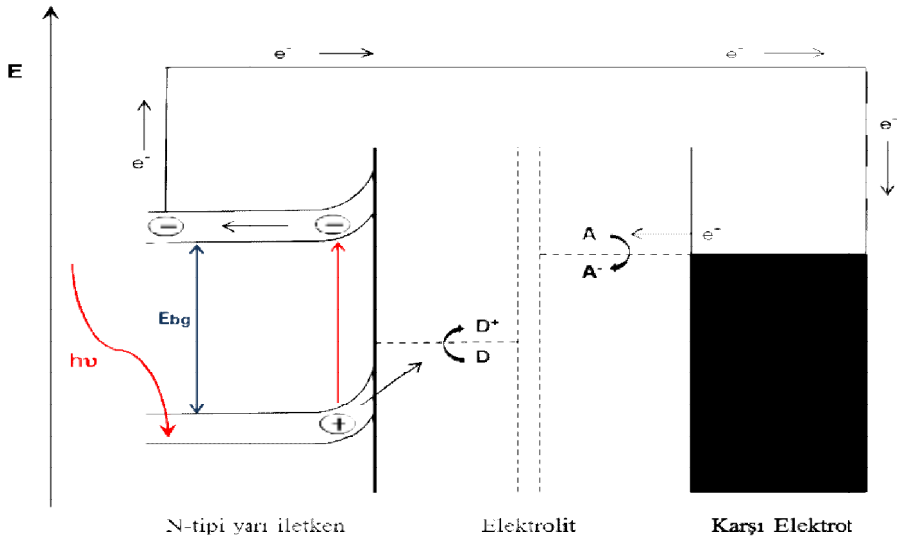
Elektron ve holün yeniden birleşmesi yüzeyde (reaksiyon a) ya da yarı iletkenin içinde (reaksiyon b) meydana gelebilmektedir. Yüzeyde foto elektronlar bir indirgenme reaksiyonunda harcanırken (reaksiyon c), holler bir yükseltgenme reaksiyonun (reaksiyon d) gerçekleşmesini sağlayabilirler.

Şekil 1.3' de belirtildiği gibi, bir yarı iletkende elektron/hol çiftleri (e^- - h^+ çiftleri) E_{bg}' ye eşit veya daha büyük enerjili ışığın absorpsiyonu ile oluşturulabilir. Çözelti içerisine daldırılmış n-tipi bir yarı iletkende yarı iletken-elektrolit ara yüzünde kendiliğinden bir elektriksel alan oluşur; elektriksel alanda oluşan e^- - h^+ çiftleri yeniden birleşme yerine, verimli bir şekilde birbirinden ayrılır.



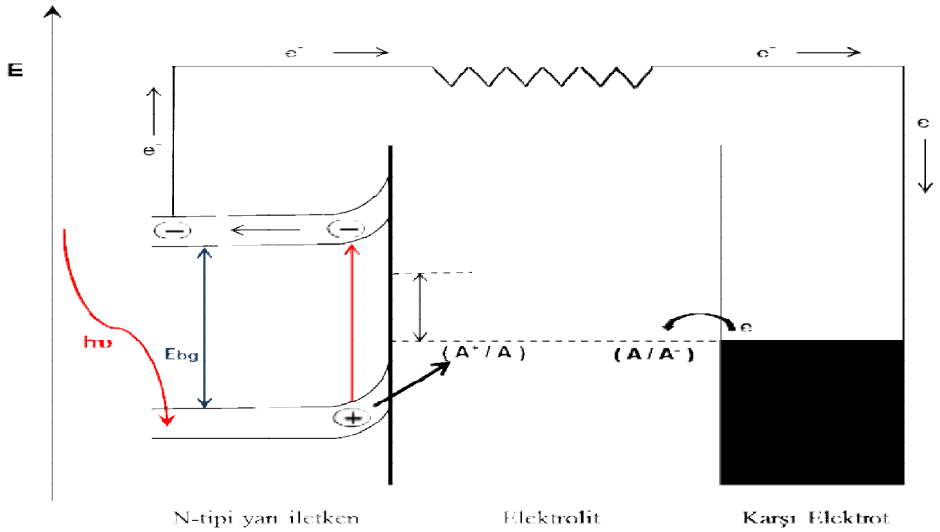
Şekil 1.3. Elektronik uyarma süresince bir yarı iletkende meydana gelen önemli olayların şematik olarak gösterilmesi (Mills ve ark, 1997)

N-tipi bir yarı iletken yardımıyla oluşturulan bir fotoelektrosentez hücresi Şekil 1.4' de verilmiştir.



Şekil 1.4. $\Delta G^o > 0$ olan bir reaksiyonda (1.1) numaralı reaksiyonun devam ettiği genel bir makro foto sentetik hücre.

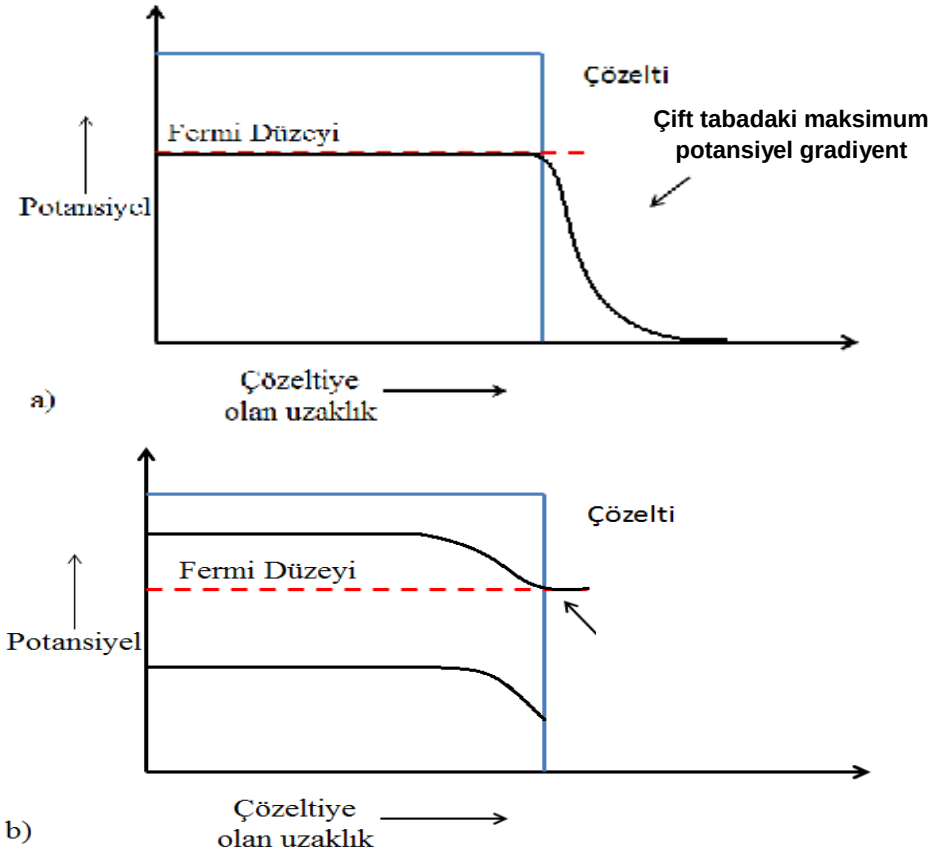
Benzer şekilde, sürekli elektrik enerjisi üreten bir hücre dizaynı da mümkündür. Ancak bu defa, anotta yükseltgenen bileşen katot yüzeyinde yeniden indirgenmelidir. Tersinir bir redoks özelliğine sahip bileşenler yardımıyla Şekil 1.5' deki gibi bir hücre yapılabilir.



Şekil 1.5. Foto elektrot olarak n-tipi yarı iletken kullanıldığı zaman enerji üretimi için genel foto elektrokimyasal hücre.

Bir yarı iletken, elektriksel alan etkisi altında iken, bu yüklerin (elektron/hol) malzemenin iç kısımlarına doğru ayrılması gerçekleşir. Sınır yüzeyde elektriksel alan etkisi ile e^- - h^+ çiftlerinin birbirinden net olarak ayrılmaları ile rekombinasyonun önlenmesi sağlanır.

Şekil 1.6' da görüldüğü gibi, yarı iletkenlerde, potansiyel gradiyentinin önemli bir kısmı elektrotun içinde gerçekleşmektedir. Bir metal/çözelti ara yüzeyinde olduğu gibi, bir Helmholtz tabakası ardından Gouy-Chapman (difüz tabaka) bölgesi beklenmemelidir. Yarı iletkenlerde, elektrotun içerisinde yüzeyden katının derinliklerine doğru (yaklaşık 1000 Å mesafede) bir yük (elektron veya hol) dağılımı gerçekleşir. Bir metal çözelti ara yüzeyinde ise, çözelti tarafında, metalin yüzey yüküne zıt yüklü iyonların oluşturduğu bir tabaka yaklaşık 1000 Å kadarlık mesafede meydana gelir. Yarı iletkenlerde ara yüzeyde potansiyel fark en fazla katı içinde olup, çözelti ile oluşan ara yüzeyde yalnızca birkaç mili volttur.



Şekil 1.6. (a) metal/çözelti ara yüzeyi (b) Yarıiletken/çözelti ara yüzeyi (Bockris, 2000)

Bu durum, yarı iletkenlerin bir metale kıyasla bant yapısının çok farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda, bir yarı iletken/elektrolit ara yüzeyinde elektron alışverişleri de farklı gerçekleşmektedir. Bir metal elektron alırken, Fermi enerji düzeyini kullanırken, bir yarı iletken elektron alırken valans bandını kullanır. Fotonların etkisiyle, valans banttan iletim bandına elektron sıçraması ile yarı iletkenin bant yapısı da tamamen farklılaşır ve bu etki "fotokataliz" açısından anahtar rol oynar.

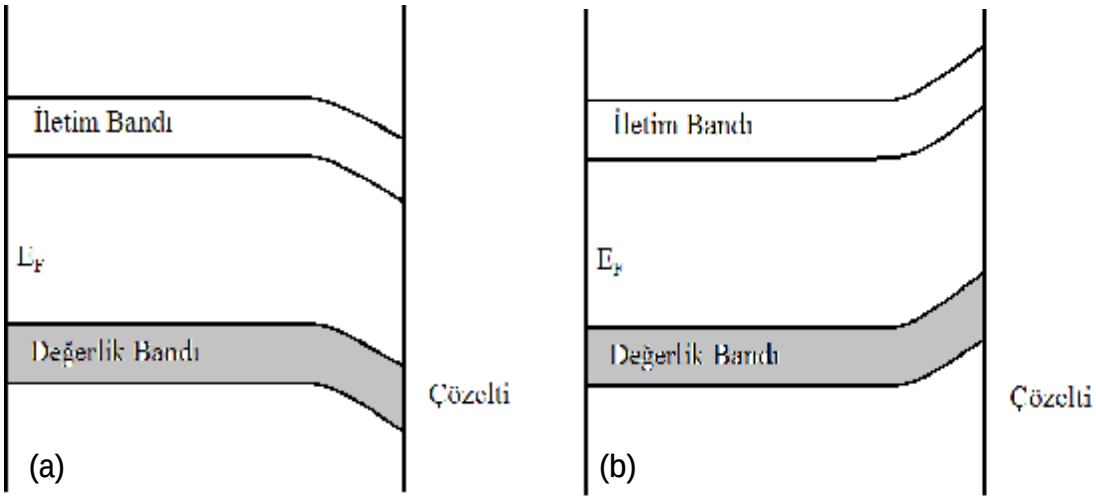
Yarı iletkenlerde elektronik düzeyler, bantlardan oluşur, izinli durumların enerji bölgeleri arasında bir "enerji aralığı" vardır. Bu enerji aralığı, yasaklanmış bölge olarak adlandırılır ve burada ne holler ne de elektronlar yer almaz.

Bir bant, kısmen daha fazla serbest elektron varlığı ile karakterize edilmekle beraber, iletim bandı olarak adlandırılır.



Şekil 1.7. "Flatband" durumunda yarı iletken/elektrolit ara yüzeyi (Bockris, 2000)

Yarı iletkenlerde aşırı elektrik yükünün olmadığı durumlarda (fazla elektron varlığında negatif; fazla hol varlığında pozitif), bu bantlarda elektron ve hollerin enerjileri, mesafeden bağımsız olur ve şekil 1.7' de de görüldüğü gibi " flatband " durumu gözlenir. Flatband durumunda, yarı iletken üzerinde ara yüzeyde aşırı negatif veya pozitif yük birikmesi ve bant bükülmesi yoktur.



Şekil 1.8. a) Yüzey potansiyelinin daha pozitif olduğu bir durumda n-tipi yarı iletken için bant bükülmesi b) Yüzey potansiyelinin daha negatif olduğu bir durumda p-tipi yarı iletken için bant bükülmesi

Dışarıdan bir elektriksel enerji sağlandığında n-tipi ve p-tipi bir yarı iletkende, bu düz bantların nasıl değişeceği şekil 1.8' de görülmektedir. Yüzey potansiyeli daha pozitif hale getirilirse, yüzeye yakın bölgede bantlar aşağı doğru bükülür. Çünkü hol yoğunluğu yüzeye yakın yerlerde artacak şekilde katı içerisinde bir yük dağılımı gerçekleşir. Yüzey potansiyelinin negatif değerlere çekilmesi durumunda tersi yönde değişimin gerçekleşeceği açıktır. Bir yarı iletkende, elektrot içerisinde yük dağılımının incelenmesi tıpkı çözelti içerisinde iyonların difüz tabakadaki dağılımlarına benzer şekilde ele alınır. Aşağıda verilen Mott-Schottky eşitliği, yarı iletken/elektrolit ara yüzeylerinde yük birikmesinin irdelemesinde kullanılır.

$$\frac{1}{C_{SC}{}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_q}\left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e}\right) \qquad (1.8.)$$

Burada, E_{fb}: Flatband potansiyeli, Nq: yük(elektrton/hol) yoğunluğu, ε: dielektrik sabiti, e: elektron yükü, k: Boltzman sabiti, T: sıcaklık, E: uygulanan potansiyel anlamına gelmektedir.

1.4. Fotoaktif Elektrot Olarak Yarı İletken Metal Oksitler

Şekil 1.9 farklı enerji aralıklarına karşılık gelen foton akısını tanımlayan solar enerji spektrumunu göstermektedir. Teorik olarak, bir PEC' de kullanılacak foto anot' un bant aralığı için en düşük limit, su molekülünü (1,23 eV) ayırmak için gereken enerji ile belirlenir ki, diyagramda bu J1 - J2 tarafından gösterilen bölge ile temsil edilmektedir. Buna göre spektrumun bu kısmı, 1,23 eV' luk teorik enerji sınırlamasından dolayı dönüşüm için uygun değildir.

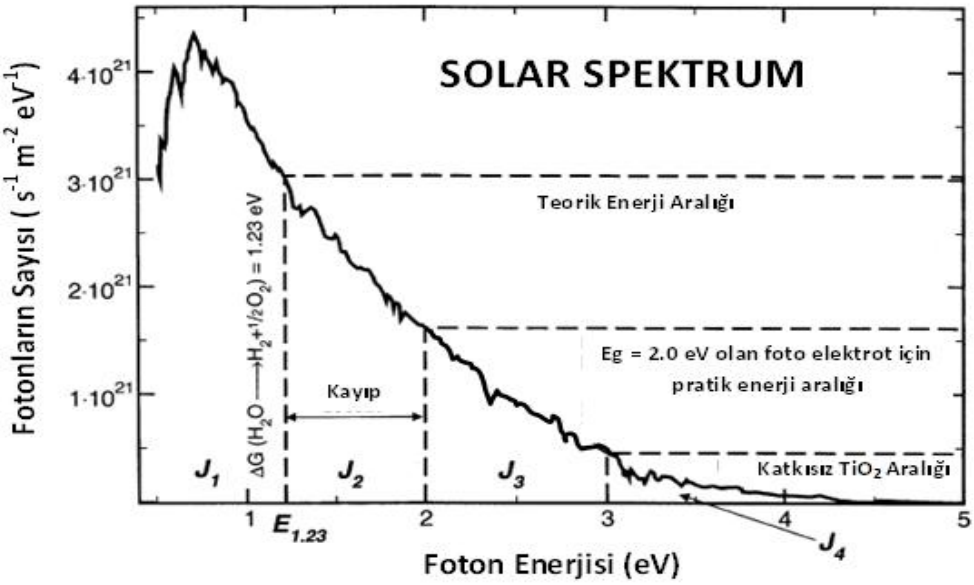
Pratikte, dönüşüm için kullanılabilecek enerji, teorik enerji sınırından daha büyüktür. Bu ikisi arasındaki farklılık aşağıda açıklanan enerji kayıplarından dolayı kaynaklanmaktadır;

- PEC içinde kutuplaşma,
- Foto-uyarılmış elektron-hol çiftlerinin yeniden birleşmesi,
- Elektrotların direnci,
- Elektrik bağlantılarının direnci,
- Temas halinde potansiyel (voltaj) kayıpları.

Bu kombine kayıpların tahmini değeri ~ 0,8 eV (J2 - J3) olup, spektrumun bu bölümü de dönüşüm için uygun değildir. Dolayısıyla, kullanılabilir fotonlar açısından dönüşüm için optimal enerji aralığı ~ 2,0 eV' dir. Bu durum, şekil 1.9' da (J3) temsil edilmektedir.

Sonuç olarak, dönüşüm için, J3 foton akısına karşılık gelen enerji bölgesi kullanılabilir. Ancak, bu enerjinin kullanılabilirliği 2,0 eV bant aralığı ile bir foto anot kullanımı şartına bağlıdır. Ne yazık ki, böyle bir bant aralığına sahip yarı iletken metal oksitler foto-korozyona karşı dirençsizdirler.

Yüksek korozyon direnci nedeniyle TiO_2, en sık kullanılan foto anot malzemesidir. Ancak TiO_2' in bant aralığı 3,0 eV olup, dönüşüm için enerji spektrumun J4 bölgesine karşılık gelir. Böylece, dönüşüm için, solar spektrumunda uygun enerji miktarını J4' ten J3'e kaydırmaya ihtiyaç vardır.

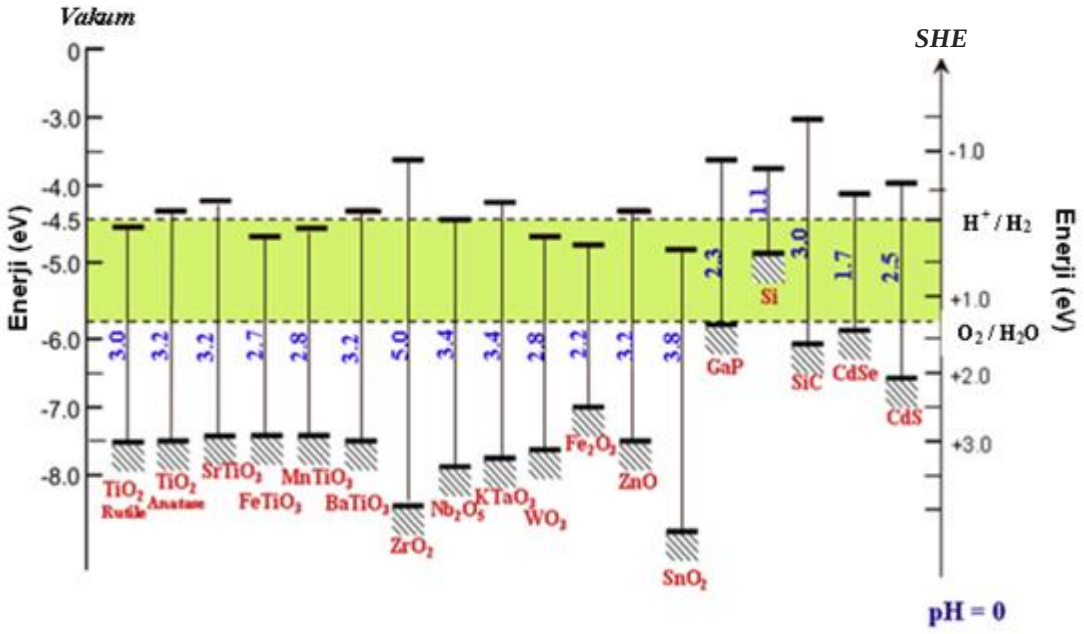


Şekil 1.9. Fotoelektrotların belirli özelliklerine karşılık gelen foton enerji bölgelerini gösteren Güneş enerjisi spektrumu (Oriel-Instruments. Book of Photon Tools, 1999)

Geniş bant enerji aralığına (sırasıyla rutil ve anatase için 3.0 ve 3.2 eV) sahip titanyum dioksit (TiO_2)' in aktivasyonu solar enerji spektrumunun sadece % 4-5'lik kısmını oluşturan UV bölgesi ile sınırlı kalmaktadır.

Çeşitli modifikasyonlar ile TiO_2 elektrotlar geliştirilmiş, böylece bu yarı iletken oksit daha uzun dalga boylu ışımalara duyarlı hale getirilmiştir (enerji miktarını J4' ten J3'e kaydırma). Bu çalışmalar, şu şekilde sınıflandırılabilir:

- İnce film TiO_2 kaplamalar,
- Kararlılığı geliştirmek için yarı iletken yüzey modifikasyonu,
- Çok katmanlı sistemler (ardışık yarı iletkenler),
- TiO_2 gibi geniş bant aralığına sahip yarı iletkenleri azot, karbon ve kükürt ile dopinglenme,
- Metal 3d değerlik bandı ile yeni yarı iletkenler yerine oksit 2p katkısı (Viswanathan, 2007).



Şekil 1.10. Çeşitli yarı iletkenler için bant aralığı pozisyonları (Guo ve ark. 2010)

Termodinamik açıdan şekil 1.10'da görüldüğü üzere, kimyasal bir türü foto indirgemek için, yarı iletkenin iletkenlik bandı kimyasal türlerin indirgenme potansiyelinden daha negatif olmalı; kimyasal bir türün foto oksidasyonu için, yarı iletkenin değerlik bandının potansiyeli kimyasal türlerin yükseltgenme potansiyelinden daha pozitif olmalıdır.

Ne yazık ki, bu tür Fe_2O_3 (n-tipi; E_g: 2,3 eV), Cu_2O (p tipi; E_g: 2,1 eV), GaP (n veya p tipi; E_g: 2,23 eV) ve GaAs (n veya p tipi; E_g: 1,4 eV) gibi bant aralığı bakımından umut vaat eden maddelerin çoğu, sulu ortamda kararlı değildir. Bu nedenle, bu malzemeler sulu ortamlarda foto elektrot malzemesi olarak kullanılmak için uygun değildir. Özellikle, bu materyaller içerisinde genellikle bant aralıklarının çok küçük olmasından dolayı p-tipi yarı iletkenler foto-korozyona karşı oldukça kararsızdırlar. Sonuç olarak, p-tipi yarı iletken nadiren yarıiletken fotokatalizde kullanılırlar. Korozyona dayanıklı en umut verici oksit malzemeleri, n–tipi TiO_2 ve $SrTiO_3$ olarak görülmektedir.

E_g: 2,6 eV bant aralığı ile In_2O_3 gibi bazı aday malzemeler, bant aralığından daha yüksek enerjili, dolaylı intrinsik iyonizasyon gerektirmekle beraber; In_2O_3 p-tipi bir yarı iletkendir. Bu nedenle, bu malzemeler de foto anot için uygun değildir.

Foto-elektrokimyasal hücrelerde kullanılan Ga, Cd, Pb, vb. bileşikleri ise toksik özellik göstermelerinden dolayı kullanımlarının sınırlandırılması söz konusudur. Bunlara alternatif olarak, toksik özellik göstermeyen ve kimyasal olarak kararlı olan yarı iletken özelliğe sahip metal oksitlerin kullanımı giderek yaygın hale gelmeye başlamıştır. Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar, foto anot için daha düşük bant aralığı enerjisi gösteren daha spesifik tungsten trioksit (WO_3), bakır (I) oksit (Cu_2O) ve demir(III)oksit (α-Fe_2O_3) gibi alternatif yarıiletken materyallerin kullanımını içeren araştırmalar üzerine odaklanmıştır. Ancak günümüze kadar yapılan foto elektrokimyasal denemelerde yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı dönüşüm verimleri oldukça düşük bulunmuştur.

Genel olarak foto elektrot olarak kullanılan malzemelerin, yarı iletken ve elektrokimyasal özellikleri bakımından çeşitli özel fonksiyonel ihtiyaçları karşılayacak özelliklere sahip olmaları gerekmektedir.

Foto elektrot için temel koşul, özelliklerinin bozulmasına neden olan katı/sıvı ara yüzeyindeki reaksiyonlara karşı dirençli olmasıdır. Bu reaksiyonlar;

- Foto-korozyon
- Kimyasal bozunma olaylarını içermektedir.

Bunlardan birisinin meydana gelmesi, foto elektrot ve elektrotun ilgili özellikleri ve kimyasal bileşiminde değişiklikler ile sonuçlanır. Bu süreçler, özellikle foto-dönüşüm için gerekli foto elektrotun özelliklerini kaybetmesi açısından çok zararlıdır. Bu nedenle, istenmeyen bu tür reaksiyonlara karşı dirençli foto elektrotların kullanımı önemlidir. TiO_2 gibi belirli oksit malzemeler, bu tepkime tiplerine karşı oldukça dirençlidir.

Güneş enerjisi dönüşümü için uygun özellik gösteren yarı iletkenlerin büyük bir kısmı, bu reaksiyonlara karşı dayanıksızdır (Şekil 1.11). Sonuç olarak, foto elektrotlar, elektrokimyasal işlem sırasında sulu ortamlara maruz kaldıkları için elektrokimyasal korozyon nedeniyle elektrokimyasal ve yarı iletken özelliklerini kaybetmektedirler.

Aşağıdaki kriterler, elektrokimyasal korozyona karşı sırasıyla foto anot ve foto katot olarak kullanılacak foto elektrotların stabilitesi için Gerischer tarafından formüle edilmiştir:

$$E(O_2/H_2O) < E_{p,d} \quad (1.9.)$$

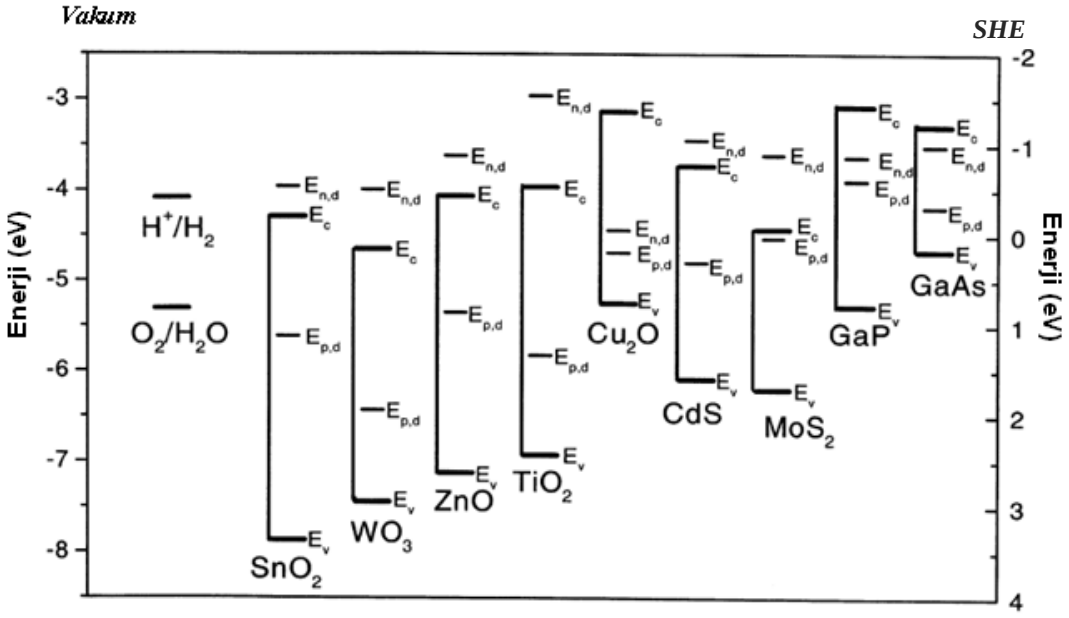
$$E(H^+/H_2) > E_{n,d} \quad (1.10.)$$

Burada, $E(H^+/H_2)$: H^+/H_2 redoks çiftinin enerjisi (eV), $E(O_2/H_2O)$: O_2/H_2O redoks çiftinin enerjisi (eV), $E_{n,d}$: Malzemenin e^- alma enerjisi (eV), $E_{p,d}$: Malzemenin e^- kaybetme enerjisi (eV) anlamına gelmektedir.

Şekil 1.11' e bakıldığında birçok yarıiletkenin foto anot için gerekli stabilite koşulunu sağlamadığı ($E_{p,d}$ seviyesi $E(O_2/H_2O)$ seviyesinden daha düşüktür) açıkça görülmektedir. Dolayısıyla, bu bileşikler sulu ortamlarda termodinamik açıdan kararsızdırlar. Öte yandan, ZnO sadece foto katot olarak kararlı olmakla birlikte, TiO_2, SnO_2 ve WO_3 gibi çeşitli oksit yarı iletkenler, elektrokimyasal korozyona karşı dirençlidir.

GaAs bant aralığı açısından (E_g: 1,4 eV) güneş enerjisi dönüşümü için mükemmel bir aday malzeme olmasına karşılık; ne yazık ki, bu yarı iletken materyal sulu ortamda kararlı değildir ve ya anodik ya da katodik korozyona uğrar. Ayrıca korozyon reaksiyonları sonucu oluşan $As(OH)_3$ ve AsH_3 oldukça toksiktir. Aynı şekilde Cu_2O de 2,2 eV bant aralığı ile hem anodik hem de katodik korozyona uğramaktadır.

Yarıiletken fotokatalizde n-tipi TiO_2' e alternatif olarak kullanılan en yaygın metal oksit, benzer enerji bant aralığı (E_g: 3,3 eV), düşük maliyet ve toksik olmaması nedeniyle ZnO' dir. ZnO, çeşitli formlarda ve yapılarda hazırlanabilmekte ve bu sayede TiO_2 ile karşılaştırılabilir foto-katalitik aktiviteye sahip olmaktadır.



Şekil 1.11. Bazı yarı iletken malzemelerin ayrışma potansiyeli konumları ($E_{n,d}$ ve $E_{p,d}$ ile E_v ve E_c) (Gerischer, 1979)

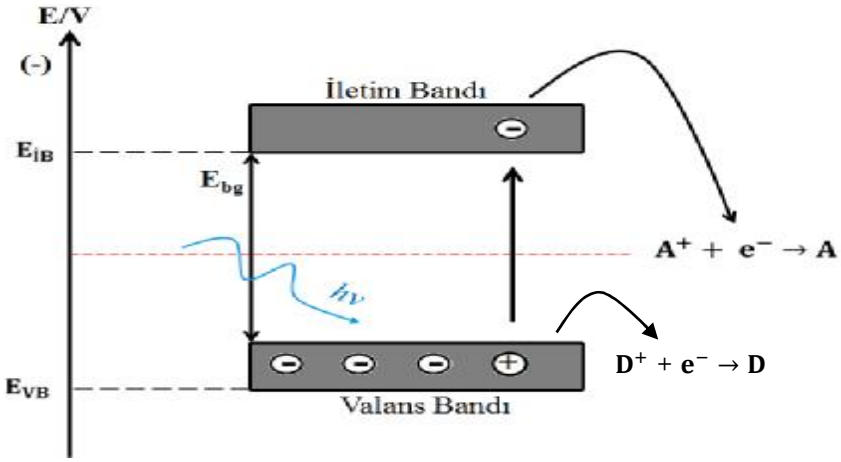
Ayrıca, güneş pillerinde (PEC) kullanılan foto-korozyona karşı kararlı oksitlerle (TiO_2, WO_3, ZnO, vb.) yapılan çalışmalarda PEC' in hassasiyetini solar spektrumun daha uzun dalga boylarına doğru kaydırarak verimliliğin artmasına yönelik birçok araştırma literatürde yer almıştır. Bunu yapmanın yollarından birisi, geniş band aralığına sahip (≥3 eV) oksitler (korozyona karşı kararlı) ve oldukça küçük bant aralığına sahip oksitler ile birleştirilerek yeni yarıiletken materyaller sentezlemektir. Özellikle son yıllarda iki, üç, dört veya çok bileşenli yarıiletkenler hazırlayarak güneş fotonlarının daha büyük bir kısmını absorbe edebilen materyallerin hazırlanması için çalışmalar yapılmıştır.

Bugüne kadar yapılan çalışmalar, çoğunlukla bant kenar tasarımları ve aynı zamanda yarı iletken karma kombinasyonları için yeni tasarımlar oluşturmaya yönelik olmuştur. Bu alanda, çok çeşitli metal oksitler (tek ve karışım) incelenmiştir. Bu doğrultuda izlenilen çalışmaların geleceği açık da olsa, ne yazık ki bugüne kadar elde edilen bu malzemelerin hiçbiri arzu edilen verimliliği gösterememiştir. Ardışık hücreler, p-n kombinasyonları ve özel tasarımlar gibi yeni kavramlar getirmek için çalışmalar devam etmektedir.

1.5. Foto-korozyon

Foto elektrokimyasal çalışmalarda elde edilmeye çalışılan verimlilik düzeyinin rutin ve ucuza gerçekleştirilmesi ve sürdürülmesi günümüzde hala mümkün değildir. Solar ışınımı maksimum ölçüde kullanabilmek ve aynı zamanda yeterli kimyasal kararlılığın aynı anda sağlanması amacıyla verimli güneş enerji dönüştürücüler içerisinde yarı iletken elektrot sisteminin bant boşluğu en iyi duruma getirilmiş olmalıdır. Ne yazık ki malzemelerin çoğu, düşük bant aralığı nedeni ile foto-korozyona elverişli hale gelmektedir.

Düşük bant aralığına sahip bir malzemenin (örnek; Si 1,1 eV) yüzeyine gün ışığı düşürüldüğünde, bu yasak geçiş enerji aralığına kıyasla çok daha yüksek enerjili fotonlara maruz kalmış olurlar. Aldığı enerji ile uyarılıp valans banttan iletim bandına geçmesi için gereken enerjiden çok daha fazlasına sahip olan bir elektron (foto elektron) tümüyle serbest kalabilir. Bu durum şekil 1.12’ de görüldüğü gibi bir iyonlaşmaya neden olacağından bir tür korozyon (foto-korozyon) gibi değerlendirilebilir.



Şekil 1.12. Foto-korozyon’ un bir şema üzerinde gösterimi

1.6. Çalışmanın Amacı

TiO_2 ve $SrTiO_3$, foto-korozyona karşı oldukça kararlı n-tipi yarı iletken metal oksitlerdir. Bu nedenle, foto elektrokimyasal çalışmalarda foto-korozyonun etkisini en aza indirebilmek için araştırmalar, bu yarı iletkenler üzerine yoğunlaşmıştır. Fakat yine de istenilen düzeyde bir verim bugüne kadar elde edilememiştir. ZnO, 3,2 eV-3,4 eV arasında değişen geniş bant aralığı ile genellikle n-tipi bir yarı iletken olup; foto-korozyona karşı kararlılığı ve fotokimyasal özellikleri bakımından TiO_2' e alternatif olarak kullanılan en yaygın metal oksittir. Ayrıca ZnO, görünür ışığa karşı saydam oluşu, düşük maliyet ile elde edilebilmesi ve toksik olmaması nedeniyle de çevre dostu bir malzemedir. Bu özellikleri ZnO in, PEC uygulamalarında daha çok tercih edilen bir malzeme olmasına neden olmaktadır.

Literatürde ZnO yarı iletken yapıların büyümesi için, buharla çöktürme, moleküler ışın epitaksi, metal organik kimyasal buhar biriktirme, termal buharlaştırma ve spin coating gibi teknikler kullanılmıştır. Ancak bu yöntemler, yüksek sıcaklık, maliyet, uzun prosedürler, gelişmiş ekipmanlar ve titiz deneysel koşullar gerektirmektedir. Etkin bir uygulama ve ticarileştirilme için nispeten düşük bir sıcaklıkta ve maliyette yüksek kalitede ZnO ince filmler hazırlamak gereklidir. Elektrokimyasal yöntem ise, basitliği, düşük biriktirme sıcaklığı, yüzey morfolojisini ayarlama yeteneği, tehlikeli olmaması, geniş bir alanda ince filmler biriktirebilmedeki tekrarlanabilirlik ve uygunluğu nedeniyle en iyi yöntem olarak görünmektedir.

Bu çalışmada, ZnO ince filmleri elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile geliştirilmiştir. Denetimli olarak değiştirilen çöktürme parametreleri yardımıyla morfolojileri farklı oksit filmler elde edilmiştir. Elde edilen farklı morfolojik özelliklere sahip ZnO filmlerin foto anot malzemesi olarak oksijen çıkışına karşı fotokatalitik etkinlikleri incelenmiştir. Ayrıca PEC uygulamalarında foto anot malzemesi olarak kullanılan oksit filmlerin, foto-anodik korozyona uğradığı bilinmektedir. Bu nedenle, bu filmlerin foto-korozyon çalışmaları da yapılmıştır. Bu sayede, çöktürme parametrelerine bağlı olarak ZnO filmlerin, foto-korozyon ve fotokatalitik etkinliklerinin bir arada denetlenmesi amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Chaparro M. A., Maffiotte C., Gutiérrez T. M., Herrero J., (2003) amonyak (NH_3), kalay (II) klorür ($SnCl_2$) ve çinko sülfat ($ZnSO_4$) içeren sulu çözeltiden (Zn-kalkojenit sulu çözeltileri) kimyasal çöktürme yöntemi ile platin (Pt) ve altın (Au) yüzeyler üzerine ZnO (çinko oksit) çöktürmüşlerdir. Bunun için, çözelti içerisinde $ZnSO_4$ ve $SnCl_2$ derişimleri sabit tutularak, amonyak (NH_3) derişimi sistematik bir şekilde değiştirilmiş ve en uygun amonyak miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. ZnO filmin oluşumunda gerçekleşen mekanizmalar ayrı ayrı tartışılmıştır. Ayrıca farklı çözelti sıcaklıklarında ve O_2 ya da N_2 ile doygun hale getirilmiş çözeltilerden yapılan çöktürmeler sonucunda, elde edilen filmin kalınlığı tartışılarak, sıcaklık ve çözelti ortamının (O_2 ya da N_2 ile doygunluk) film kalınlığı üzerine etkisi incelenmiştir. Böylece ilk olarak $Zn(NH_3)_4^{+2}$ yapısı elde edilmiştir. $Zn(NH_3)_4^{+2}$ içeren çözeltiden ZnO filmi büyütebilmek için, indirgeyici bir katkı ($SnCl_2$) ve çözünmüş oksijen içeren bir banyo sistemi gerektiği, XPS ve SEM analizleri yardımıyla belirlenmiştir. Kimyasal çöktürmede, çözeltide çözünmüş halde bulunan oksijenin süperoksit radikallerine indirgendiği ve bu radikallerin, $Zn(NH_3)_4^{+2}$ yapısıyla kimyasal reaksiyona girerek ZnO filmini oluşturduğu belirlenmiştir. Çözelti içerisinde yer alan $SnCl_2$ indirgeyici ajanın, amorf bir ZnO ve $ZnSn(OH)_6$ kristallerinden oluşan bir film oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, çözelti içerisine H_2O_2 katkısının $Zn(NH_3)_4^{+2}$ iyonu üzerinden $Zn(OH)_2$ oluşumuna neden olduğu ve böylece büyüme mekanizmasını değiştirdiği belirlenmiştir.

Xu L., Guo Y., Liao Q., Zhang J. ve Xu D., (2005) elektrokimyasal yolla sulu $Zn(NO_3)_2$ (çinko nitrat) çözeltisinden ITO kaplı cam yüzey üzerine ZnO (çinko oksit) çöktürmüşlerdir. Çöktürme işlemi, -1,1 V (SCE) sabit potansiyelde 1,5 saat süre ile 70 ^oC' de gerçekleştirilmiştir. Çöktürme sonrasında elde edilen ZnO filmin homojen, hekzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kristallerin oluşum şekillerini kontrol etmek için $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi içerisine, KCl, NH_4F, CH_3COONa, etilendiamin gibi inorganik tuz katkıları ilave edilmiştir. Değişen katkıların ilavesiyle beraber, elde edilen ZnO filmlerin morfolojilerinde ve kristal yapılarında değişikliklerin olduğu SEM, TEM ve XRD analizleri yardımıyla belirlenmiştir.

Fahoume M., Maghfoul O., Aggour M., Hartiti B., Chraibi F., Ennaoui A. (2006) 5 mM $ZnCl_2$ (çinko klorür) ve destek elektrolit olarak 0,1 M KCl (potasyum klorür)' ün sulu çözeltilerini içeren çözeltiden elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle ZnO ince filmler elde etmişlerdir. ZnO filmler, ITO ve bakır (Cu) yüzeyler üzerine çöktürülmüştür. Ayrıca, elektrodepozisyon koşulları düzgün bir ZnO filmi elde etmek için optimize edilmeye çalışılmıştır. Bunun için, banyo sıcaklığı, çözelti pH' sı ve uygulanan potansiyel değerleri (-0,1 V ile -1,3 V aralığında, SCE) değiştirilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Her iki yüzey içinde 50^oC' nin altında ZnO filmin elde edilemediği, kullanılan yüzeyin ITO olduğu çöktürme işlemi için en uygun sıcaklık değerinin 70/80 ^oC; Cu yüzeyi için ise 60 ^oC olduğu belirlenmiştir. Her iki yüzey için de, -1,0 V' tan daha negatif değerlerde sadece metalik Zn çökerken, -0,75 V' tan daha pozitif potansiyellerde ise ZnO filmi elde edilememiştir. Fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri iyi bir ZnO filmi elde etmek için uygulanması gereken en uygun potansiyel değerinin her iki yüzey için de -0,9 V (SCE) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çöktürme süresi 15 - 60 dak. arasında değiştirilmiş ve en uygun sürenin 45 dak. olduğu belirlenmiştir. Yine her iki yüzeyde farklı pH' larda ZnO filmi elde edilmiş ve pH: 4' de elde edilen ZnO filmlerin pH: 11' de elde edilenlere göre daha kalın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. ITO yüzey üzerinde biriken ZnO filmleri optik ölçümler için kullanılmıştır. Optik analizler sonucunda film kalınlığının değişmesi ile E_{bg} (bant aralığı)' nin de de bu film kalınlıklarına bağlı olarak değiştiği yönünde bir ilişki kurulamayacağı ortaya konmuştur. Elde edilen tüm ZnO filmlerin E_{bg} değerinin 3,26 eV olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca farklı yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen çöktürme işlemine bağlı olarak, farklı büyüklükte ve farklı kristal özelliklerinde ZnO filmi elde edilebileceği TEM ve XRD analizleri yardımıyla belirlenmiştir.

Chatterjee A., John Foord J., (2006) bu çalışmalarında, çinko oksit (ZnO) ince filmlerin bor katkılı elmas elektrot üzerine elektrokimyasal yolla çöktürülmesi ve çöktürmede kullanılacak en uygun koşulların belirlenmesi üzerine denemeler yapmışlardır. ZnO filmin büyüme parametrelerini belirlemek için sıcaklık, potansiyel, kullanılan çözelti ve çözelti derişimini kapsayan değişimlerle ZnO çöktürmeye çalışmışlardır. ZnO çöktürülmesinde metalik Zn' nun çökmesi

istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle ilk olarak hidroklorik asit, nitrik asit (karşılaştırma yapmak için) ile çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$) ve çinko klorür ($ZnCl_2$) çözeltilerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacıyla 22^oC' de Dönüşümlü Voltamogramlarını (CV) almışlardır. Elde edilen CV sonuçlarına göre, her iki çözelti içinde metalik Zn çökmesinin kaçınılmaz olduğu belirlenmiştir. Fakat nitrat iyonunun elektrokimyasal olarak indirgenirken yüzey pH' sı yükselttiği ve elektrot yüzeyi üzerine çinko oksit büyümesine neden olduğu ortaya konmuştur. Yine, ZnO oluşumu için en uygun potansiyel değerinin -1,0 V (SCE) civarında olduğu belirlenmiştir. 0,1 M derişime kadar, toplam çöken miktarın çinko nitrat konsantrasyonu ile doğrusal olarak arttığı bulunmuştur. Bu yüzden çöktürme için en uygun derişimi 0,1 M olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca, metalik çinko çökmesini en aza indirebilmek için, $Zn(NO_3)_2$ çözeltisinin farklı sıcaklıklarda (22 ^oC ile 70 ^oC) CV' leri alınmış ve ZnO elde etmek için çöktürmede kullanılması gereken sıcaklık değerini belirlemişlerdir. En iyi ZnO film büyümesinin elemental çinko oluşumunu en aza indirdiği için daha yüksek çözelti sıcaklıklarında (70 ^oC) gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen ZnO filmi, XRD ve SEM analizleri yardımıyla aydınlatılmıştır.

Marotti E. R., Giorgi P., Machado G., Dalchiele A. E., (2006) potansiyostatik elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile 0,1 M Zn $(NO_3)_2$ çözeltisinden farklı banyo sıcaklıklarında (62, 72, 77.5, 84 ile 89 ^oC) -1,0 V sabit potansiyelde (SCE) ZnO ince filmi elde etmişlerdir. XRD analizi yardımıyla, elde edilen ZnO filmlerin kristal boyutlarının 200 ile 600 Å arasında değiştiği ve banyo sıcaklığı arttıkça kristal boyutunun genişlediği gözlenmiştir. Ayrıca filmlerin, tek kristal faz olarak wurtzite yapıda olduğu belirlenmiştir. Optik spektrumlarla belirlenen bant aralığı enerji değerleri 3,2 eV ile 3,3 eV arasında yer almakla birlikte, banyo sıcaklığı arttıkça bant aralığının azaldığını ortaya koymuşlardır.

Lian ve ark., (2007) hem farklı potansiyellerde hem de farklı sürelerde elektrokimyasal katodik çöktürme yöntemi ile ZnO filmleri elde etmişlerdir. Çöktürme potansiyelinin değiştirilmesinin, ZnO filmin morfolojisinde farlı düzlemsel yönelmelere neden olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda her bir farklı potansiyel için çöktürme süresinin arttırılmasıyla ya da azaltılmasıyla da hem elde

edilen filmin daha kompakt ve daha pürüzsüz hale getirilebileceği hem de kristalde düzlemsel yönelmelerin değişebileceği gösterilmiştir.

Patil ve ark. (2008) ise 0,1 M KCl çözeltisinin destek elektrolit olarak eklendiği 50 mM sulu çinko asetat çözeltisinden FTO (flor katkılı kalay oksit) üzerine elektrokimyasal yolla ZnO çöktürmüşlerdir. Çöktürme işlemi, -0,75 V (SCE) sabit potansiyelde potansiyostatik yöntemle 60 dakika çöktürme süresi için gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, organik yüzey aktif maddelerin (polivinil pirolidon (PVP), sodyum dodesil sülfat (SDS), polietilen glikol (PEG), etilen glikol (EG) ve polivinil alkol (PVA)) ZnO filmin morfolojisi, yapısı ve foto elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. İlave edilen katkının değiştirilmesi ile tanecik boyutu ve morfolojinin değiştiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, hiç bir yüzey aktif maddenin ilave edilmediği ortamdan elde edilen ZnO filmi ile karşılaştırıldığında, yüzey aktif maddelerin katkısı ile ZnO ince filmlerin PEC özelliklerinde iyileştirme yapılabildiği gösterilmiştir.

Laurent K., Wang Q.B., Yu P.D., Wang L.Y., (2008) çinko kaynağı olarak 5 mM $ZnCI_2$ + 0,1 M KCI, hidroksil iyon kaynağı olarak da 2.5 mM H_2O_2' in düşünüldüğü sulu elektrolit çözeltisinden elektrokimyasal yöntemle, farklı iletken yüzeyler üzerine (paslanmaz çelik, polikristalin altın, yıldızlı slikon wafer, polikristalin bakır) ZnO çöktürmüşlerdir. ZnO ince filmleri, bir saat süresince -1,5 V (cıva sülfat referans elektrotuna karşılık) sabit potansiyelde, çözelti sıcaklığının 70 ^{o}C' de sabit tutulduğu koşullarda elde edilmiştir. Bu çalışmada, farklı yüzeyler üzerine çöktürülen ZnO filmlerin farklı morfolojik yapıda film oluşumuna neden olduğu gösterilmiştir. Elde edilen tüm filmlerin XRD analizleri yardımıyla hesaplanan hücre parametreleri (a=0.325 nm and c=0.523 nm) ile hekzagonal wurtzite yapısında kristalize olduğu belirlenmiştir. Fakat ZnO elde etmek için kullanılan farklı yüzeylerin büyüme mekanizmasının belirlenmesinde rol oynadığı ve farklı morfolojide farklılıklara yol açtığı Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu (ESEM) ve SEM analizleri yardımıyla ortaya konmuştur. Çalışma sonunda, polikristalin altın yüzeyi üzerinde iğne şeklinde nano yapılar, yıldızlı silikon gofret üzerinde nanoplaka yapılar elde etmişlerdir. Altın ve altın yıldızlı silikon yüzeyler üzerinde elde edilen ZnO filmlerin içyapısında meydana gelen farklılıkların çok iyi

anlaşılamadığı belirtilirken, paslanmaz çelik ve bakır üzerinde diğer yüzeyler üzerinde çöktürülen ZnO ince filmlere göre daha pürüzsüz ve kompakt oksit filmleri elde etmişlerdir.

Wei S., Lian J., Chen X., Jiang Q., (2008) bir çekirdekleştirme tabakası yardımıyla elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle çinko nitrat sulu çözeltisinden 65 ^{o}C' de, ITO kaplı cam yüzeyler üzerine ZnO filmi çöktürmüşlerdir. İlk olarak çekirdek tabakaları, 1,3 den 3,0 mA/cm^2 kadar farklı akım yoğunluklarında galvanostatik yöntemle önceden çöktürülmüş, daha sonra potansiyostatik yöntemle ZnO filmleri -1,0 V sabit katodik potansiyelde büyütülmüştür. Çekirdek tabakalarında çekirdeklenme merkezlerinin yoğunluklarının, artan akım yoğunluğu ile değiştiği ve buna bağlı olarak ZnO filmlerin değişken morfolojileri ve optik özellikler sergilediğini göstermişlerdir. Bunun için öncelikle 0,05 M $Zn(NO_3)_2$ çözeltisinin CV' si alınmış ve hem çekirdek tabakası için hem de büyütme için uygulanması gereken potansiyel değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. -1,2 V' tan daha negatif potansiyellerde metalik Zn' nun çöktüğü, çekirdek tabakasında hem ZnO hem de metalik Zn' nun bulunması için ise -1,2 V ile -2,0 V aralığına denk gelen akım yoğunluk değerlerinde (1,3 – 3,0 mA/cm^2) gavanostatik olarak çöktürme ile çekirdek tabakasının oluşturulduğu belirtilmiştir. Büyütme için, ZnO filmi -1,0 V sabit potansiyel altında potansiyostatik yöntemle büyütülmüştür. Elde edilen ZnO filmlerin tanecik boyutu SEM analizleri yardımıyla belirlenmiş ve çekirdek tabakası olmadan büyütülen ZnO filmi ile karşılaştırılmıştır. Çekirdek tabakası olmaksızın büyütülen filmin tanecik boyutunun çekirdek tabakası üzerinde büyütülen ZnO filmlerinde elde edilen tanecik boyutuna göre daha büyük olduğu belirlenmiştir. Çekirdek tabakası üzerinde elde edilen ZnO filmlerinde, çekirdek tabakasını oluşturmak için uygulanan akımın artmasıyla elde edilen ZnO filmin tanecik boyutunun hızlı bir şekilde düştüğü gösterilmiştir. Ayrıca XRD analizi yardımıyla da çekirdek tabakası üzerinde elde edilen ZnO filmlerinde, yine, çekirdek tabakasının oluşumunda kullanılan akım yoğunlarının artmasıyla, ZnO filmlerin kristal yapılarının (002)/(101) tercihli yönelimden rasgele yönelime doğru geliştiği ortaya konmuştur. Bundan başka, 1,68 mA/cm^2 akım yoğunluğu ile geliştirilen çekirdek

tabakası üzerinde büyütülen ZnO filmin, optimum geçirgenlik özellikleri (002) yönelimli, homojen ve kompakt nanokristal yapılar sergilediğini görmüşlerdir.

Wellings S.J., Chaure B.N., Heavens N.S., Dharmadasa M.I., (2008) elektrokimyasal yöntemle, 80 °C' de sulu çinko nitrat çözeltisinden flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam yüzeyler üzerinde ZnO ince filmi elde etmişlerdir. ZnO filmi için büyüme potansiyelini belirlemek amacıyla dönüşümlü voltamogramı alınmış ve CV yardımıyla belirlenen vs -0,900 V ile -1,025 V(Ag/AgCl) arasında değişen potansiyellerde ZnO ince filmler büyütülmüştür. Yapılan deneyler sonunda -0,975 V' ta büyütülen ZnO filmin, şeffaf, pürüzsüz, kompakt ve düzgün olduğu gözlenmiş; -1,050 V potansiyelden daha negatif potansiyellerde gözlenen keskin katodik akımın ise metalik Zn birikimi nedeniyle olabileceği söylenmiştir. Bundan başka, XRD analizi sonucunda, diğer büyüme potansiyelleri ile karşılaştırıldığında -0.975 V' ta büyütülen ZnO filmi için gelişmiş kristal özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, 15 dakika süre ile 550 °C sıcaklıkta tavlama ile, -0,975 V katot potansiyelinde büyütülen film için, tavlamanın film üzerine etkisi çalışılmıştır. XRD analizleri ile çöktürülmüş ve tavlanmış numuneler arasında hiçbir fark olmadığı ve elde edilen ZnO filmlerin (002) tercihli yönelimi ile polikristal, hekzagonal yapıda olduğu ortaya konmuştur. Elektrokimyasal yolla çöktürülmüş ve tavlanmış numuneler için Hull denklemi ve AFM ile hesaplanan tanecik büyüklüğünün, sırasıyla 42,7 nm ile 55,0 nm olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kapasitans-potansiyel (C-V) ($1/C^2$ – potansiyel eğrisi) ölçümleri ile elde edilen filmlerin n-tipi iletkenlik özellikte olduğunu söylemişlerdir. Optik absorpsiyon ölçümleri, elde edilen ZnO filmlerin 3,22 eV, tavlanmış numunelerin ise 3.20 eV bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir. ZnO filmi elde etmek için en uygun çöktürme süresinin belirlenmesi amacıyla, -0,975 V farklı büyüme sürelerinde ZnO filmleri büyütülmüş ve elde edilen film kalınlıklarına karşı grafiğe geçirilmiştir. 10 dakikaya kadar elde edilen filmlerin kalınlıklarının çöktürme süresi ile doğrusal bir şekilde arttığı, bu süreden sonra film kalınlığının büyüme süresine oranla azaldığı belirlenmiştir. Güneş hücrelerinin maliyetini düşürmek amacıyla, normal laboratuvar koşullarında birkaç dakika içinde mikron altı kalınlıktaki kalın bir ZnO filmi elde edilebileceğinden

dolayı elektrokimyasal çöktürme yönteminin çok avantajlı bir yöntem olduğunu söylemişlerdir.

Lopes T., Andrade L., Ribeiro A.H., Mendes A., (2010) suyun ayrıştırılması ile solar hidrojen üretimi için katkısız-hematitin (Fe_2O_3) foto anot olarak kullanıldığı foto elektrokimyasal hücrenin özelliklerini tartışmaya çalışmışlardır. Çalışma elektrotu olarak, FTO üzerine Fe_2O_3 sprey piroliz yöntemiyle kaplanmıştır. FTO iletken cam yüzeyin 2 mm kalınlığında, aktif yüzeyin ise toplamda 2,5 mm kalınlığında olduğu belirtilmiştir. Hücrenin foto elektrokimyasal özellikleri, Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS) ve Dönüşümlü Voltametri (CV) teknikleri ile incelenmiştir. Her iki teknikte, karanlıkta ve gün ışığını simüle eden bir aydınlatma altında (150W Xe lambası, 1000 W/m^2, 25 ^oC) gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak EIS tekniğinde, farklı elektrot yapılandırmaları (iki ve üç elektrot sistemleri) kullanılmıştır. Çalışma sonunda, foto anot olarak kullanılan yarı iletken hematit' in düşük fotoakım yoğunluğu (89,7 $\mu A/cm^2$) sergilediği, bunun sebebinin ise önemli ölçüde elektron taşıma sınırlaması göstermesinden dolayı olduğu belirtilmiştir. Son olarak, elektrolit miktarının azaltılmış olması durumunda, her iki teknik ile elde edilen sonuçların genişletilebileceği ve ince bir elektrolit tabakasının hücrenin diğer bileşenleri için impedans davranışlarının tanımlanmasına olanak sağlayacağı düşünülmüştür.

Hsu H.C., Chen H.D., (2010) alüminyum dopinglenmiş ZnO (AZO) nano çubuk yapısında ince film sentezini, ZnO ince film sentezinde kullanılan kimyasal bir banyoda spin coating yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. İlk olarak, cam yüzeye (TCO) ZnO çekirdek tabakasının çöktürülmesi sağlanmış, AZO nano çubuk yapısında ince film, ZnO çekirdek tabakası üzerinde büyütülmüştür. Elde edilen filmlerin, HR-FESEM, TEM, EDX, XRD, XPS analizleri ile morfolojik ve yüzey yapısı tartışılmış, ZnO ve AZO filmlerin performansını incelemek için dönüşümlü voltametri, optik özelliklerinin belirlenmesi için UV-görünür. spektrofotometri teknikleri kullanılmıştır. XRD ve XPS analizleri, Al atomlarının ZnO kristal örgüsü içerisinde bilinçli olarak doping yaptığını göstermiştir. Al atomlarının, filmlerin yapı ve kristal yöneliminde önemli değişikliklere yol açmadığı, ancak elektriksel direnci arttırdığı bulunmuştur. Hidrojen üretiminden sonra, AZO ince filmlerin

morfolojisinin değişmediği, fakat elektriksel direncin önemli ölçüde azaldığı ortaya konmuştur. Al/Zn mol oranı yaklaşık % 3,7 olduğu zaman, iletkenliğin 1000 kat arttığı ve $6{,}4\times10^{-4}\ \Omega$ ‘ luk minimum elektriksel direnç elde edildiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde, nano çubuk yapısında AZO ince filmlerin, ZnO ince filmlere oranla, akım değerlerinin önemli derece arttığı (100 kat kadar) görülmüştür.

Hsu H.C., Chen H.D., (2011) daha önceki çalışmalarında elde ettikleri nano çubuk yapısında AZO ince filmleri, CdS nanopartiküller tarafından fotonlara karşı duyarlı hale getirmeye çalışmışlardır. Bunun için, AZO nano çubuklar, kadmiyum nitrat, tiyoüre ve amonyum hidroksit içeren bir çöktürme çözeltisine yerleştirilip, kimyasal çöktürme yöntemi ile AZO yüzeyi CdS tarafından fotonlara karşı duyarlı hale getirilmiştir. Yeni elde edilen AZO filmi ile önceden elde ettikleri ZnO filmlerin, suyun elektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında hidrojene karşı katalitik etkinliklerini ve kararlılıklarını çalışmışlardır. Her iki film için foto elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiş olup, hidrojen eldesinden önce ve sonra, karanlık ve aydınlık altında dönüşümlü voltametri, XRD ve HR-FESEM analizleri yardımıyla iki filmin birbirine göre etkinlikleri ve kararlılıkları kıyaslanarak tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, AZO filmin foto-korozyona karşı daha kararlı olduğu ve hidrojen eldesine karşı etkinliğinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu sonuçlar, AZO filmin foto elektrokimya alanında daha geniş bir uygulama bulabileceği yönünde değerlendirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

Tüm elektrokimyasal çalışmalar üç elektrot tekniği ile gerçekleştirilmiştir. **Elektrokimyasal Analiz Cihazı**: Elektrokimyasal ölçümler CHI 660 C (Seri No.F1070) ve CHI 660 D (Seri No.F1190) cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrot Materyalleri:

ITO (İndiyum dopinglenmiş kalay oksit, 8-12 Ω/cm^2 dirence sahip) kaplı cam levhalar (yüzey alanı 1,7 cm^2) çalışma elektrotu olarak,

Gümüş- gümüş klorür referans elektrot ($Ag/AgCl,Cl^-$),

Platin levha (yüzey alanı 2,0 cm^2) karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

UV Lamba ve Kabini (254 nm Dalga Boylu): Elde edilen yarı iletken elektrotların foto-korozyon çalışmalarının yapılmasında kullanılmıştır.

Görünür Işık Kaynağı (2700K, 25w): Yarı iletken elektrotların fotokatalitik etkinlik çalışmalarında gün ışığını simüle etmek amacıyla kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-EDX): Yarı iletken elektrotların bileşimi ve yüzey özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

X-ışını Kırınım Analizi (XRD): Elde edilen yarı iletken materyallerin kristal yapılarının ve kristal boyutlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM): Elde edilen ZnO yarı iletkenlerin film kalınlıklarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

UV-Görünür Spektrofotometri Cihazı: Elde edilen yarı iletken materyallerin, bant aralıklarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Mott-Schottky Analizi: yarı iletkenlerin flatband potansiyellerinin belirlenmesinde ve yarı iletken/elektrolit ara yüzeyinde yük birikmesinin irdelemesinde kullanılmıştır.

Kullanılan Kimyasallar:

- *Çinko Nitrat Tetrahidrat; $Zn(NO_3)_2.4H_2O$*

Merck firmasından (CAS-No. 19154-63-3) temin edilmiş olup, çalışma sırasında ZnO ince filmlerin elde edilmesi amacıyla kullanılmıştır.

Katı formda, beyaz renkte, erime sıcaklığı 45°C, mol kütlesi 261,44 g/mol olan yanıcı maddelerle temasında yangına neden olabilen, zararlı ve çevre için tehlikeli bir maddedir.

Yutulması halinde zararlıdır. Gözleri, solunum sistemini ve cildi tahriş eder. Kullanımını, özelliklerini, depolanması ve bertaraf edilmesini, vb. içeren ilgili diğer bölümler 'Güvenlik Bilgi Formu (MSDS)' nda yer almakta olup; bu forma bu tezin sonunda yer alan Ekler kısmında Ek-1 bölümü içerisinde yer verilmiştir.

- *Potasyum Nitrat; KNO_3*

Merck firmasından (CAS-No. 7757-79-1) temin edilmiş olup; çalışma içerisinde, ZnO oluşumuna etki eden anyonun etkisini görmek amacıyla kullanılmıştır.

Katı, beyaz renkte, mol kütlesi 101,10 g/mol, erime sıcaklığı 334 ^{o}C olan, 400 ^{o}C' nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunan, tutuşturucu kaynakların varlığında (kıvılcım, sigara, sıcak yüzeyler) yanıcı özellikte bir maddedir. Tehlike sınıflandırmasında kişisel korunma üzerine çinko nitrat kadar güvenlik değerlendirmesi gerektirmeyen bir kimyasal olup, gerekli diğer bilgiler Ek-1 kısmında yer alan 'Güvenlik Bilgi Formu' nda bulunmaktadır.

- *Çinko Sülfat Heptahidrat; $ZnSO_4.7H_20$*

ZnO ince filmlerin elde edilmesinde uygun çözeltinin belirlenmesi amacıyla kullanılmış olup, diğer birçok kimyasal gibi Merck firmasından (CAS-No. 7446-20-0) temin edilmiştir.

Katı, beyaz, erime sıcaklığı 100 ^{o}C, mol kütlesi 287,54 g/mol olan, deri ile temasında veya solunması durumunda toksisitesi düşük (hafif tahrişler) olmasına karşın daha çok ciddi derecelerde göz hasarına neden olması ile bilinen, çevreye zararlı bir kimyasaldır. Bu kimyasala ait diğer bilgiler ve alınması gereken önlemler, Ekler kısmında ilgili 'MSDS içerisinde yer almaktadır.

- *Potasyum Sülfat; K_2SO_4*

Merck firmasından (CAS-No. 7778-80-5) temin edilmiş ve NO_3^- iyonunun indirgenmesiyle birlikte oluşan ZnO filmi için meydana gelen mekanizmayı SO_4^{-2} iyonları ile karşılaştırmalı olarak incelemek için kullanılmıştır.

Katı halde, beyaz, kokusuz bir madde olup, erime sıcaklığı 1069 ^{o}C, kaynama sıcaklığı 1689 ^{o}C, mol kütlesi ise 174,26 g/ mol' dür.

Bu madde Avrupa Birliği yönetmeliğine göre tehlikeli olarak sınıflandırılmamıştır. Bu ürüne karşı alınması gereken korunma tedbirleri ve ilk yardım önlemleri, temel bilinen basit bilgiler doğrultusunda olup diğer bilgilerle beraber 'Güvenlik Bilgi Formu' içerisinde bulunmaktadır.

- *Sodyum Sülfat; Na_2SO_4*

Elde edilen ZnO ince filmlerin fotokatalitik etkinlik ve fotokorozyon çalışmalarında çözelti ortamı olarak kullanılmış olup, Merck firmasından (CAS-No. 7757-82-6) temin edilmiştir.

Katı, beyaz, kokusuz, potasyum sülfat gibi yüksek erime sıcaklığı (888 ^{o}C) ve 142,04 g/mol mol kütlesine sahip sodyum sülfat da Avrupa Birliği yönetmeliğine göre tehlikeli olarak sınıflandırılmamıştır. Bu ürününe karşı alınması gereken koruma tedbirleri ve ilk yardım önlemleri, K_2SO_4' a benzer şekilde olup diğer bilgilerle beraber 'MSDS' içerisinde yer almaktadır.

- *Etanol; C_2H_5OH*

Çalışma süresince kullanılan ITO elektrotların, temizlenmesi amacıyla hazırlanan karışıma ait bileşenlerden birisidir. Merck firmasından (CAS-No. 64-17-5) temin edilmiş olup, sıvı halde, renksiz bir maddedir.

Fiziksel ve kimyasal özellikleri: Mol kütlesi; 46,07 g/mol, erime noktası; -114,5 ^{o}C, kaynama noktası; 78,3 ^{o}C, parlama noktası; 12 ^{o}C şeklinde sıralanabilir. Bu düşük sıcaklık değerleri ile etanol, patlama riski yüksek bir maddedir ve kolayca alevlenebilir. Bu nedenle tutuşturucu kaynaklardan uzak tutulması gereken bir kimyasaldır. Bu maddeye karşı alınması gereken koruma tedbirleri ve ilk yardım önlemleri, temel bilinen basit bilgileri içermekte olup, 'MSDS' içerisinde bu önlemlere ve bu madde ile ilgili bilinmesi gerekenlere yer verilmiştir.

- *Aseton; CH_3COCH_3*

Merck firmasından (CAS-No. 67-64-1) temin edilmiş olup, ITO elektrotların temizlenmesi amacıyla hazırlanan karışım içerisindeki bileşenlerden birisidir. Sıvı, renksiz, mol kütlesi 58,08 g/ mol, erime noktası -95,4 ^{o}C, kaynama noktası 56,2 ^{o}C olan bir maddedir.

Kolay alevlenebilir bir özelliğe sahip olmasından dolayı ısıdan ve tutuşmaya yol açabilecek şeylerden uzak tutulmalı, ışıktan korunmasına özen gösterilmelidir.

Cilde sık bir şekilde teması durumunda, deride kuruluğa ve çatlamalara sebep olmaktadır. Bu maddenin kullanımına vb. diğer özelliklerine ilişkin diğer bilgilere bu tezin Ek-1 kısmında 'Güvenlik Bilgi Formu' içerisinde yer verilmiştir.

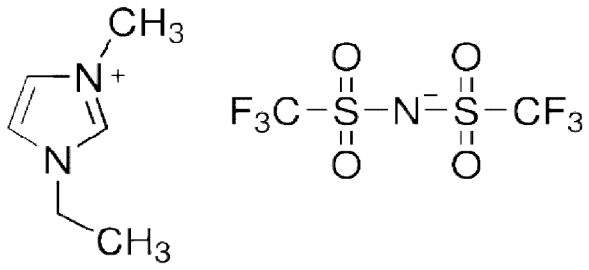
- *Nitrik Asit; HNO_3*

ITO elektrotların temizlenmesi amacıyla hazırlanan karışıma ait bileşenlerden diğeride nitrik asit olup, Merck firmasından (CAS-No. 7697-37-2) temin edilmiştir.

Sıvı, renksiz, erime noktası -32 ^{o}C, kaynama noktası 121 ^{o}C olan, aşındırıcı, yükseltgen bir sıvıdır. Ayrıca aminler, amonyak, vb. birçok madde ile patlama veya yanıcı gaz oluşturma riski vardır.

Ayrıca, cilt ile teması sonucunda ciddi deri yanıklarına neden olmaktadır. Karışım gözde, kör etme noktasına kadar varabilen ciddi yaralanmalara sebep olmakla beraber, solunması ve yutulması oldukça tehlikeli (delme riski bulunmakta) dir. Bu gibi durumlarla karşılaşıldığında alınması gereken önlemlerle beraber bu maddeye ilişkin diğer temel bilgiler Ek-1 kısmında 'Güvenlik Bilgi Formu' içerisinde yer almaktadır.

- *1-Etil-3-metil imidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid;(EMIM TFSI)*



1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil) imidin kimyasal yapısı

1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil) imid, iyonik bir sıvıdır. İyonik sıvılar, yapılarında su içermezler, elektrokimyasal olarak kararlıdırlar ve iyi bir iletkenliğe sahiptirler. EMIM TFSI sahip olduğu bu özellikler nedeniyle, elde edilen ZnO filmlerin, yarı iletken özelliklerinin ve flatband potansiyellerinin

belirlenmesi için yapılan Mott-Schottky analizinde, elektrolit ortam olarak kullanılmış olup SIGMA-ALDRICH firmasından (CAS-No: 174899-82-2) temin edilmiştir.

Sıvı formda, açık sarı renkte, erime noktası -9 ^{o}C olan, 200 ^{o}C den daha yüksek sıcaklık değerlerinde parlama noktasına sahip, 391,31 g/mol mol kütleli iyonik sıvı sınıfına giren bir maddedir.

Yutulması ve deri ile temasında toksiktir. Karbon oksitler, azot ve kükürt oksitler ve hidrojen florür gibi maddeler ile etkileşimi yanıcı reaksiyonlarla sonuçlanabilir. Bilinen bu maddeler dışında başka maddelerle etkileşimi sonucu tehlike oluşturabilecek başka bir reaksiyon bildirilmemiş olup, bu iyonik sıvı ile ilgili diğer bilgilerin yer aldığı 'MSDS' Ek-1 kısmında yer almaktadır.

3.2. Metod

3.2.1.Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çöktürme işleminden önce ITO elektrotlar, yüzey temizliği ve aktifleştirme işlemi için 1:1:1 oranında aseton:etanol:nitrik asit karışımı içerisinde 2 dakika bekletilip, daha sonra saf su ile durulanarak kurutulmuştur. Böylece ITO elektrotlar çöktürme işlemi için hazır hale getirilmiştir.

3.2.2. Çöktürmede kullanılacak Çözelti ve Parametrelerin Belirlenmesi

Çöktürme işlemi için uygun parametrelerin belirlenmesi (çözelti, çözelti konsantrasyonu, potansiyel ve sıcaklık gibi) amacıyla dönüşümlü voltametri ve galvonastatik yöntemlerden yararlanılmış ve çeşitli denemeler yapılmıştır. Çöktürme işlemi, yapılan bu denemeler sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda; sulu ortamda hazırlanan 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ çözeltisinden ve iki farklı potansiyel değeri (-1,1 V ile -0,9 V) belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Yine yapılan deneyler sonucunda en uygun çözelti sıcaklığının 70 ^{o}C olduğu anlaşılmıştır. 70 ^{o}C'den düşük sıcaklıklarda filmin homojen olarak gelişmediği belirlenmiştir.

3.2.3. Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi ölçümleri, 10^5 ~ 10^{-2} Hz frekans aralığında 7 mV genlik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri, elde edilen ZnO filmlerin foto-korozyon çalışmalarında kullanılmıştır. Foto-korozyon çalışmaları, ZnO filmlerin 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde UV altında (254 nm dalga boylu) ve karanlıkta 6 gün bekletilmesiyle gerçekleştirilmiş ve bu sayede zamanla UV' nin yarı iletken materyal üzerine etkisi incelenmiştir.

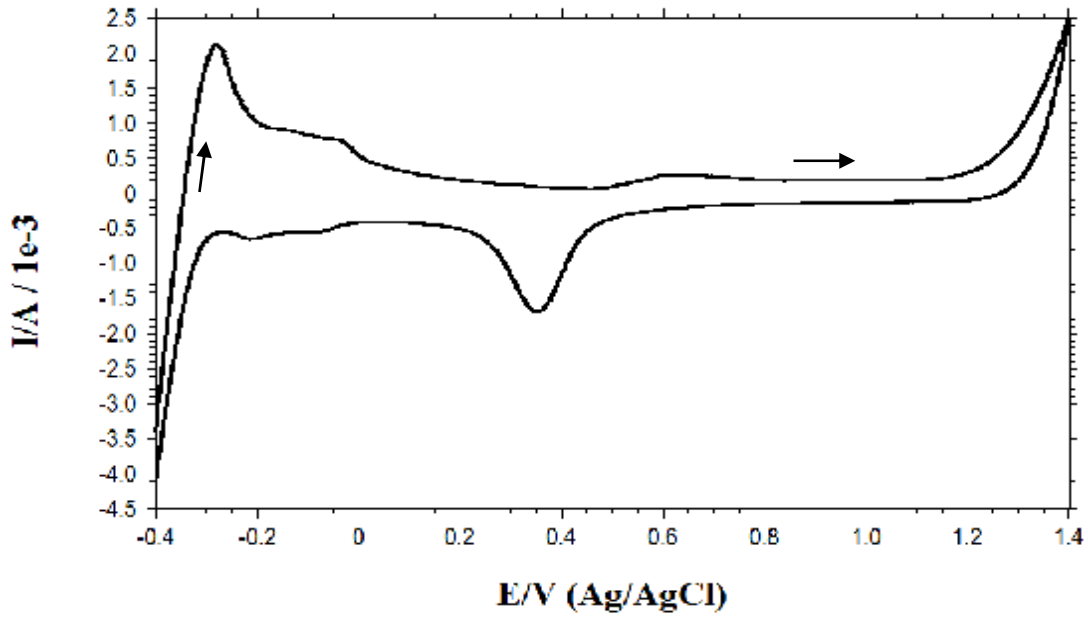
3.2.4. Akım-Potansiyel Eğrileri (Dönüşümlü Voltametri, CV)

Hazırlanan ZnO yarı iletken elektrotların, hem foto-korozyon denemelerinden önce hem de foto-korozyon denemelerinden sonra suyun ayrışmasına oksijene karşı katalitik etkinliklerinin belirlenebilmesi amacıyla foto elektrokimyasal bir hücre yapılmıştır. Bu hücrede katalitik etkinliğin belirlenebilmesi için, 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızında, karanlıkta ve ışık altında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Böylece, bu filmlerin bir fotoaktif anot malzemesi olarak fotokatalitik etkinliklerinin yanında, foto-korozyonun elde edilen ZnO filmlerin fotokatalitik etkinlikleri üzerine etkisi de incelenmiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi ile Çinko Oksit (ZnO) İnce Filmlerin Hazırlanması

4.1.1. Çinko Oksit (ZnO) Filmin Geliştirilmesi İçin Kullanılacak Çözelti Seçimi ve Çöktürme Potansiyelinin Belirlenmesi



Şekil 4.1. Pt elektrotun 0,5 M H_2SO_4 içerisinde 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı

ZnO, ITO yüzeyi üzerine çöktürüleceğinden, ilk olarak ITO elektrotun karakterizasyonu, elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla kullanılan bir elektrot olan platin ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu amaçla, 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde Pt elektrodun dönüşümlü voltamogramı alınmış ve şekil 4.1' de verilmiştir. Anodik yöndeki tarama sırasında -0,35 V, -0,1 V' da olmak üzere iki pikin oluştuğu görülmektedir. Bu pikler için düşünülebilecek olası reaksiyonlar aşağıda verildiği gibi olup, bu olay sonunda Pt-H oluştuğu ileri sürülmektedir (Ritchie ve ark, 1999).

$$Pt - H + H_2O \rightarrow Pt + H_3O^+ + e^- \qquad (4.1.)$$

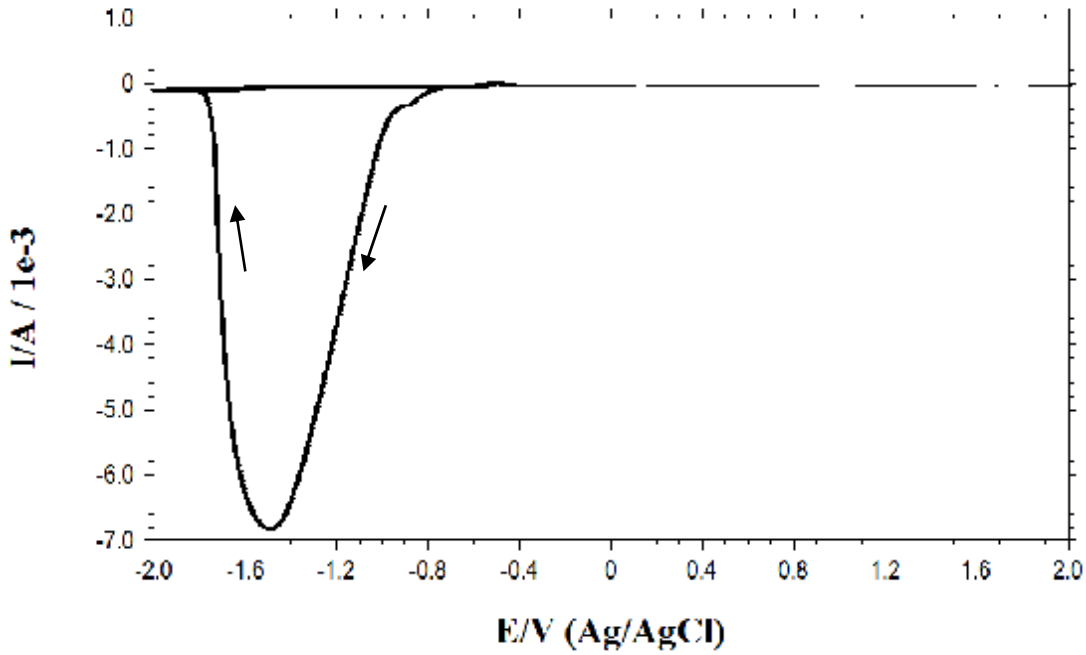
Anodik yöndeki tarama sürdürülürken 0,05 V ile 0,60 V arasında herhangi bir akım artışı olmazken, potansiyelin arttırılmasıyla yüzeyin giderek polarize olduğu gözlenmektedir. Akımın artmadığı bu bölge çift tabaka bölgesi olarak adlandırılır. 0,60 V'dan itibaren anodik akım artışlarının Pt nin yükseltgenmesi ve oluşan oksitlerin dönüşümleri ile ilgili olduğu ileri sürülmektedir. (Pourbaix). Pt' nin yükseltgenmesi ile yüzeyde oluşması muhtemel oksitlerle ilgili dönüşümler aşağıda verilmiştir:

$$Pt + H_2O \rightleftharpoons PtO + 2H^+ + 2e^- \quad , \mathrm{E} = 0.980 - 0.0591\mathrm{pH}\ (\mathrm{SHE}) \qquad (4.2.)$$

$$PtO + H_2O \rightleftharpoons PtO_2 + 2H^+ + 2e^- \quad , \mathrm{E} = 1.045 - 0.0591\mathrm{pH}\ (\mathrm{SHE}) \qquad (4.3.)$$

$$PtO_2 + H_2O \rightleftharpoons PtO_3 + 2H^+ + 2e^- \quad , \mathrm{E} = 2.000 - 0.0591\mathrm{pH}\ (\mathrm{SHE}) \qquad (4.4.)$$

Eşitlik 4.2'de verilen PtO oluşumu için tersinir denge potansiyeli, Ag/AgCl referans elektroda göre düzeltilmiş olup, bu potansiyel değeri +0,68'V dur. Tarama sürdürülürken, eşitlik 4.3' de verilen tepkimeye göre PtO/PtO_2 dönüşümünün teorik olarak hesaplanan tersinir denge potansiyeli +0.75 V dur (Ag/AgCl). Eşitlik 4.4' e göre öngörülen PtO_2/PtO_3 dönüşümü, çalışılan potansiyel aralığına kıyasla daha yüksek anodik potansiyellerde gerçekleşebileceğinden, burada gözlenmemiştir. 1,2 V' dan sonra O_2 çıkışı ile birlikte akımın düzenli olarak arttığı gözlenmektedir. Ters yöndeki tarama sırasında ise eğriye baktığımızda +0,35 V civarında PtOx' lerin indirgenme piki açıkça görülmektedir. Daha katodik bölgede, -0,1 V, -0,2 V, -0,3 V potansiyellerde gözlenen pikler ise hidrojen adsorpsiyonuna karşılık gelmektedir.



Şekil 4.2. ITO elektrotun 0,5 M H_2SO_4 içerisinde 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı

Yarı iletkenlerin bant aralıkları UV-görünür spektrofotometri cihazı ile kolaylıkla belirlenebilir. Bu açıdan yarı iletkenlerin çöktürüldüğü taban yüzeyinin özellikleri oldukça önemlidir. ITO gibi UV-görünür bölgede absorpsiyon yapmayan bir elektrot (In_2O_3:SnO_2) yarı iletken elde edilmesinde uygun bir çöktürme yüzeyi olarak kullanılabilir. Yarı iletken ZnO filmlerin bant aralıklarını hesaplamak için ITO elektrot yüzeyine çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

ITO elektrotun elektrokimyasal davranışlarının genel karakteristiğini belirlemek amacıyla, 0,5 M sülfürik asit çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogramı alınmış olup, elde edilen voltamogram şekil 4.2' de verilmiştir. Voltamogramda katodik yönde tarama sırasında -0,8 V' dan itibaren gözlenen yayvan pik, ilk olarak hidrojen gazı çıkışı için düşünülse bile, aşağıda yer alan tepkimelere göre, ITO elektrotun yapısında bulunan kalay oksitin metalik kalaya, indiyum oksitin ise metalik indiyuma indirgendiğini göstermektedir. Bu durum, In_2O_3 ile SnO_2' nin indirgenme piklerine ait olduğu şeklinde yorumlanabilir.

$In_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\,In + 3H_2O$, $E = -0.190 - 0.0591pH$ (Pourbaix) (4.5.)

$SnO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Sn + 2H_2O$, $E = -0.106 - 0.0591pH$ (Pourbaix) (4.6.)

$SnO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SnO + H_2O$, $E = -0.108 - 0.0591pH$ (Pourbaix) (4.7.)

Pourbaix diyagramları yardımıyla indiyum (III) oksitin metalik indiyuma indirgendiği tersinir denge potansiyeli -0,473 V olarak hesaplanırken, kalay (IV) oksitin metalik kalaya indirgendiği denge potansiyelinin -0,389 V olduğu (Ag/AgCl), kalay(IV) oksitin kalay(II) oksite indirgendiği dönüşüm için denge potansiyeli, -0,387 V hesaplanmıştır. Pourbaix' in eşitlikleri oluştururken kullandığı koşulların farklılığı ve söz konusu aşırı gerilimleri düşünecek olursak bu değerin -0,8 V dolayında gözlenmesi mümkündür. Bununla birlikte, hesaplanan potansiyel değerleri birbirine yakın olan bu üç indirgenme reaksiyonu, CV' de ki katodik pikin nedeni olmakla beraber, bu pikin daha çok, kalay (IV) oksitin kalay (II) oksite dönüşümüne ait olduğu düşünülebilir. Çünkü bu indirgenme ile elde edilen, SnO siyah renkte olup, CV sonrasında yüzey renginin şeffaftan siyaha dönüşümü bu olayın gerçekleştiğini daha çok destekler niteliktedir.

Ayrıca, geri tarama sırasında akımda herhangi bir artışın olmaması, çizgisel bir anodik eğrinin elde edilmesi, ITO' nun yüzeyindeki bu oksitlerin metalik hale indirgendikten sonra, tekrar yükseltgenemediklerini açıkça ortaya koymaktadır.

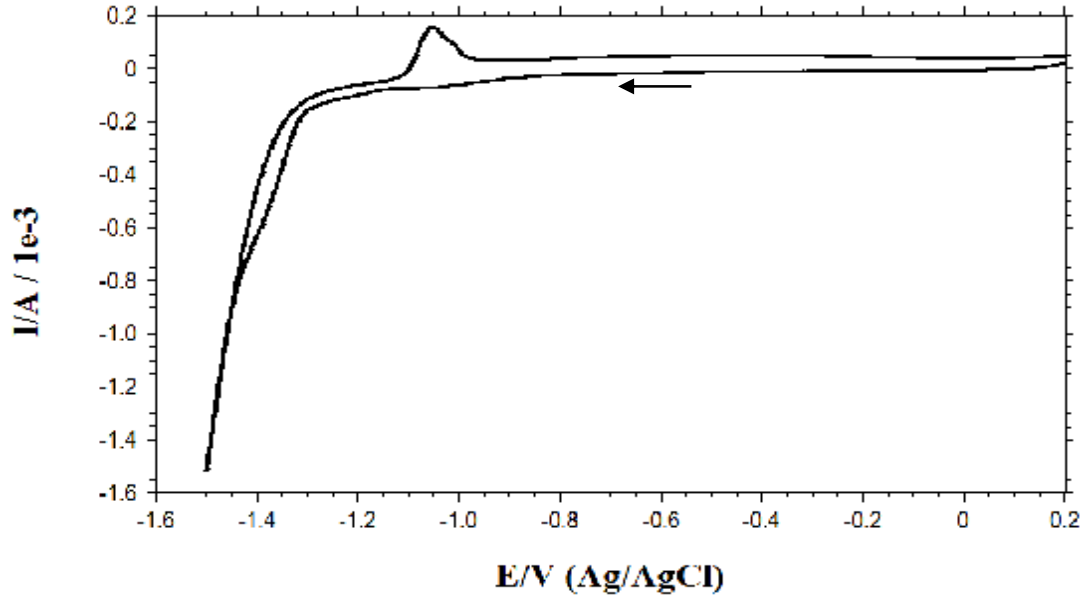
ITO üzerine elektrokimyasal yolla direk ZnO çöktürebilmek için ilk olarak, uygun çözelti ortamının belirlenmesi gereklidir. Çöktürmede kullanılanacak çözelti ortamı değiştikçe, çökecek oksitin doğası da buna bağlı olarak değişecektir. Çünkü çöktürme çözeltisini oluşturan anyonun değişimi ile elde edilmesi hedeflenen ZnO filmin oluşum mekanizması değişmektedir.

Sulu ortamdan çöktürme işlemi amaçlandığından, litratürden elde edilen bilgiler doğrultusunda çöktürme ortamı olarak ya $Zn(NO_3)_2$ ya da $ZnSO_4$' ın sulu çözeltilerinin kullanılması düşünülmüştür.

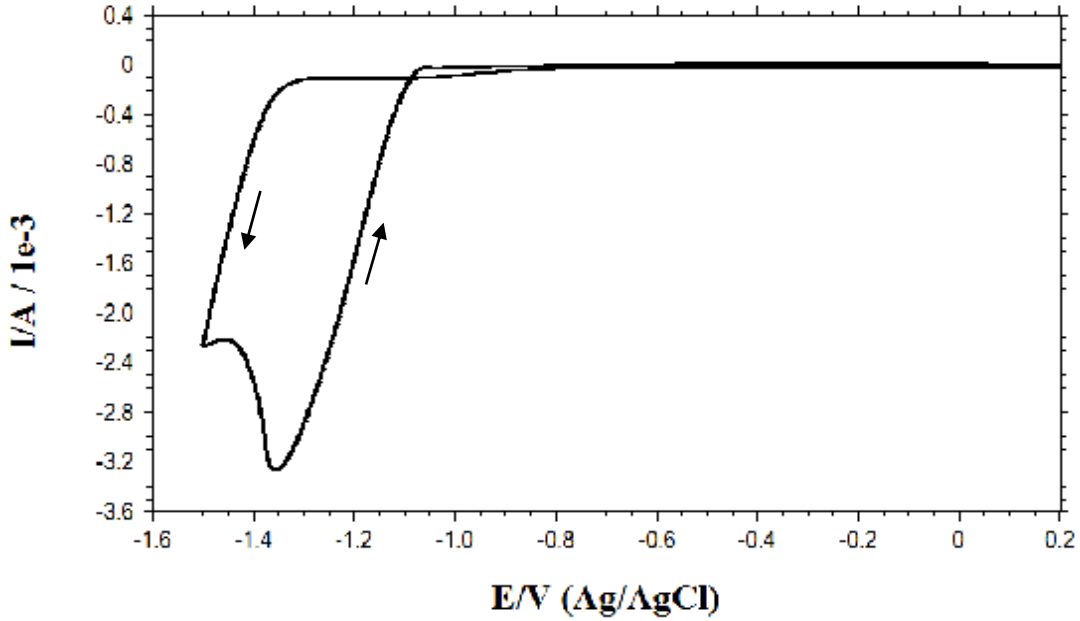
Bu iki çözeltiden çöktürülen filmin yapısını karakterize edebilmek için ITO elektrotun hem $Zn(NO_3)_2$ hem de $ZnSO_4$ çözeltisi içerisinde ayrı ayrı dönüşümlü

voltamogramları (CV) alınmıştır. Ayrıca çözeltiyi oluşturan anyonların çöktürmeye etkisini belirleyebilmek için, ITO elektrotun aynı anyonları içeren potasyum tuzları içerisinde (K_2SO_4, KNO_3) de CV' leri alınmıştır.

Bunun için ilk olarak, ITO elektrotun 0,1M K_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV' si alınmış ve şekil 4.3 ' te verilmiştir. ITO' nun içeriğindeki SnO_2 ve In_2O_3' in indirgenmesiyle birlikte, hidrojen çıkışının ardışık gerçekleşmesine karşılık akım artışları, hem pH' nın hem de çözeltinin farklı olmasından dolayı -1,3 V' tan daha negatif bölgede gözlenmektedir.



Şekil 4.3. ITO elektrotun 0,1 M K_2SO_4 içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı



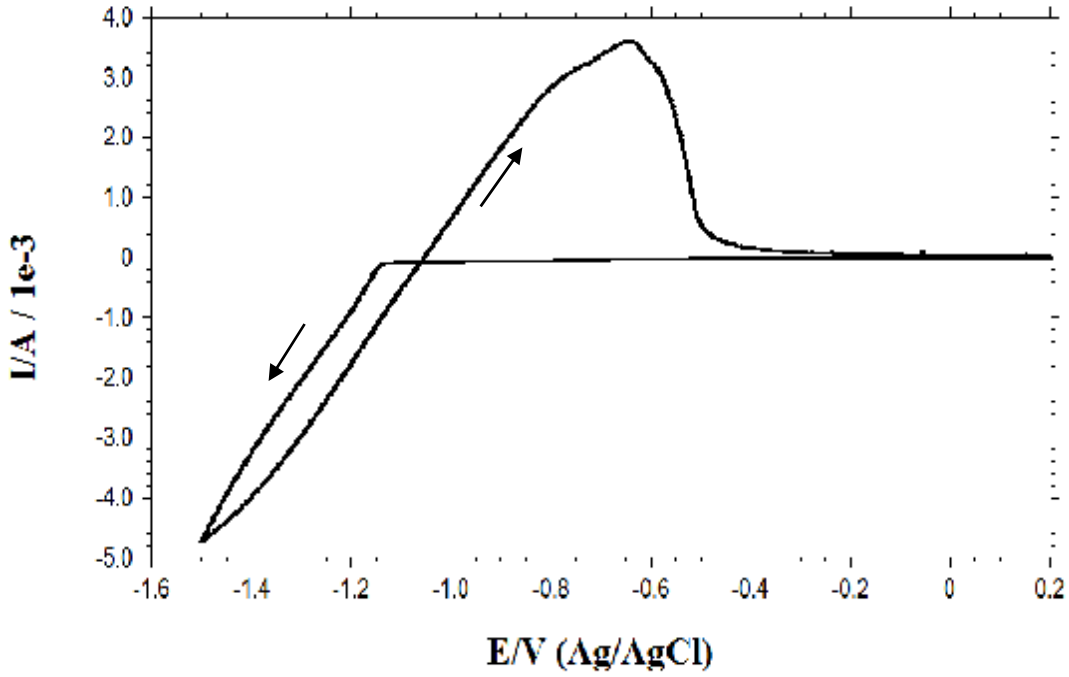
Şekil 4.4. ITO elektrotun 0,1 M KNO_3 içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı

ITO elektrotun 0,1 M KNO_3 çözeltisi (pH: 6,97) içerisinde alınan eğrisini inceleyecek olursak (şekil 4.4), eğrideki katodik pikin nitrat indirgenmesine ait olduğu, Pourbaix diyagramlarında yer alan nitrat dengesine bakıldığında açıkça görülmektedir.

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^- \quad , \quad E^o = 0{,}01\ V \ (SHE)$$

$$E = E^o + 0.0591\ pOH - 0.0295 \log \frac{(NO_2^-)}{(NO_3^-)} \qquad (4.8.)$$

Yukarıdaki tepkimeye göre hesaplanan denge potansiyeli E: 0,372 V (Ag/AgCl) olup, nitrat indirgenmesine ait potansiyelin -1,1 V dolaylarına kaydığı görülmektedir. Bu durum, negatif potansiyellerde bu iyonların yüzeye sokulmasını zorlaştırmakta ve nitrat iyonunun nitrit iyonuna indirgendiği potansiyelin -1,1 V' a kaymasına sebep olmaktadır.



Şekil 4.5. ITO elektrotun 0,1 M $ZnSO_4$ içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı

Yarı iletken ZnO eldesinde kullanılması düşünülen ilk çözelti $ZnSO_4$ (pH: 5,78) olmuştur. Bunun için, ITO elektrotun 0,1 M $ZnSO_4$ içerisinde CV' si alınmıştır. Handbook ile Pourbaix diyagramlarından yararlanarak CV' de görülen katodik ve anodik pikler için olabilecek dönüşümlerin Nernst Eşitlikleri yazılmış ve denge potansiyelleri hesaplanmıştır.

$$Zn^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn, \quad E^{o} = -0.762\ V\ (SHE)$$

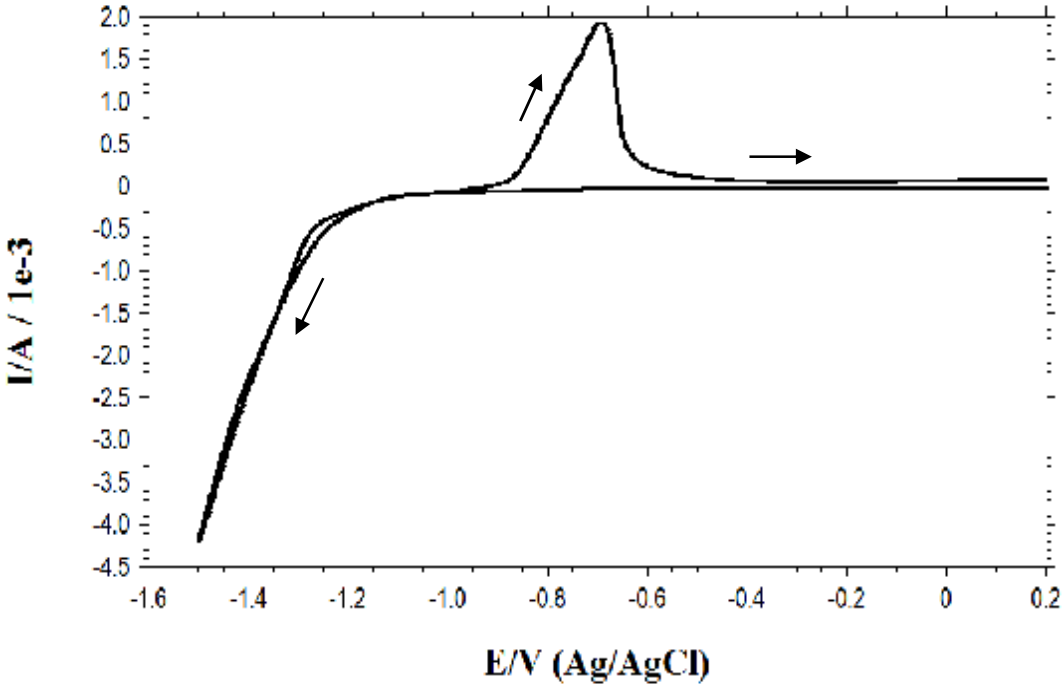
$$E = E^{o} + 0.0295 \log(Zn^{+2}),\ E = -0{,}992\ V\ (Ag/AgCl) \qquad (4.9.)$$

$$Zn + H_2O \rightleftharpoons ZnO + 2H^{+} + 2e^{-},$$

$$E = -0.400 - 0.0591\ pH,\ E = -0{,}942\ V\ (Ag/AgCl) \qquad (4.10.)$$

Aşırı gerilimlerin etkisiyle -1,2 V civarında görülen akım artışı Zn^{+2} iyonlarının metalik Zn' ya indirgendiğini gösterir.

Hesaplanan denge potansiyellerinden yola çıkarak, geri dönüş sırasında -1,1 V da gözlenen anodik pik, indirgenen Zn' nun tekrar yükseltgenerek ZnO' e yükseltgenmesine aitdir. O halde, $ZnSO_4$' ın çöktürme ortamı olarak kullanılacağı bir çöktürme işleminde, ITO yüzeyi üzerine ZnO' in yanısıra metalik Zn'nun da çökme olasılığının olduğu anlaşılmıştır.

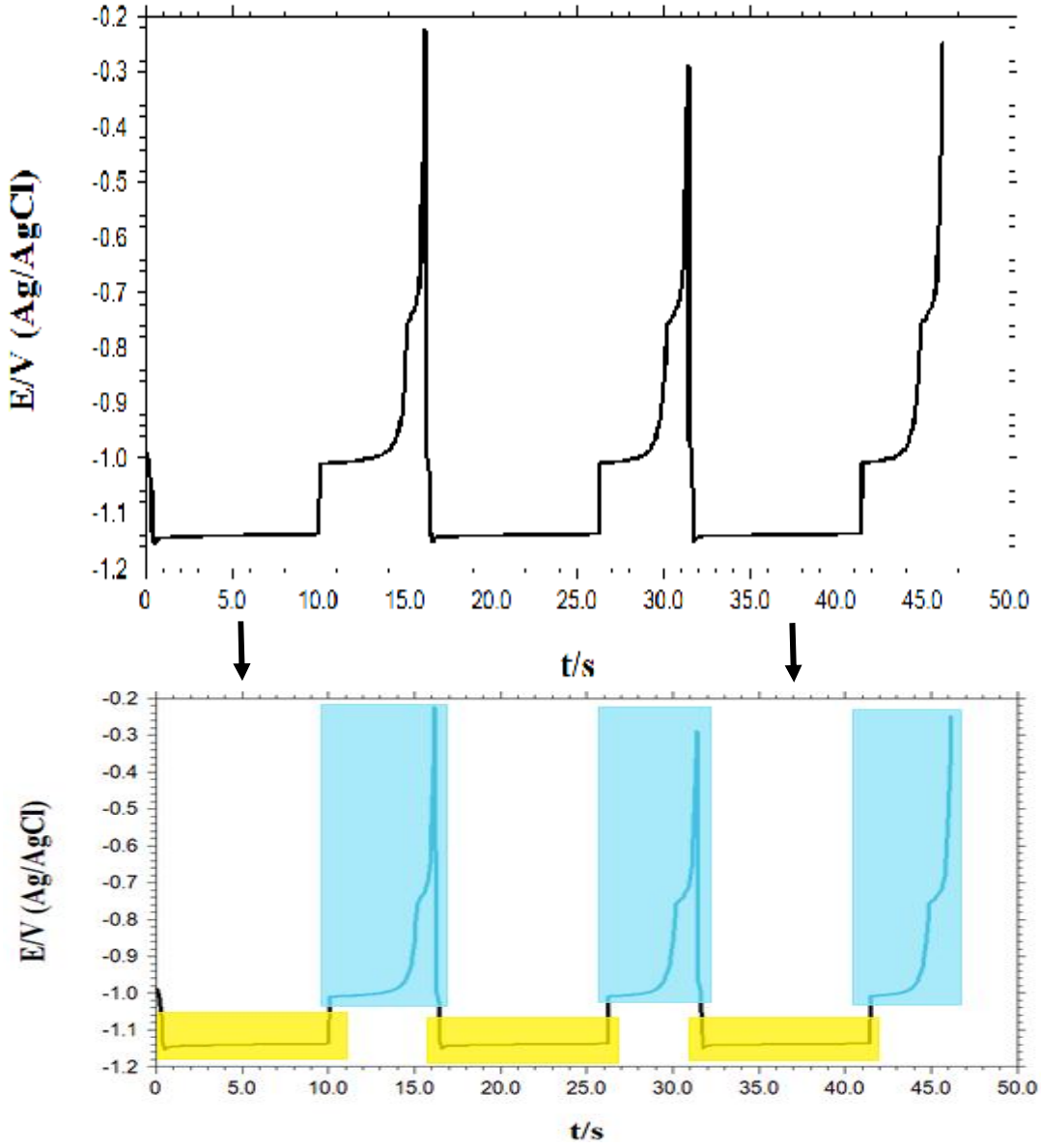


Şekil 4.6. ITO elektrotun 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı

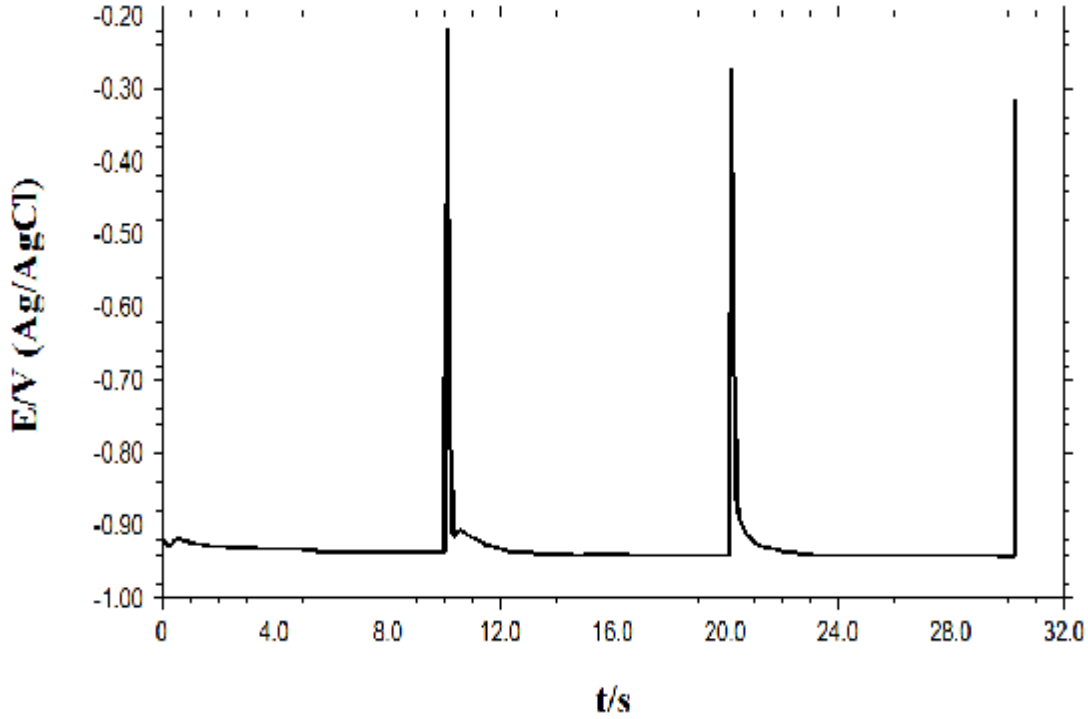
ITO elektrotun 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ (pH: 6,10) içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı şekil 4.6' da verilmiştir. CV incelendiğinde, gözlenen katodik akımın ya NO_3^- ya da Zn^{+2} indirgenmesine ait olacağı şüphesizdir. Şekil 4.4 ile tepkime 4.8 ve şekil 4.5 ile ile tepkime 4.9 gereğince katodik akımın başlangıçta NO_3^- iyonunun indirgenmesine ait olduğu ortaya konulmuştur. İlerleyen potansiyellerde, Zn^{+2} 'nin doğrudan Zn' ya indirgenmesini de sağlamaktadır. Bununla birlikte gözlenen anodik pik, Zn^{+2} iyonunun ZnO' e yükseltgendiğini göstermektedir. Bu nedenle, ZnO filmi

elde edilirken yüzeyde metalik Zn' nun olması istenmiyorsa, çöktürme ortamı olarak $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi seçilmelidir.

Elde edilen bu sonuçların doğruluğunun denetlenmesi için hem $ZnSO_4$ hem de $Zn(NO_3)_2$ çözeltileri içerisinde ITO elektrotun galvonastatik eğrileri alınmış ve şekil 4.7 ile şekil 4.8' de verilmiştir. Galvonastatik ölçümler, 10^{-3} A akım uygulanarak, -0,2 V - 1,2 V potansiyel aralığında (alınan CV' lerdeki veriler doğrultusunda) anodik ve katodik yönde 10' ar saniyeden oluşan 3'er segment olmak üzere toplam 6 segment alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7. ITO elektrotun 0,1 M $ZnSO_4$ içerisinde elde edilen galvonastatik eğrisi



Şekil 4.8. ITO elektrotun 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ içerisinde elde edilen galvonastatik eğrisi

Şekil 4.7 incelendiğinde, yukarıdaki kısımlarda $ZnSO_4$' lı ortam için yapılan açıklamalara paralel olarak ITO yüzeyine önce metalik Zn' nun çöktüğü daha sonra oksitlendiği görülmektedir. Sarı içerisine alınan kısımlarda çözelti ortamından sağlanan Zn^{+2} iyonları metalik Zn' ya indirgenmekte, daha sonra metalik Zn, ZnO' e yükseltgenmektedir. Yüzey, tamamen oksit filmi ile kaplandığında ise ortamda yükseltgenecek Zn bulunmadığından potansiyel hızlı bir şekilde artmaktadır (mavi ile belirtilmiş kısımlar). ITO elektrotun 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi içerisinde alınan galvonastatik eğrisini (şekil 4.8) incelediğimizde aynı parametrelerin kullanılmasına karşılık, şekil 4.7' den çok farklı bir eğri elde edilmiştir. $Zn(NO_3)_2$' lı ortamda alınan galvanostatik eğri, şekil 4.6 için yapılan açıklamalara paralel olarak Zn^{+2} iyonlarının direkt oksit şeklinde çökeldiğini, yani yüzeyin ZnO kaplı olduğunu göstermektedir. Eğriyi incelediğimiz zaman, şekil 4.7' de ki gibi bir yükseltgenmenin olduğuna işaret eden mavi kısımlar şekil 4.8' de görülmemektedir.

Genel olarak elde edilen tüm bu bilgiler doğrultusunda, elektrokimyasal yolla ZnO çöktürmek için, $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi ya da $ZnSO_4$ çözeltisi kullanılmasının çöktürülen ZnO' in oluşum mekanizmasında farklılık yarattığı anlaşılmıştır.

$ZnSO_4$ çözeltisi içerisinden yapılan çöktürmede, önce metalik Zn çökmekte daha sonra oksitlenmektedir. Ayrıca, şekil 4.5 ile şekil 4.7 ve tepkime 4.9 ile 4.10 incelendiğinde anodik potansiyelin hem Zn' nun ZnO' e yükseltgenmesine hem de Zn' nun Zn^{+2}' ye yükseltgenmesine ait olabileceği söylenebilir. Bu durumda, bu ortamdan gerçekleştirilen bir çöktürmede, yüzeyde oksitlenmeden kalan Zn parçacıkların varlığı kaçınılmazdır. Eğer bu olasılığı en aza indirmek istersek dışarıdan O_2 gibi bir yükseltgeyici ile ortamı besleyerek Zn^{+2} iyonu ZnO' e yükseltgenebilir. Olabilecek reaksiyonlar aşağıda verilmiş olmakla beraber, O_2' nin indirgenmesiyle hidroksit iyonlarının üretimi katotta pH artışa neden olur ve Zn^{+2} ile OH^- iyonları katot yüzeyinde bir arada tepkimeye girerek, ZnO oluşumu ile sonuçlanırlar.

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- \quad \text{ya da} \quad O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (4.11)$$

$$Zn^{+2} + 2\,OH^- \rightarrow ZnO + H_2O \qquad (4.12)$$

Fakat $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi ile gerçekleştirilecek bir çöktürme işleminde, şekil 4.6 ile şekil 4.8 ve tepkime 4.9 ile 4.10 gereğince ortamdan sağlanan Zn^{+2} iyonları direkt ZnO oluşumuna sebep olmaktadır. Burada, ortamı O_2 ile besleyerek yaptığımız işi NO_3^- iyonları tek başına gerçekleştirmektedir. Yani ZnO için, ortamı O_2 ile beslemek yerine NO_3^- iyonu içeren bir çözelti kullanmak daha pratik olmakla beraber, çöken yapının da ZnO olacağı daha kesin olacaktır.

Bu nedenlerden dolayı elektrokimyasal yolla çöktüreceğimiz ZnO için $Zn(NO_3)_2$ ortamı seçilmiştir. Ayrıca yapılan denemeler ve literatür araştırmaları sonucunda en uygun derişimin 0,1 M, en uygun banyo sıcaklığının da 70 ^oC olduğu belirlenmiştir. 0,1 M derişimden daha düşük derişimlerin ZnO filmi oluşturmaya yetmediği gözlenirken, 70 ^oC' den daha düşük sıcaklıklarda ise homojen bir film elde edilememiştir.

0,1 M $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi kullanılarak elde edilecek ZnO filmler için gerçekleşecek mekanizma aşağıda gösterildiği gibidir.

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \quad (4.13)$$

$$Zn^{+2} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \quad (4.14)$$

Toplam reaksiyon ise;

$$Zn^{+2} + NO_3^- + 2e^- \rightarrow ZnO + NO_2^- \quad (4.15)$$

şeklindedir.

NO_3^- iyonlarının indirgenmesiyle elektrokimyasal olarak oluşturulan hidroksit iyonları daha sonra $Zn(OH)_2$ oluşturmak üzere çözelti içerisindeki Zn^{+2} iyonları ile katotta kimyasal olarak reaksiyona girmektedir. En son $Zn(OH)_2$, kendiliğinden dehidrasyona uğrayarak suyunu kaybetmekte ve ZnO halinde çökmektedir.

ZnO elde edilmesi iki aşamalı bir süreçtir ve elektrokimyasal/kimyasal süreçleri içerir. İlk adımda gerçekleşen NO_3^- iyonlarının indirgenmesi ile yüzey pH' sı hızla yükselir ve hemen çift tabaka dolayındaki OH^- iyonları ile Zn^{+2} birlikte yüzeyde çökelirler. Bu sırada, oluşan $Zn(OH)_2$' in dehidratasyonu ile de ZnO meydana gelir. Dehidratasyonun hızlandırılması, sıcaklığı arttırarak sağlanır. Düşük sıcaklıklarda dehidratasyon gerçekleşemediğinden, $Zn(OH)_2$ yüzeyde kararlı bir film oluşturamaz.

4.1.2. ITO Üzerine Çinko Oksit (ZnO) Çöktürülmesi ve Çinko Oksit (ZnO) Filmlerin Geliştirilmesi

Dönüşümlü voltametri (CV) ve galvonastatik ölçümler sonucunda (şekil 4.6 ile şekil 4.8) ayrıca literatürden edinilen bilgiler doğrultusunda elektrokimyasal yolla ZnO filmi elde etmek için iki farklı potansiyel değeri (-1,1 V, -0,9 V) seçilmiştir. Ayrıca çöktürme süresinin, elde edilen filmin morfolojisine ve film kalınlığına nasıl etki ettiğini belirlemek amacıyla üç farklı süre için (20 dak., 10 dak., 5 dak.) çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece farklı çöktürme parametrelerinin aynı zamanda hem film morfolojisi, filmin kimyasal-elektrokimyasal ve optik özelliklerine nasıl etki ettiği hem de çöktürme parametrelerinin ileriki kısımlarda tartışılacak olan fotokatalitik etkinlik ve foto-korozyon çalışmalarına etkisi belirlenmeye çalışılacaktır.

Çalışma süresince 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ çözeltisinden 70 ^{0}C' de, hem -1,1 V sabit hem de -0,9 V sabit potansiyelde 20, 10 ve 5 dakika süre ile toplamda ITO elektrot üzerinde 6 ayrı ZnO filmi elde edilmiştir.

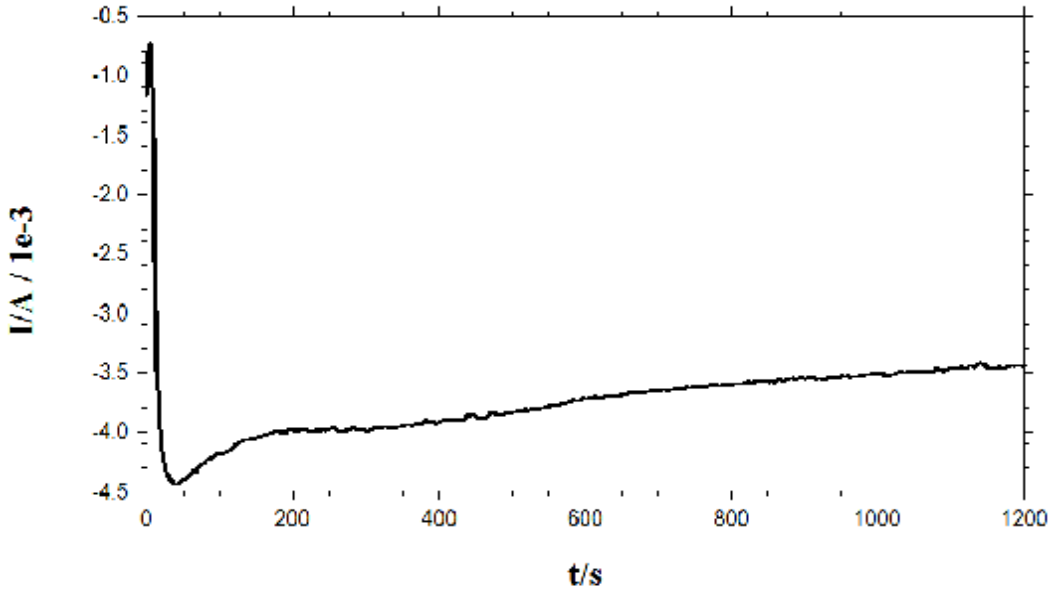
İleriki kısımlarda yaşanabilecek karışıklığı önlemek için farklı çöktürme parametreleriyle elde edilen her ZnO filmi için belirli birer kodlama yapılmıştır. Böylece metin içerisinde çöktürme parametrelerinin sürekli tekrarı önlenmiştir. Bu kodlamalar aşağıda açıklandığı gibi olup, tez içerisinde bu şekilde kullanılmışlardır:

- -1,1 V sabit potansiyelde 20 dak. süre ile ITO üzerine çöktürülen ZnO filmi için: ZnO-1,
- -1,1 V sabit potansiyelde 10 dak. süre ile ITO üzerine çöktürülen ZnO filmi için: ZnO-2,
- -1,1 V sabit potansiyelde 5 dak. süre ile ITO üzerine çöktürülen ZnO filmi için: ZnO-3,
- -0,9 V sabit potansiyelde 20 dak. süre ile ITO üzerine çöktürülen ZnO filmi için: ZnO-4,
- -0,9 V sabit potansiyelde 10 dak. süre ile ITO üzerine çöktürülen ZnO filmi için: ZnO-5

- -0,9 V sabit potansiyelde 5 dak. süre ile ITO üzerine çöktürülen ZnO filmi için: ZnO-6,

kodlaması yapılmıştır.

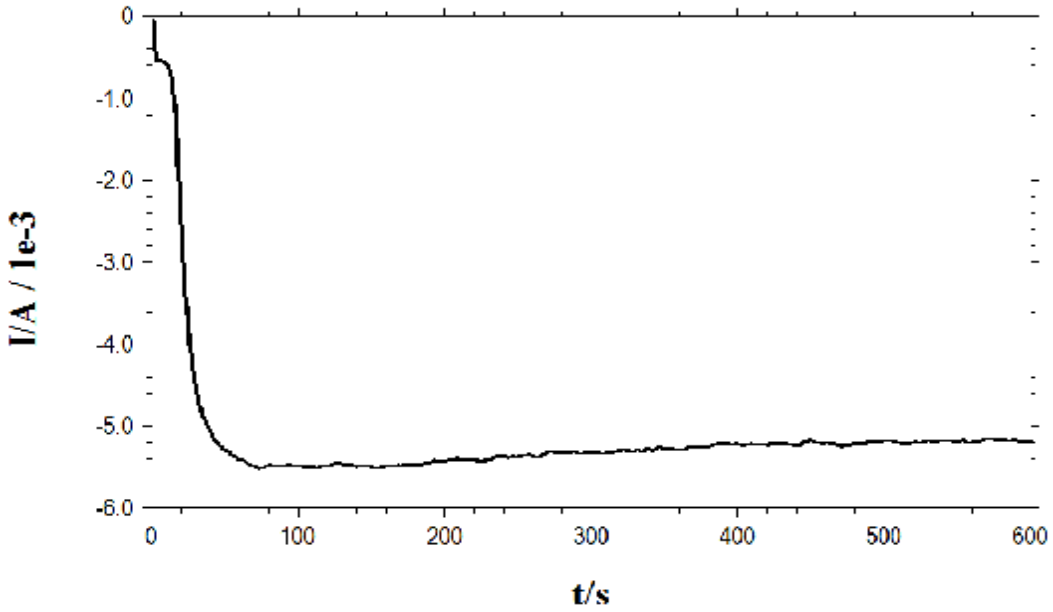
4.1.2.1. ZnO-1 Filmin Eldesi



Şekil 4.9. ITO üzerinde -1,1 V sabit potansiyelde 20 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi

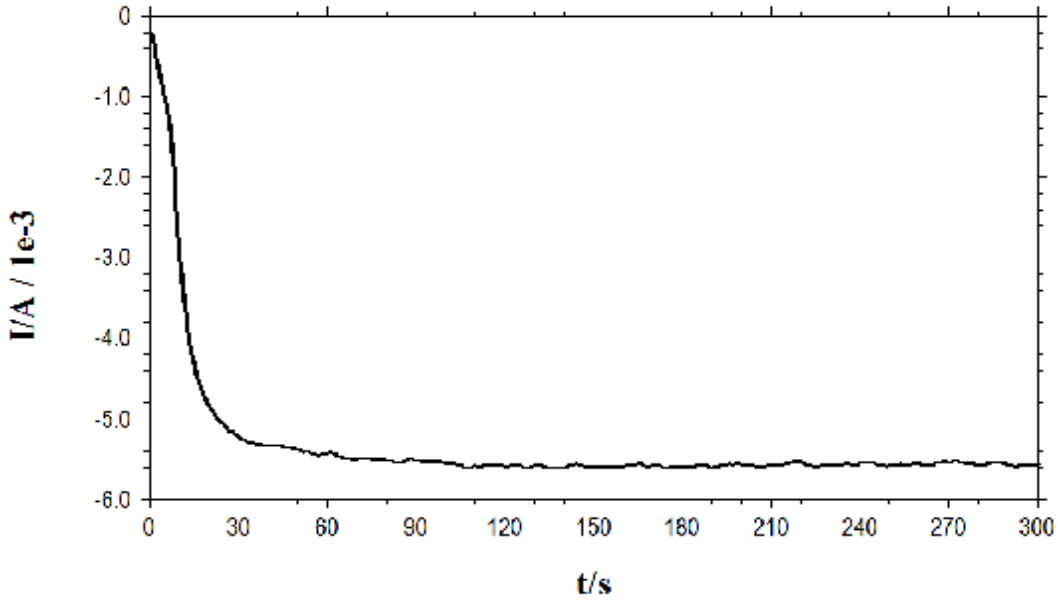
Şekil 4.9 incelendiğinde ilk başta akımın hızla arttığı, daha sonra bir miktar azalarak yaklaşık 600 sn' den sonra $-3{,}4474 \times 10^{-3}$ A değerinde sabit kaldığı görülmüştür. Akımdaki düşüş, ZnO-1 filmin ITO yüzeyinde oluşmaya başlamasıyla ilgilidir. Film oluşumu tamamlandığında ise akım sabit kalmaktadır. Şekil 4.10' da ZnO-2 filmin geliştirilmesine ait akım/zaman grafiği görülmektedir. Benzer şekilde yüzeyde film oluşumunun tamamlanmasıyla 100. sn.' den sonraki kısımda akım değeri $-5{,}1818 \times 10^{-3}$ A değerinde sabit kalmaktadır. ZnO-3 filmin geliştirilmesinde elde edilen akım/zaman grafiği de ZnO-2 filmin geliştirilme süreci ile aynı olup, ZnO-3 filmin oluşumunun tamamlanmasıyla akım $-5{,}5597 \times 10^{-3}$ A' da sabit kalmaktadır.

4.1.2.2. ZnO-2 Filmin Eldesi



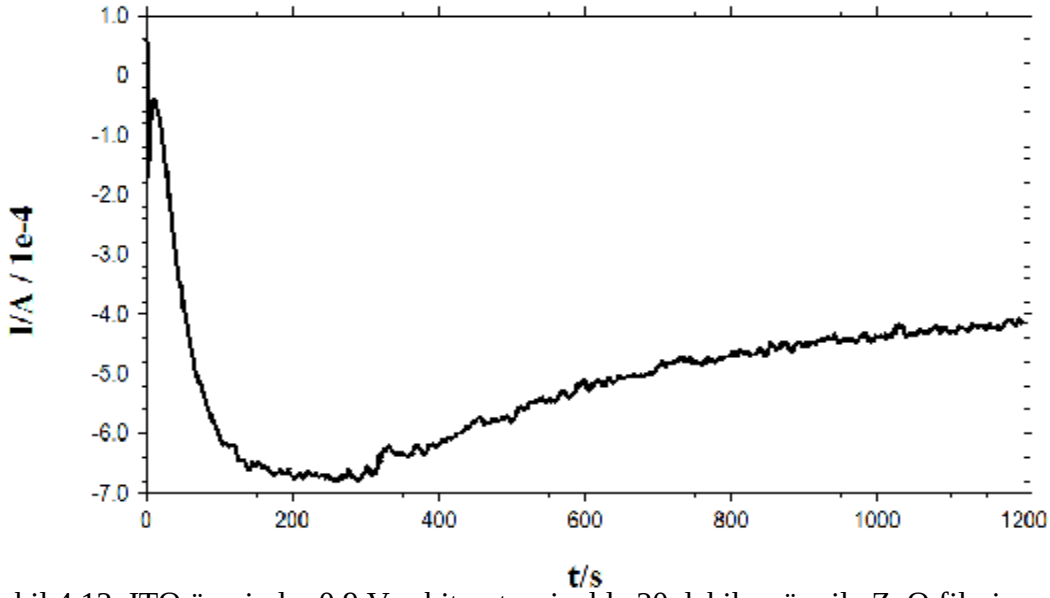
Şekil 4.10. ITO üzerinde -1,1 V sabit potansiyelde 10 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi

4.1.2.3. ZnO-3 Filmin Eldesi



Şekil 4.11. ITO üzerinde -1,1 V sabit potansiyelde 5 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi

4.1.2.4. ZnO-4 Filmin Eldesi



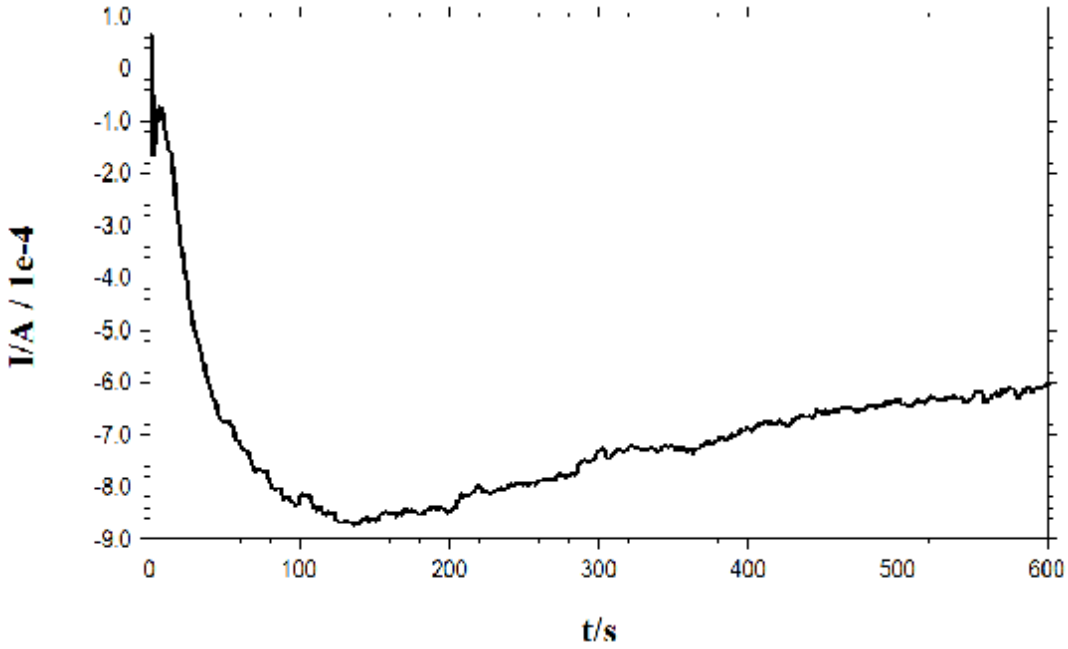
Şekil 4.12. ITO üzerinde -0,9 V sabit potansiyelde 20 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi

-0,9 V sabit potansiyelde geliştirilen tüm filmler, -1,1 V' da geliştirilen diğer filmlere göre yaklaşık 10 kat daha düşük akım değerleri göstermişlerdir.

Şekil 4.12' ye göre, yüzeyde ZnO film oluşumunun başlamasıyla akım düşmekte, $-4{,}1453 \times 10^{-4}$ A değerine ulaştığında ise sabit kaldığı görülmektedir. Şekil 4.13' de ZnO-5 filmi için de akım/zaman grafiği benzer şekilde yorumlanabilir. ZnO-5 filmin sabit kaldığı akım değeri ZnO-4 filmine oranla daha düşük olmakla beraber, bu değer $-6{,}0486 \times 10^{-4}$ A' dir.

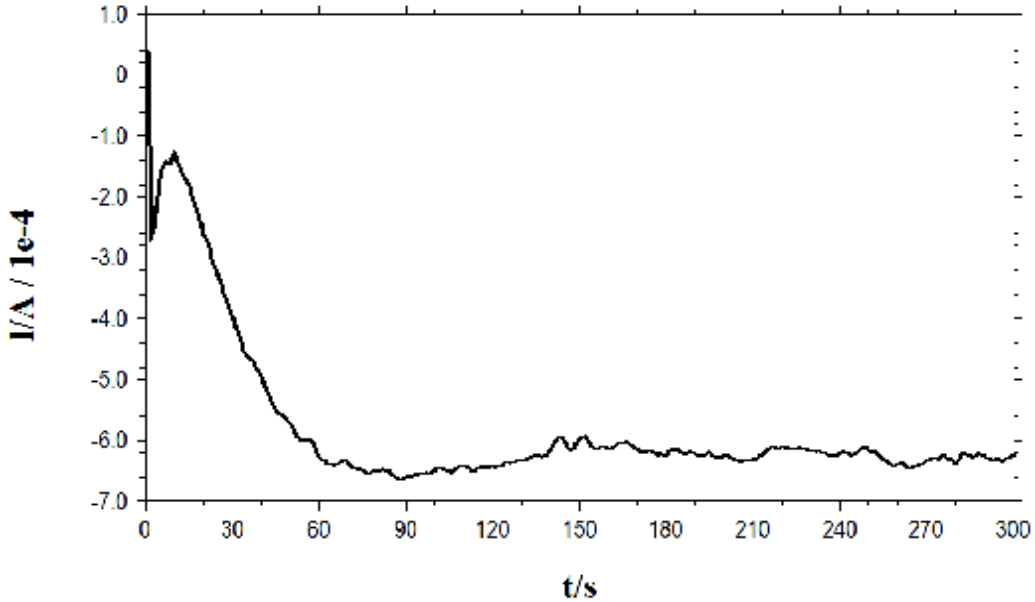
ZnO-6 filmin geliştirilmesine ait akım/zaman grafiğinde ise ZnO-4 ve ZnO-5 filmlerin oluşumundan faklı olarak anlamlı bir akım düşüşü gözlenmemiştir. Bu durum yüzeyde oluşan filmin kalınlığı ve morfolojisiyle ilgilidir. Film oluşumuyla başlayan akımdaki azalma 60 sn.' den sonra film gelişiminin tamamlanmasıyla $-6{,}1890 \times 10^{-4}$ A' de sabit kalmıştır.

4.1.2.5. ZnO-5 Filmin Eldesi



Şekil 4.13. ITO üzerinde -0,9 V sabit potansiyelde 10 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi

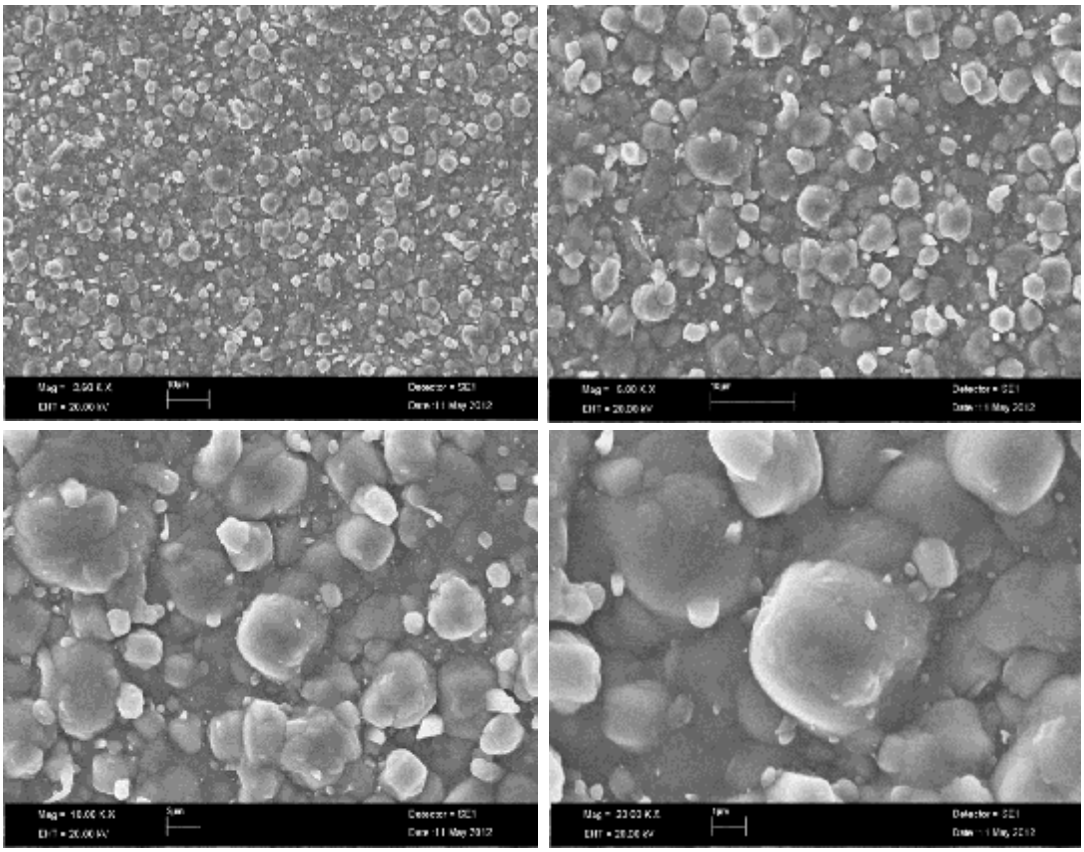
4.1.2.6. ZnO-6 Filmin Eldesi



Şekil 4.14. ITO üzerinde -0,9 V sabit potansiyelde 5 dakika süre ile ZnO filmin geliştirilmesi

4.2. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

4.2.1. Yüzey Morfolojisi

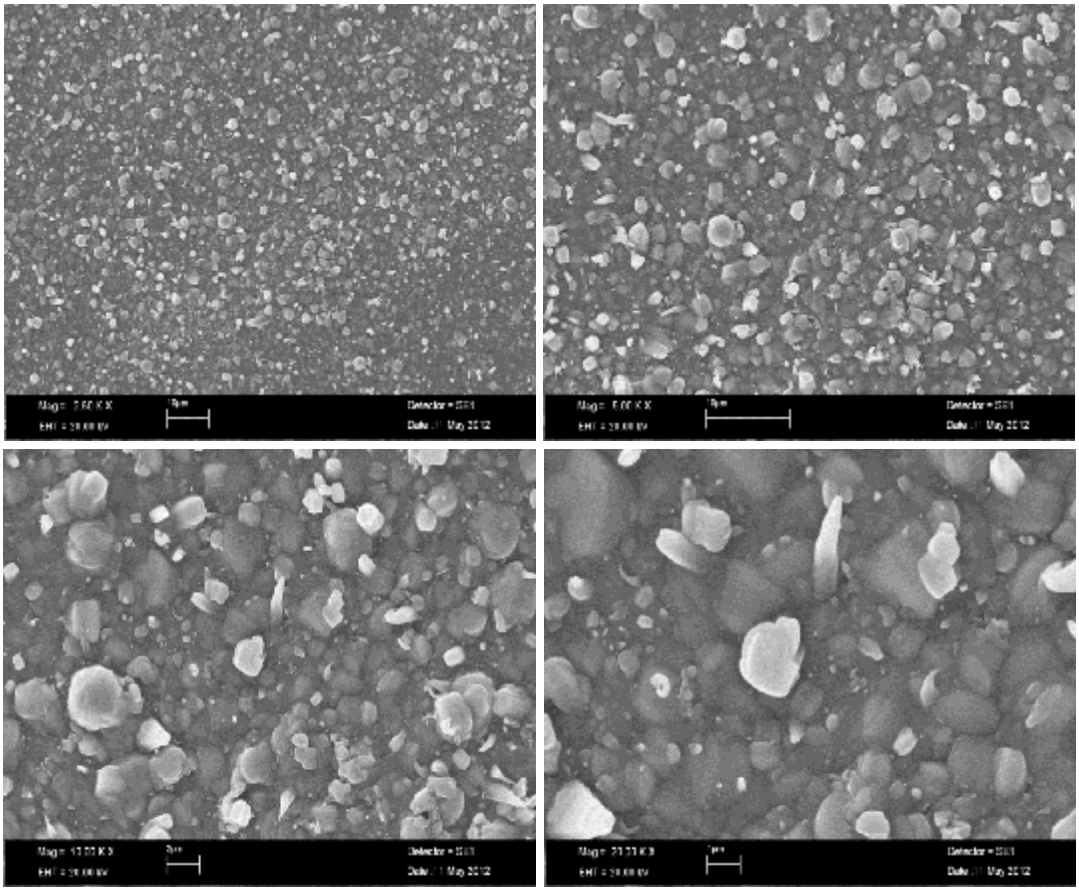


Şekil 4.15. ZnO-1 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri

Metal oksit filmlerin SEM görüntüleri, filmlerin homojenliği, kristal yapısı, tanecik büyüklüğü ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi verir. Farklı potansiyellerde ve farklı çöktürme sürelerinde elde edilen ZnO filmlerin faklı büyütmelerde (sol üst: x2.500 SEM, sağ üst: x5.000, sol alt: x10.000, sağ alt: 20.000) SEM görüntüleri alınmıştır.

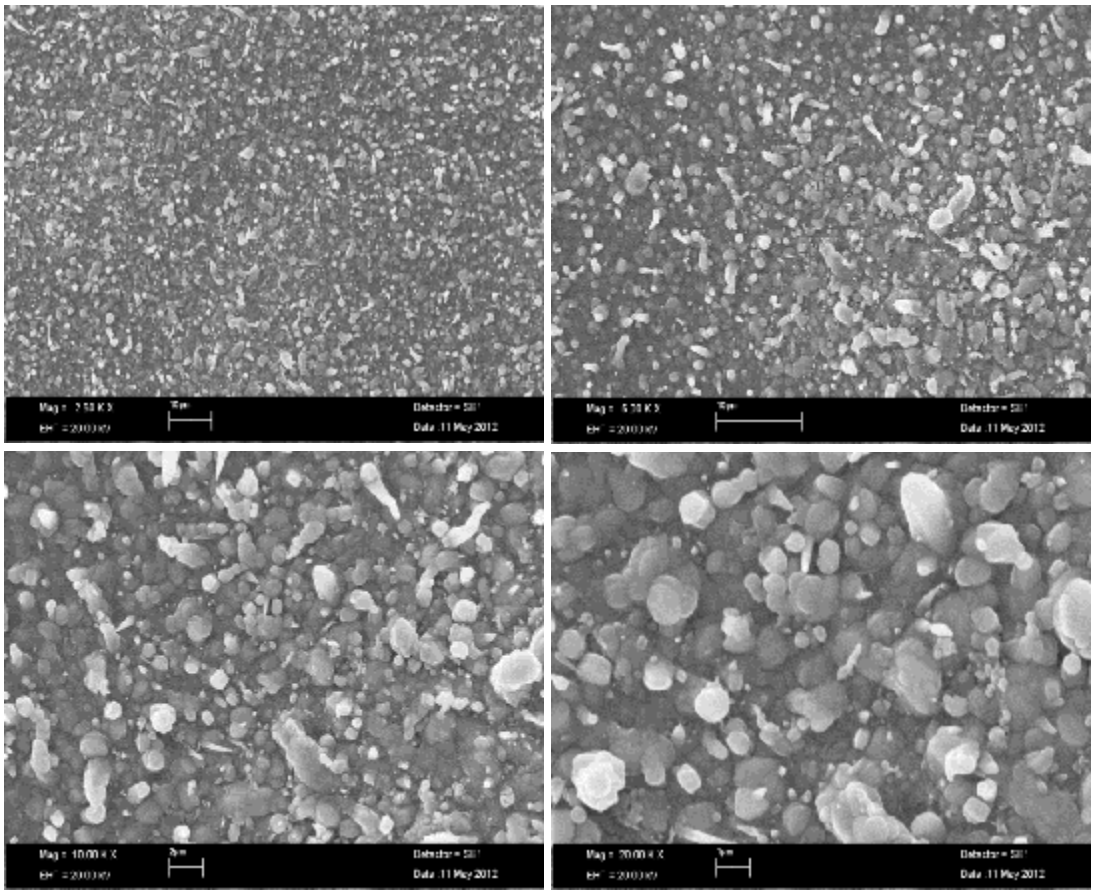
ZnO-1 filmine ait SEM görüntüleri şekil 4.15' te verilmiştir. Literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda ZnO' in hekzagonal (wurtzite) yapıda olduğu bilinmektedir. Ancak üst üste yığışan taneciklerin, toplamda sergilediği görüntü farklı olmaktadır. Ayrıca, tez içerisinde ileriki kısımlarda tartışılacak olan XRD

analiz sonuçları da ZnO filmlerin hekzagonal (wurtzite) yapıda olduğunu desteklemektedir. ZnO-1 filmin SEM görüntüleri incelendiğinde, elde edilen filmin kompakt olduğu, yüzeyi tamamen kapladığı, fakat filmin yüzeyinde tanecik büyüklüğü farklı yapıların bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, çöktürme süresine bağlı olarak ZnO depozisyonunun yüzeyde bir yığın halinde (bulk) gerçekleştiği için elde edilen yapının polikristalin yapıda olduğu şeklinde açıklanabilir.



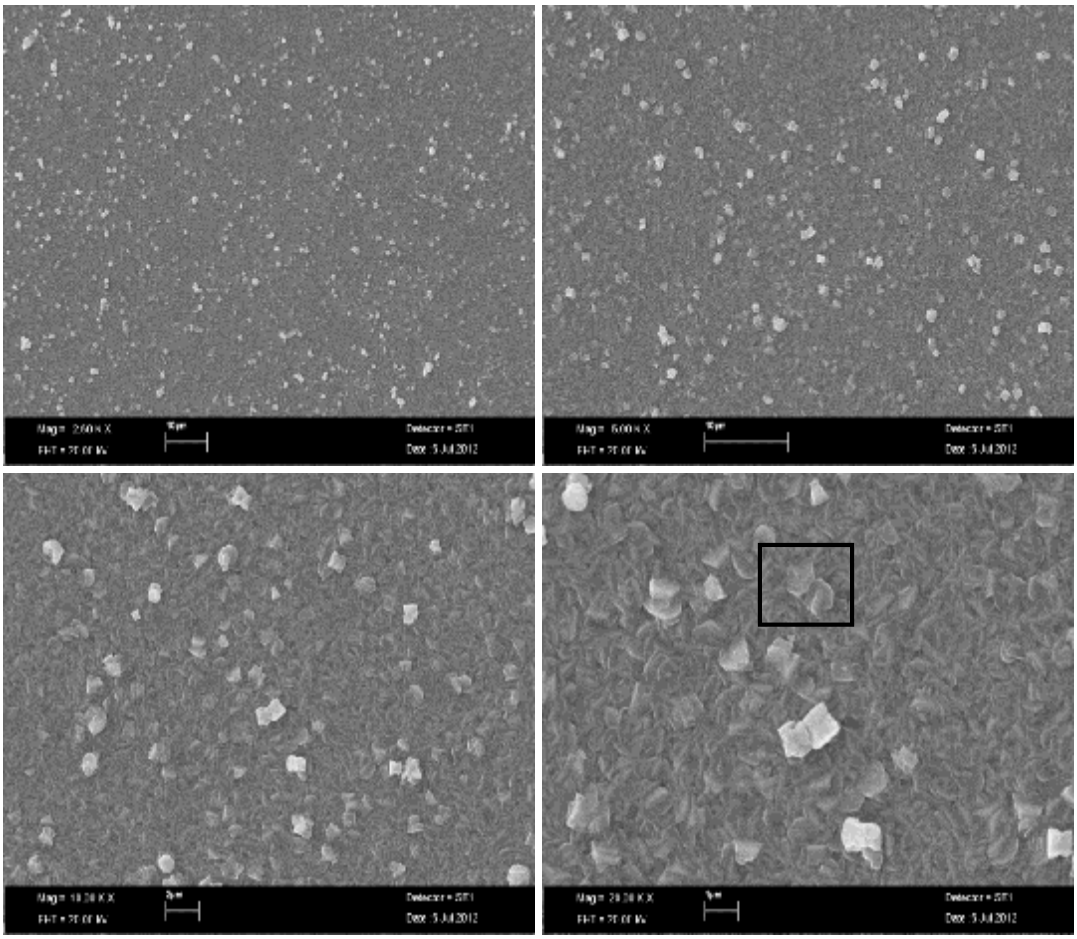
Şekil 4.16. ZnO-2 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri

ZnO-2 filmin ITO yüzeyinde kompakt bir şekilde geliştiği, yüzeyin tamamen kaplandığı alınan SEM görüntüleri (şekil 4.16) ile ortaya konmuştur. Çöktürme süresinin yarıya inmesiyle beraber, elde edilen ZnO-2 filmin tanecik büyüklüğünün ZnO-1 filmine göre oldukça küçülmüş olduğu yüzey görüntülerinden anlaşılmaktadır. Fakat yine de elde edilen filmin polikristalin yapıda olduğu açıkça görülmektedir.



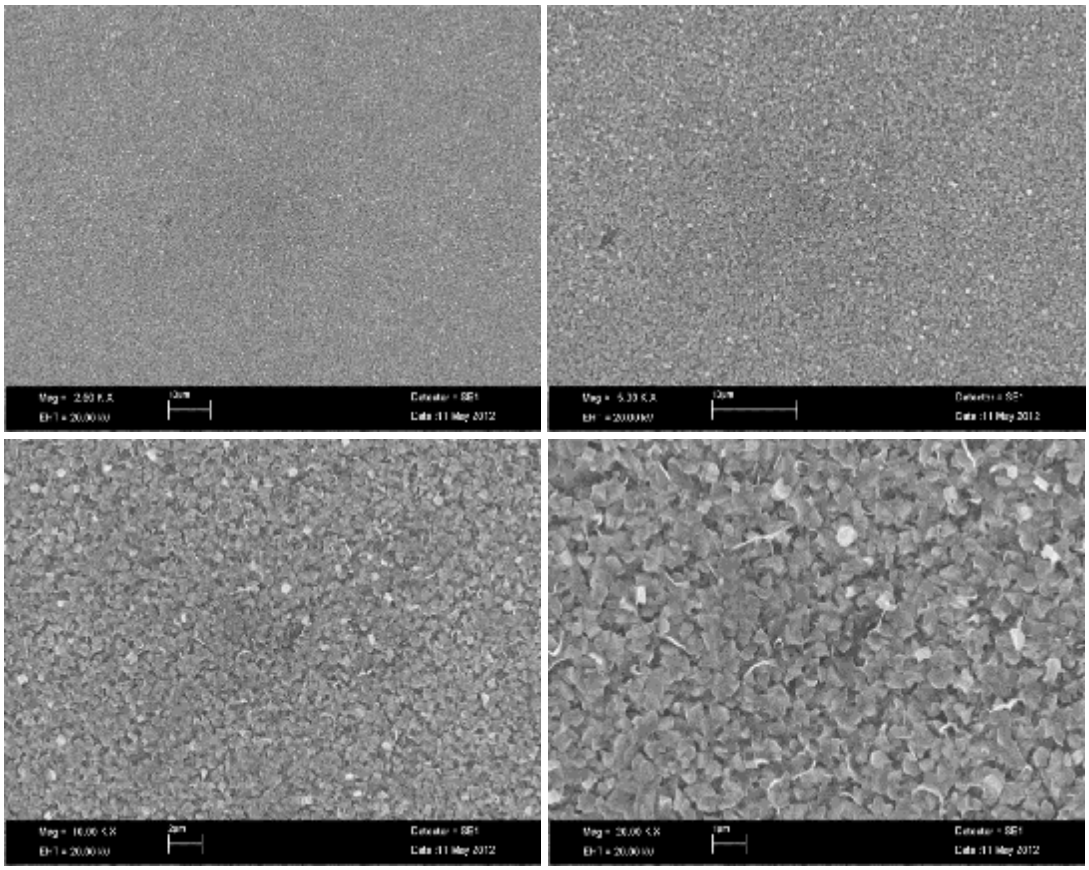
Şekil 4.17. ZnO-3 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri

Sekil 4.17’ de verilen SEM görüntülerinde, ZnO-3 filmin tanecik büyüklüğünün aynı potansiyelde elde edilmiş olan diğer iki filme (ZnO-1, ZnO-2) göre oldukça küçük olduğu görülmektedir. SEM analizleri ile elde edilen sonuçlar doğrultusunda, çöktürme süresinin azalmasıyla elde edilen filmin tanecik boyutunun küçüldüğü söylenebilir. ZnO-3 filmin de kompakt olduğu, ITO’ nun tamamen ZnO filmi ile kaplandığı açıkça görülmektedir. Ancak elde edilen ZnO filmin bulk (yığın) halinde geliştiği yine alınan SEM görüntüleri ile belirlenmiştir.



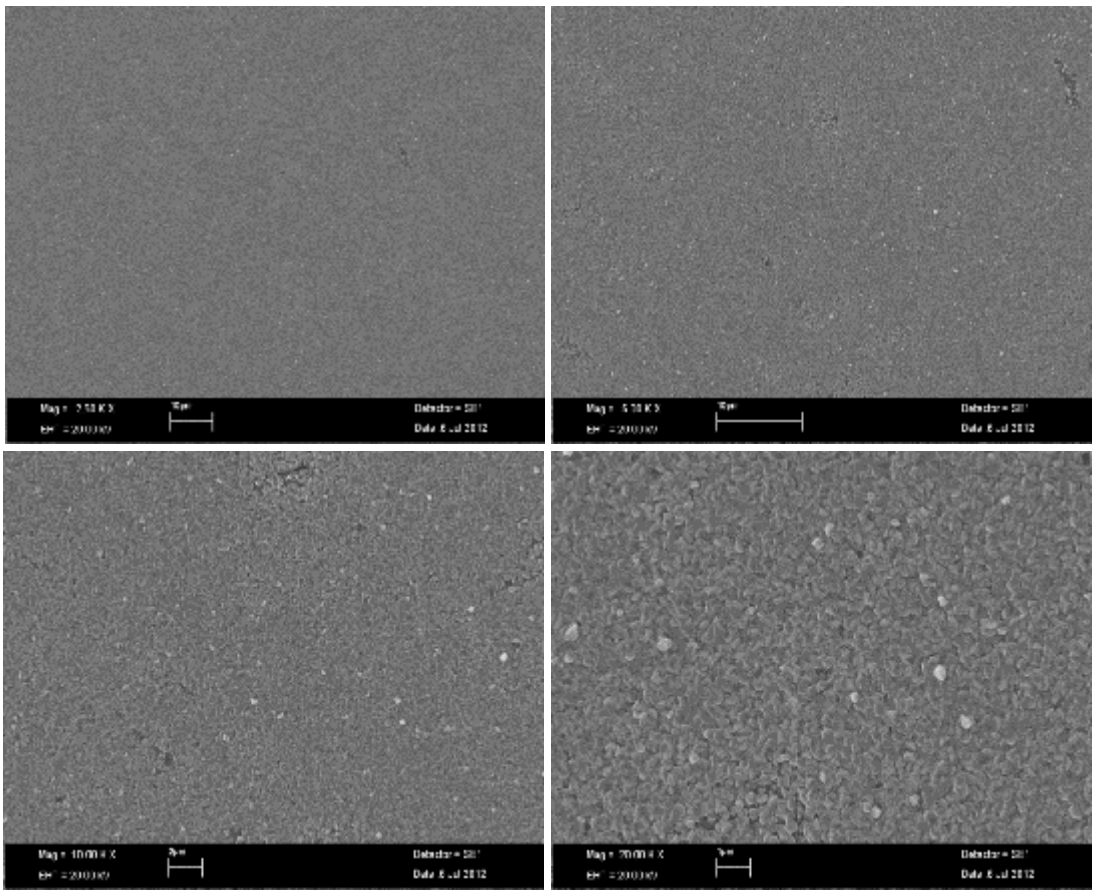
Şekil 4.18. ZnO-4 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri

ZnO-4 filmin SEM görüntülerinde, ZnO filmin hekzagonal (wurtzite) yapıda olduğu diğer filmlere oranla daha net bir şekilde anlaşılmaktadır (bulk halinde bir çökme olduğu için, kare içerisine alınmış kısımda daha net). Fakat diğer ZnO filmler için elde edilen sonuçlarda olduğu gibi ZnO-4 filmin de benzer şekilde bulk (yığın) halinde çöktüğü ve buna bağlı olarak polikristalin yapıda olduğu belirlenmiştir. Elde edilen filmin tanecik büyüklüğünün -1,1 V' da elde edilen diğer oksit filmlerine oranla çok daha küçük olduğu (özellikle aynı çöktürme süresi farklı potansiyel ile elde edilen ZnO-1 filmine oranla) SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Ayrıca elde edilen filmin oldukça kompakt, yüzeyin ise tamamen kaplandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.19. ZnO-5 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri

ZnO-5 filmin SEM görüntüleri Şekil 4.19' da verilmiş olup, SEM görüntüleri incelendiğinde filmin hekzagonal (wurtzite) yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca SEM görüntülerinin bazı kısımlarda ITO yüzeyi görülmekte, yer yer açıklıkların kaldığı anlaşılmaktadır. Fakat açık kalan bu kısım, genel yüzey alanı ile kıyaslandığında önemsenmeyecek kadar küçük bir alanı temsil etmektedir. Geriye kalan kısım için, ZnO filmin ITO yüzeyine diğer ZnO filmlere oranla daha homojen ve kompakt bir şekilde çöktüğü söylenebilir. Çöktürme süresinin azalmasıyla beraber, elde edilen taneciklerin boyutu da küçülmüştür. Diğer filmlerde olduğu gibi, ZnO-5 filmi de, bulk (yığın) halinde gelişmiş olup, polikristalin yapıdadır.

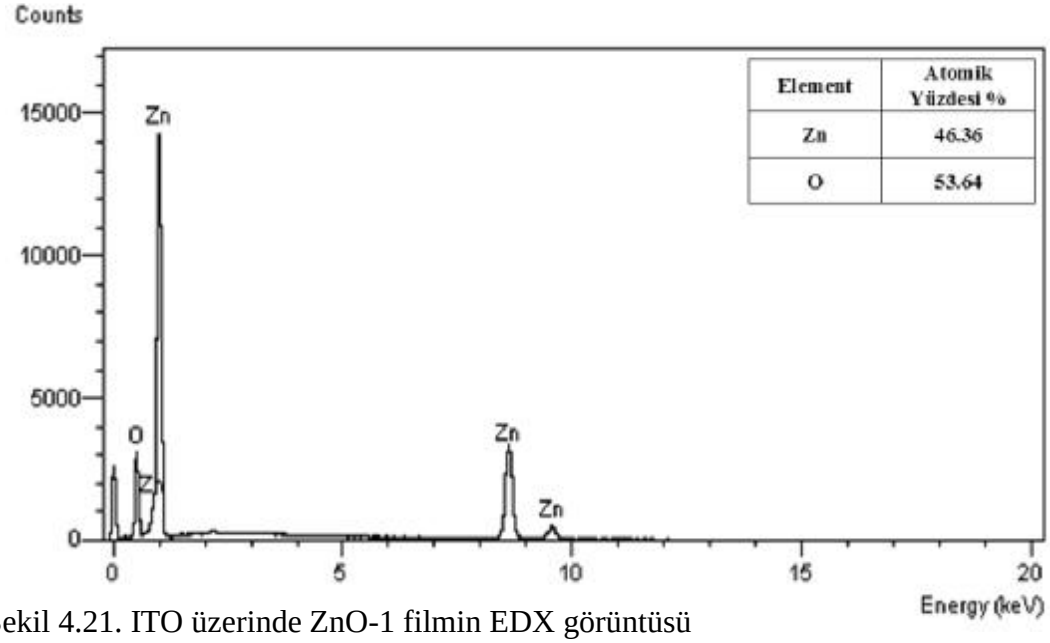


Şekil 4.20. ZnO-6 filmin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri

ZnO-6 filmin SEM görüntüleri incelendiğinde diğer filmlere oranla tanecik boyutu en küçük olan filmin, ZnO-6 filmi olduğu açıkça görülmektedir. Bazı kısımlarda ITO yüzeyi açık kalmış olsa bile bu kısım genel yüzey ile karşılaştırıldığında çok küçük bir alanı oluşturmaktadır. Elde edilen film için yine hekzagonal (wurtzite) yapıda olduğu söylenebilir. Ayrıca ZnO-5 filmi ile benzer şekilde daha homojen bir film yüzeyi elde edilmiştir.

Genel olarak SEM görüntüleri incelendiğinde, -1,1 V sabit potansiyel altında elde edilen ZnO filmlerin, -0,9 V potansiyelde elde edilen ZnO filmlere göre tanecik boyutları daha büyüktür. Yine, -0,9 V altında elde edilen filmlerde ITO yüzeyinin genel yüzeye oranla çok az da olsa kaplanamadığı görülmektedir. Ayrıca her iki potansiyel değerinde elde edilen filmler için de çöktürme süresi azaldıkça tanecik boyutu da küçülmüştür. Bu da tanecik boyutunun hem potansiyel hem de süre

denetimli olduğu gösterir. Elde edilen tüm filmler için çöktürme bulk halinde gerçekleşmiş ve polikristalin yapıda ZnO filmleri elde edilmiştir.



Şekil 4.21. ITO üzerinde ZnO-1 filmin EDX görüntüsü

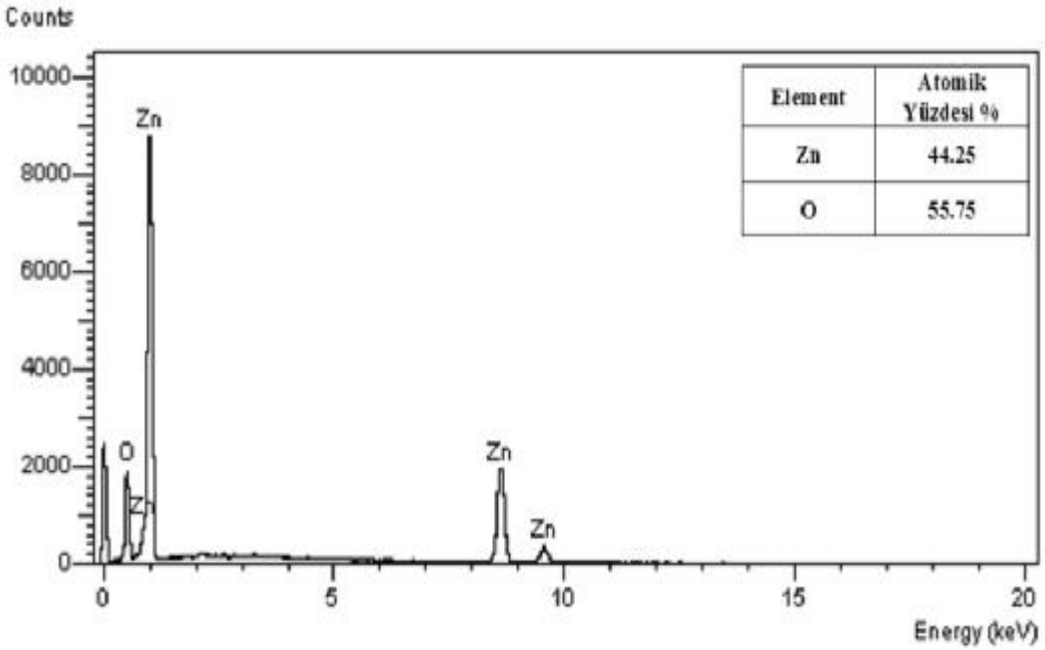
Bundan başka, elde edilen tüm ZnO filmlerin, bileşimlerini aydınlatmak için EDX analizleri yapılmış ve film içerisinde atomik yüzde bakımından dağılımları belirlenmiştir.

ZnO-1 filmin EDX görüntüsü şekil 4.21' de verilmiştir. EDX sonucuna göre, Zn ve O' nin çinko oksit içerisindeki atomik yüzdeleri birbirine yakın değerlerde olup, ZnO-1 filmi için Zn ile O arasında yaklaşık %50-%50 bir stokiyometrik oran olduğu söylenebilir. Ayrıca malzemede herhangi bir safsızlık oluşumu da mevcut değildir.

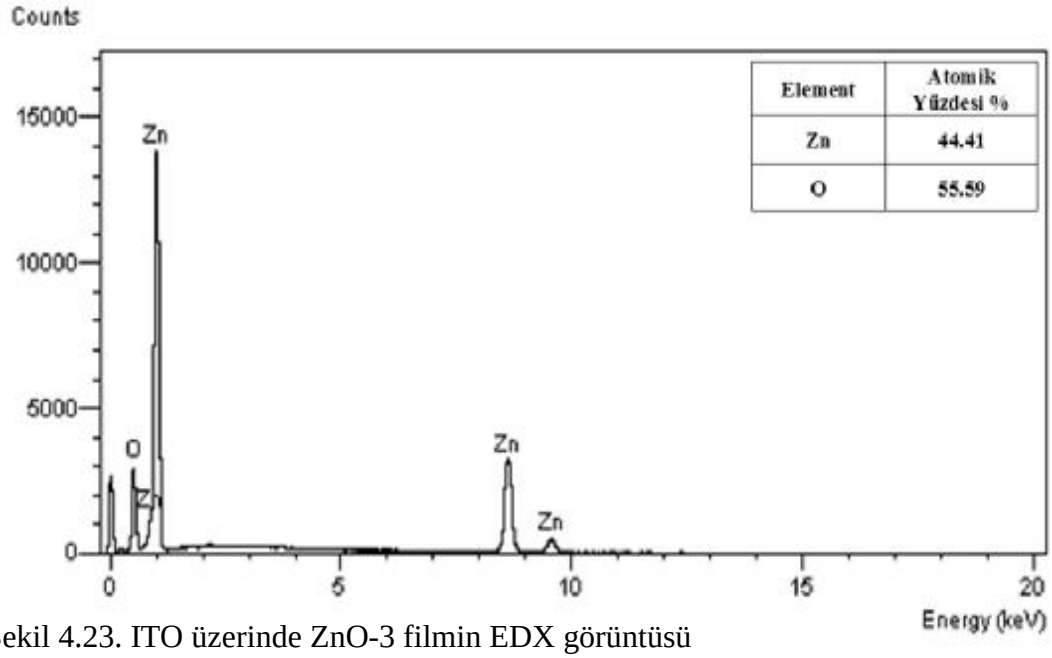
Ayrıca -1,10 V sabit potansiyelde yapılan çöktürmeler sonucunda elde edilen diğer ZnO filmlerin EDX analiz sonuçları da ZnO-1 filmi ile benzer olup, şekil 4.22 ve şekil 4.23' te verilmiştir.

Genel olarak, bu sonuçlardan yola çıkarak açıkça ifade edilebiliriz ki; -1,1 V' da yapılan çöktürme işlemi sonucu elde edilen filmlere ait EDX analiz sonuçları, SEM analiz sonuçlarını destekler yönde ITO yüzeyinin tamamen kaplandığını göstermektedir. Çünkü yüzeyde bir açıklık olması durumunda, ITO' nun yapısındaki iletken In_2O_3 ve SnO_2' nin de EDX analizinde pik vermesi gerekirdi.

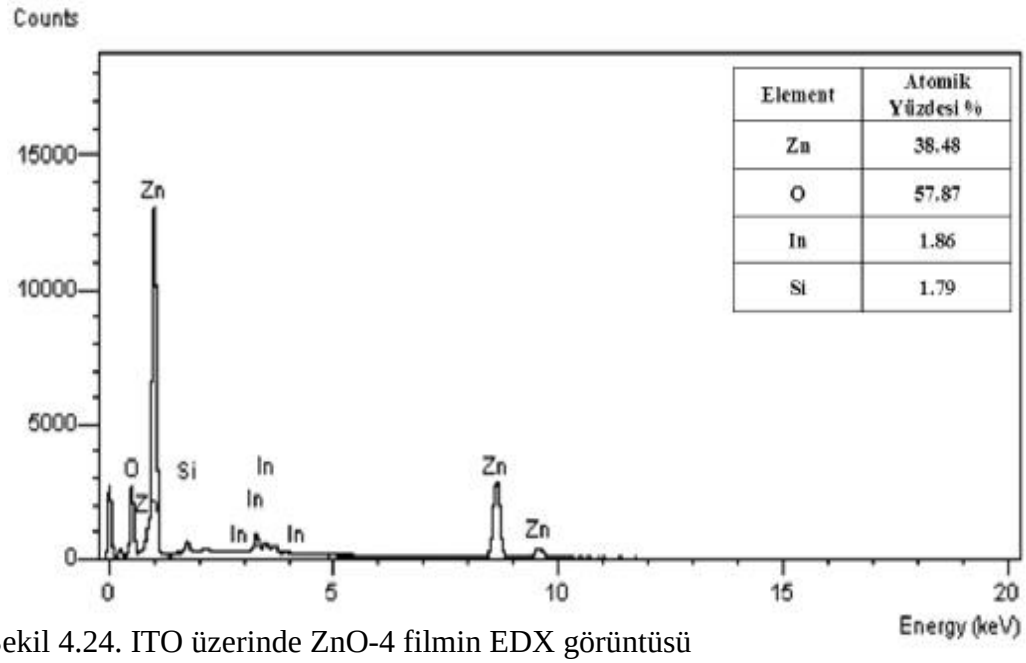
Bununla birlikte EDX analizlerinde aynı element ya da atom için farklı bölgelerde gözlenen pikler, ancak farklı kristal yönelimlerine ait yapılar varlığında olabilir. Her üç oksit filmine ait EDX görüntüsünde Zn' ya ait birden fazla farklı enerji bölgelerinde pik sinyali görülmektedir. Bu da her üç ZnO filmi için, filmin yapısında farklı kristal yönelimlerinde ZnO' in bulunduğunu gösterir.



Şekil 4.22. ITO üzerinde ZnO-2 filmin EDX görüntüsü



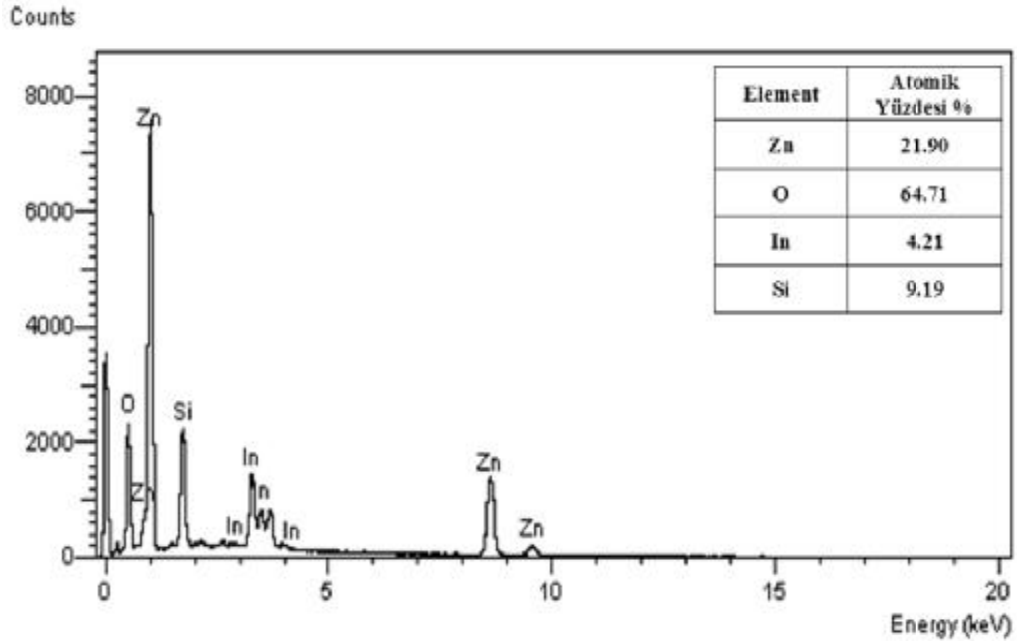
Şekil 4.23. ITO üzerinde ZnO-3 filmin EDX görüntüsü



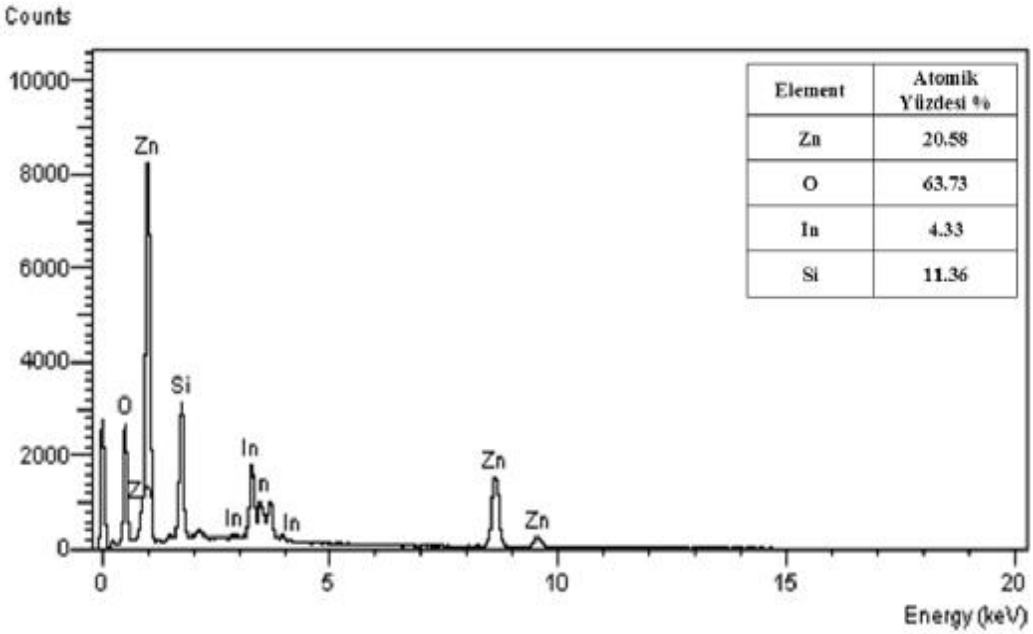
Şekil 4.24. ITO üzerinde ZnO-4 filmin EDX görüntüsü

Şekil 4.24' te verilen ZnO-4 filmine ait EDX analizi incelendiğinde, analiz sonucunda filme ait Zn ve O' nin dışında In ile Si' a ait piklere de rastlanılmıştır. In ve Si' a ait pikler, ITO' dan kaynaklanmakta olup, yüzeyin tamamen ZnO filmi ile kaplanamadığını gösterir. Fakat In ve Si' un atomik yüzdelerine bakıldığında, yüzlük dilim içerisinde bu kadar küçük bir oranın önemli olmayacağı düşünülebilir. Ayrıca, In ve Si' a ait pik şiddetleri de Zn ve O' ne göre ihmal edilebilir düzeydedir. Bununla beraber, analiz sonucunda farklı enerji bölgelerinde görülen Zn pikleri, yapıda farklı yönelimlerde ZnO olduğunu gösterir. Ayrıca, Zn ile O arasındaki %50-%50 olan stokiyometrik oran bu film için biraz değişmiştir.

ZnO-5 ve ZnO-6 filmlerine ait EDX analizleri birbirine benzer olmakla beraber sırasıyla şekil 4.25 ve şekil 4.26' da verilmiştir. Analiz sonuçlarında Zn ve O' nin dışında, ITO' dan kaynaklanan In ile Si' ait piklere de rastlanılmıştır. Her iki film için de In veSi' a ait piklerin atomik yüzdelerinde ve pik şiddetlerinde ZnO-4 filmine oranla önemli bir artış görülmektedir. Ayrıca yine her iki filmin yapısında farklı yönelimlere sahip ZnO' in olduğu elde edilen EDX görüntülerinde farklı enerji bölgelerinde görülen Zn piklerinden anlaşılmaktadır. Çinko ile oksijen arasındaki %50-%50 olan stokiyometrik oran, ZnO-5 ve ZnO-6 filmleri için önemli oranda değişmiştir.



Şekil 4.25. ITO üzerinde ZnO-5 filmin EDX görüntüsü



Şekil 4.26. ITO üzerinde ZnO-6 filmin EDX görüntüsü

EDX analizleri, elde edilen SEM görüntülerini desteklemekle beraber genel olarak -1,1 V potansiyelde elde edilen tüm ZnO filmler ile -0,9 V' da 20 dak.' da elde edilen ZnO-4 filmin ITO yüzeyini tamamen kapladığı sonucuna ulaşılır. -0,9 V' da elde edilen diğer iki filmde ITO' dan kaynaklanan In ile Si' a ait piklere

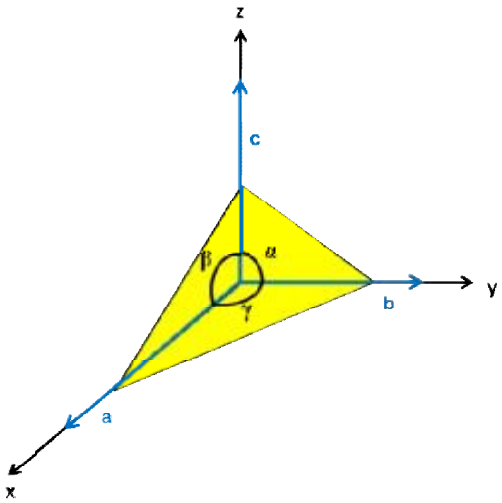
rastlanılmış (ZnO-4 filmine göre çok daha fazla atomik % değerlerinde), ITO yüzeyinin ZnO-5 ile ZnO-6 filmleri ile tamamen kaplanamadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, -1,1 V potansiyelde elde edilen filmlerde çinko ile oksijen arasındaki yaklaşık %50-%50 olan stokiyometrik oran, -0,9 V' da elde edilen filmlerde (özellikle ZnO-5 ve ZnO-6 filmi için) önemli derece de değişmiştir.

4.2.2. Kristal Yapı

Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan teknik, X-ışını kırınım (XRD) analizidir. XRD analizi ile filmlerin, kristalografik yönelimleri, örgü parametreleri, kristal yapı bozuklukları, kristal içerisinde bulunabilecek katkı atomları ve benzeri pek çok özellik incelenebilmektedir. XRD analizi ile malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilmekte, bunun için spektrum üzerindeki piklerin şiddetine ve yarı-piklerin genişliklerine bakmak yeterli olmaktadır. İyi kristalleşmiş bir malzemenin XRD spektrumu, zemin şiddeti minimum, yarı-pik genişlikleri dar, yüksek şiddetli piklere sahip olur. Kristalleşmesinin kötü olduğu bir malzemede, zemin şiddetinin yüksek, yarı-pik genişliklerinin geniş ve pik şiddetlerinin düşük olduğu söylenebilir.

İdeal bir kristal özdeş yapıtaşlarının uzayda sonsuza kadar kendini tekrar etmesiyle oluşur ve tüm kristaller, üç öteleme vektörü ile tanımlanan bir örgü yapısına sahiptir. Bu örgüyü oluşturan vektörler arasında belirli bir açı olup, belirli bir örgü yapısı için bu açılar sabit birer değerdedir. Bu vektörlerin a, b, c uzunlukları ile aralarındaki α ,β, γ açılarına kristalin örgü parametreleri denir ve bir kristalin hangi örgü yapısında olduğu bu parametreler ile değerlendirilir. Kristallerde örgü kavramı ilk Bravais tarafından gösterilmiştir. 14 çeşit Bravais örgü çeşidi bulunmakla beraber; kristal sistemleri a, b, c birim eksenleri ve α, β, γ açılarına bağlı olarak kübik, tetragonal, rombik, monoklinik, triklinik, hekzagonal ve trigonal olmak üzere toplam yedi farklı kristal eksen sistemi şeklinde tanımlanır.

Bir uzay örgüsünde belirli örgü noktalarından geçen paralel düzlem takımları bulunmaktadır. Bu düzlemleri tanımlamak için belirli sayılar kullanılmakta ve bunlara "Miller İndeksleri" adı verilmektedir. Bu sayılar, kristal eksenleri üzerindeki birim uzunlukları belirten sayıların tersleri yazılıp elde edilen kesirlerin paydaları eşitlendiğinde elde edilmektedir. Aşağıda yer alan şekilde Miller indislerinin nasıl tanımlanacağı bir şekil üzerinde gösterilmiştir. x, y ve z kristal eksenleri üzerindeki birim uzunluklar a, b, c ile gösterilirken; bu uzunluklar arasındaki açılar α ,β, γ ile gösterilir. Görüldüğü gibi a ile b arasındaki açı daima γ olarak, bile c arasındaki açı α olarak ve a ile c arasındaki açı ise β olarak belirtilir. Örneğin bir düzlem x, y ve z koordinat eksenlerini 3, 2, 2 uzunluklarında kesiyor olsun. Bu düzleme ait Miller indislerini bulmak için bu noktaların belirttiği sayıların tersleri alınır. Ortaya çıkan kesirli sayıların üçünün de paydaları eşitlenir ve üçü de tam sayı olacak şekilde sabit bir sayı ile çarpılır. Oluşan sayılar h, k, l olarak simgelenir.



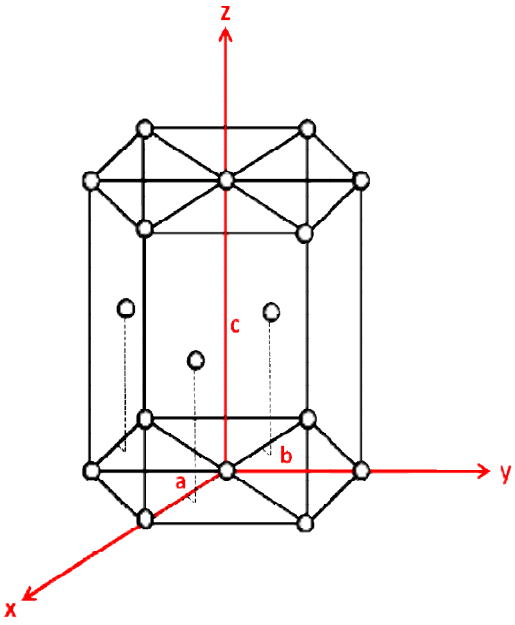
Miller İndislerinin Tanımlanması

Buna göre, yukarıda tanımlanan bir Miller hesabı yapılmak istenirse 233 sayısı elde edilir (233) şeklinde gösterilir. Yapılan XRD analizlerinde piklerin üzerinde parantez içerisinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri verilmiştir.

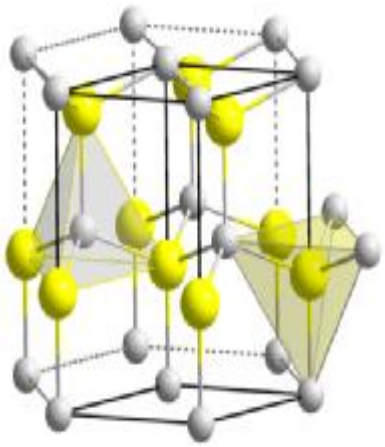
XRD analizi ile elde dilen ZnO filmlerin kristal yapıları, bu bilgiler ışığında kıyaslanacaktır. Ayrıca basit kristal yapılar, yüzey merkezli (fcc), cisim merkezli (bcc) kübik yapılar ve hekzagonal sıkı paket (hcp) yapılardan oluşur. ZnO bileşiği

II-IV grubuna ait bir yarıiletken olup, II-IV bileşiklerinin çoğu “ya kübik” ya da “hekzagonal wurtzite” yapısına sahiptir. Hekzagonal bir kristal yapıda $a = b \neq c\,;\ \alpha = \beta \neq \gamma$ ve $\alpha = \beta = 90^{o}, \gamma = 120^{o}$ ‘ dir. Elde edilen ZnO filmlerin hekzagonal yapıda kristallendiği hem literatürden edinilen bilgiler doğrultusunda hem de JCPDS (Joint Committee on Powder Difraction Standarts) kartları kullanılarak bilinmektedir.

Hekzagonal (wurtzite) yapıdaki bileşiklerde bir cinsin bir atomu diğer cinsin dört atomu tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-paketlenmiş hekzagonal örgüden (hcp) oluşmuştur. Sıkı-paketlenmiş hekzagonal yapı ve wurtzite yapı için birim hücre sistemi aşağıda verilmiş olup, XRD analizi ile elde edilen yönelmelerin değerlendirilmesi bu yapıya göre düşünülmelidir.



Sıkı Paketlenmiş Hekzagonal Yapı



Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı

Şekilde de görüldüğü gibi Hekzagonal Wurtzite yapıda bir ZnO için her bir alt örgü, birim hücresinde dört atom içerir ve her Zn atomu, dört Oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir.

Şekil 4.27’ de ZnO-1 filmin XRD spektrumu, çizelge 4.1’ de ise ZnO-1 filmin XRD analizi ile elde edilen kristal yapı parametreleri, JCPDS kartları ile

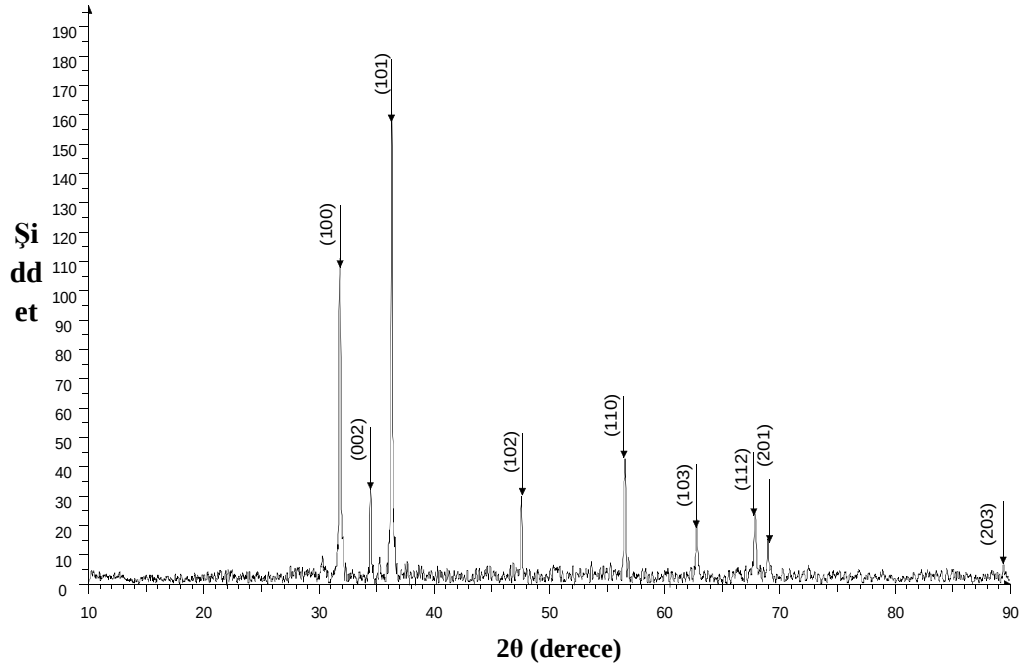
karşılaştırılmalı bir şekilde verilmektedir. Çizelge 4.1' de verilen ZnO-1 filmi için elde edilen birim hücre parametreleri, ZnO-1 filmin hekzagonal (wurtzit) yapıda olduğunu göstermektedir.

Çalışma süresince elde edilen tüm ZnO filmlerin birim hücre parametreleri ZnO-1 filmi ile aynı olup, tüm metal oksit filmlerin hekzagonal (wurtzit) yapıda geliştiği ilgili çizelgelerde hesaplanarak yer verilmiş olan birim hücre parametreleri ile ortaya konmuştur.

Hekzagonal (wurtzite) yapıdaki bir ZnO-1 filmi için JCPDS standartlarına (Kart No: 36-1451) göre örgü sabitleri a: 3,24982 Å ile c: 5,20661 Å değerindedir. ZnO-1 filmi için elde edilen a ve c örgü sabitlerinin, JCPDS standart değerleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Ayrıca, ZnO-1 filmin XRD spektrumu incelendiğinde, (100) ile (101) ait piklerin kristal yapı içerisinde baskın olduğu görülmektedir. Dolayısıyla (100) ve (101) tercihli yönelime sahip ZnO filmler elde edildiği anlaşılmıştır.

ZnO-1 filmin kristal yapısında yer alan tüm Miller indislerin, 2θ: difraksiyon açısı ve d: düzlemler arası uzaklık değerleri, çizelge 4.1' de görüldüğü gibi JCPDS standartları ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.27. ZnO-1 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα, 1.5406Å

Çizelge 4.1. ZnO-1 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi

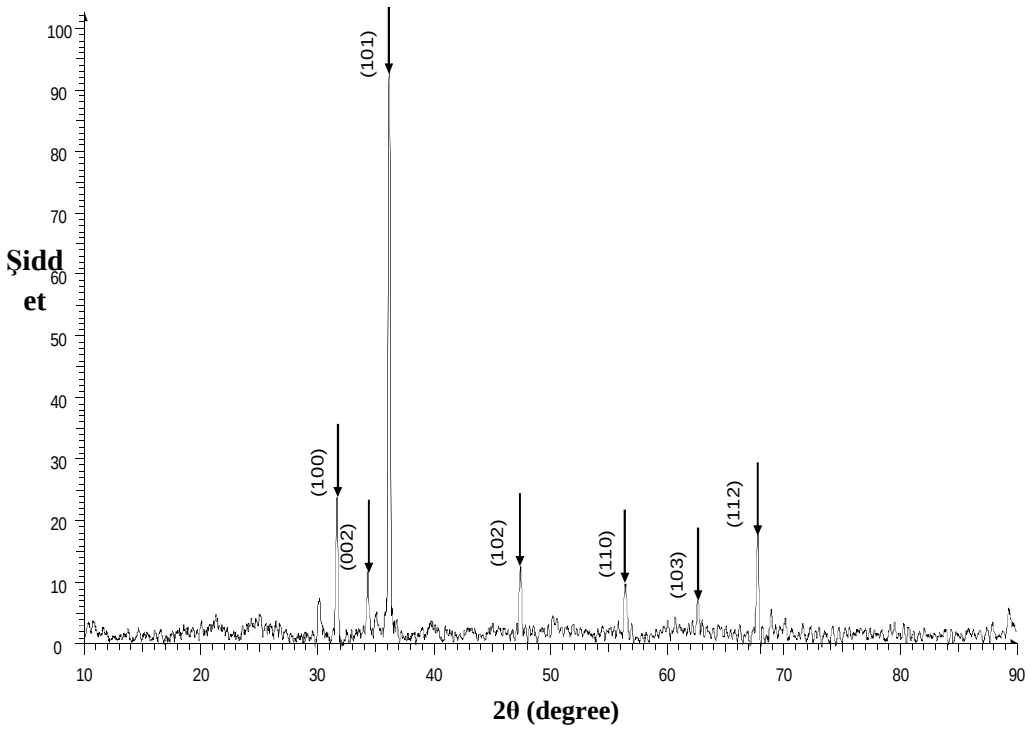
Elde Edilen Film		**Kristal Yapısı**	**Birim Hücre Parametreleri**				
			a (Å)	**c (Å)**	**alfa**	**beta**	**gama**
ZnO-1		Hekzagonal	3.25010	5.20710	90.000	90.000	120.000
JCPDS (36-1451)			**Deneysel**			**Miller İndeksi (hkl)**	
2θ (derece)	**d (Å)**	**Şiddet (I) %**	**2θ (derece)**	**d' (Å)**	**Şiddet (I) %**		
31.76	2.8179	57	31.76	2.8152	90.4	100	
34.42	2.6049	44	34.43	2.6029	26.6	002	
36.25	2.4786	100	36.24	2.4765	100.0	101	
47.53	1.9128	23	47.52	1.9117	24.0	102	
56.60	1.6269	32	56.55	1.6261	34.5	110	
62.86	1.4784	29	62.80	1.4784	17.4	103	
67.96	1.3799	23	67.85	1.3801	20.5	112	

ZnO-2 filmi için elde edilen örgü parametreleri a ile c sabitleri, JCPDS standart değerlerinden büyük oranda saptığı görülmektedir (çizelge 4.2). Tanelerin yönelimlerinin ve örgü parametrelerinin; malzemenin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Kristal yapıdaki böyle bir farklılığın, filmin yarı iletken özelliklerinin değişmesine neden olabileceği söylenebilir.

ZnO-1 filminde olduğu gibi, ZnO-2 filmin kristal yapısında da (100) ile (101) kristal yönelimlerinin yapı içerisinde baskın olduğu görülmektedir. Fakat çöktürme süresinin azalmasına bağlı olarak, (100) yönelimine ait pik şiddetinde önemli bir azalma görülmektedir. Ayrıca, tüm yönelimler için, 2θ ve d değerlerinin de ZnO-1 filmine oranla ZnO-2 filmi için biraz farklılıklar içerdiği belirlenmiştir. Bu durum için, çöktürme süresinin değişimine bağlı olarak elde edilen filmin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklikler olduğunu, bunun ise filmin kristal yapısında farklılıklara yol açtığı söylenebilir.

Çalışmada elde edilen tüm filmlerde, kristal yapı içerisinde yer alan diğer Miller indisleri genellikle aynı olup, diğer yönelimlere ait piklerin şiddetleri (100), (002) ile

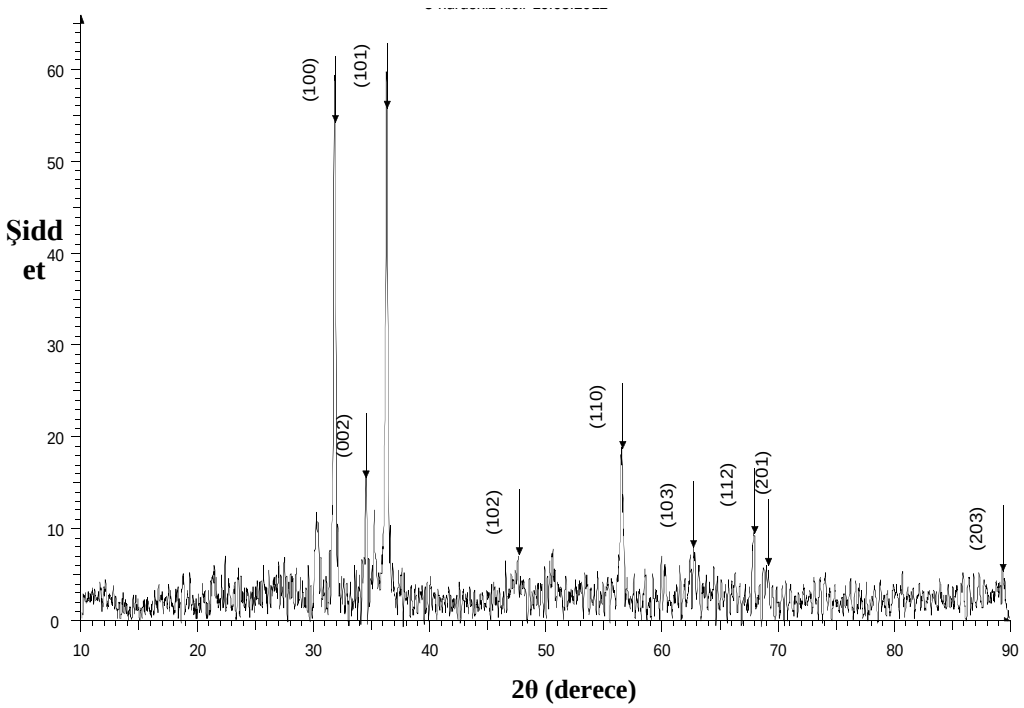
(001) yönelimlere ait piklere oranla çok düşük olduğu için genel olarak şiddeti en yüksek olan bu üç Miller indisi üzerinden filmin kristal yönelimleri tartışılmıştır. ZnO-2 filminde de, diğer miller indislerine ait tüm değerler çizelge 4.2' de görüldüğü gibi JCPDS standartları ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.28. ZnO-2 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα 1.5406Å

Çizelge 4.2. ZnO-2 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi

Elde Edilen Film		**Kristal Yapısı**	**Birim Hücre Parametreleri**				
			a (Å)	**c (Å)**	**alfa**	**beta**	**gama**
ZnO-2		Hekzagonal	3.26480	5.21939	90.000	90.000	120.000
JCPDS (36-1451)			**Deneysel**			**Miller İndeksi (hkl)**	
2θ (derece)	**d (Å)**	**Şiddet (I) %**	**2θ (derece)**	**d' (Å)**	**Şiddet (I) %**		
31.76	2.8179	57	31.62	2.8278	37.4	100	
34.42	2.6049	44	34.07	2.6295	15.2	002	
36.25	2.4786	100	36.09	2.4865	100.0	101	
47.53	1.9128	23	47.39	1.9170	19.6	102	
56.60	1.6269	32	56.36	1.6312	15.3	110	
62.86	1.4784	29	62.72	1.4801	10.7	103	
67.96	1.3799	23	67.79	1.3813	28.2	112	



Şekil 4.29. ZnO-3 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα 1.5406Å

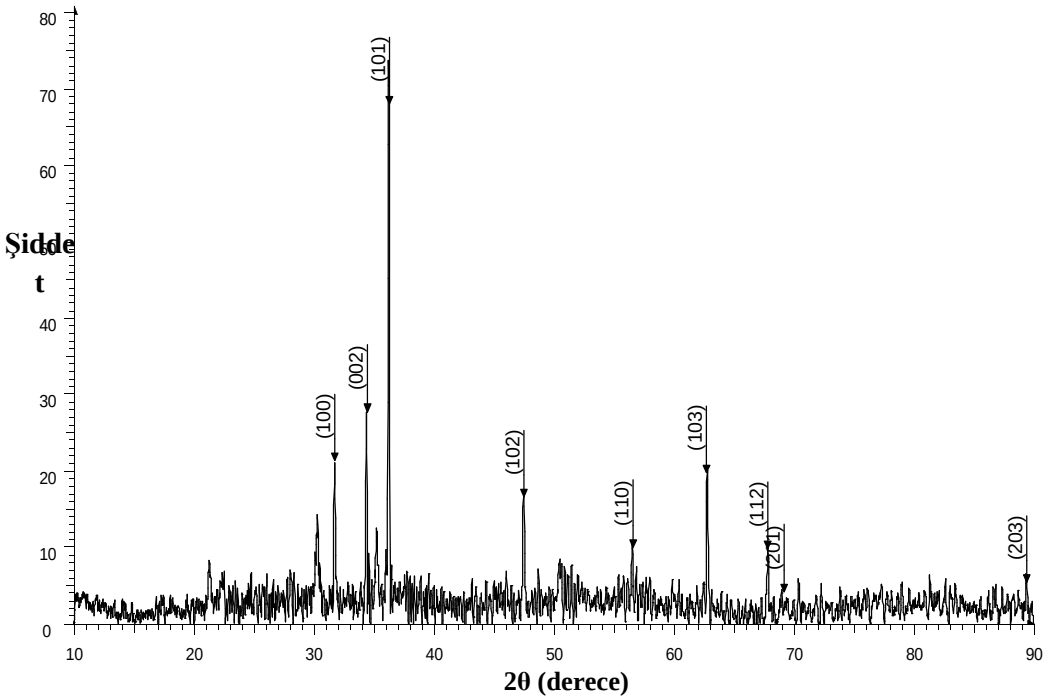
Çizelge 4.3. ZnO-3 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi

Elde Edilen Film		**Kristal Yapısı**	**Birim Hücre Parametreleri**				
			a (Å)	**c (Å)**	**alfa**	**beta**	**gama**
ZnO-3		Hekzagonal	3.25010	5.20710	90.000	90.000	120.000
JCPDS (36-1451)			**Deneysel**			**Miller İndeksi (hkl)**	
2θ (derece)	**d (Å)**	**Şiddet (I) %**	**2θ (derece)**	**d' (Å)**	**Şiddet (I) %**		
31.76	2.8179	57	31.83	2.8095	98.2	100	
34.42	2.6049	44	34.49	2.5987	37.1	002	
36.25	2.4786	100	36.24	2.4769	100.0	101	
47.53	1.9128	23	47.61	1.9085	15.5	102	
56.60	1.6269	32	56.58	1.6255	44.5	110	
62.86	1.4784	29	62.81	1.4782	17.1	103	
67.96	1.3799	23	67.93	1.3788	22.4	112	

JCPDS standartlarına (Kart No: 36-1451) göre hekzagonal (wurtzite) yapıdaki bir ZnO filmi için örgü sabitleri a ile c değerleri, ZnO-3 filmi için elde edilen a ve c örgü sabitleri ile uyum içerisindedir (çizelge 4.3).

Şekil 4.29’ de verilen ZnO-3 filmin XRD spektrumu incelendiğinde, (100), (002), (101) ait piklerin kristal yapı içerisinde baskın olduğu, dolayısıyla (100), (002), (101) yönelim tercihli kristal yapıya sahip ZnO filmler elde edildiği anlaşılmıştır. Ayrıca (100) kristal yönelimine ait pikin, ZnO-2 filmine oranla şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Bununla beraber ZnO-3 filmin kristal yapısında yer alan tüm Miller indislerin, 2θ: difraksiyon açısı ve d: düzlemler arası uzaklık değerlerinin, çizelge 4.3’ de görüldüğü gibi JCPDS standartları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, çöktürme süresinin değişimi ile film içerisinde yer alan kristal yapı yönelimlerinin değiştiği söylenebilir.



Şekil 4.30. ZnO-4 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα 1.5406Å

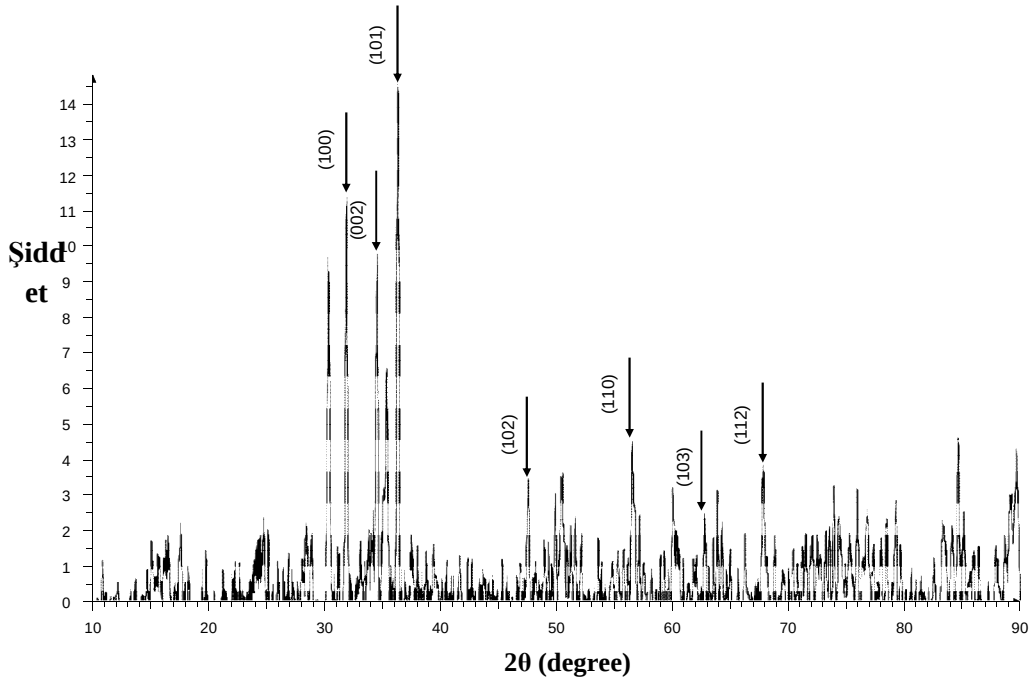
Çizelge 4.4. ZnO-4 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi

Elde Edilen Film	**Kristal Yapısı**	**Birim Hücre Parametreleri**				
		a (Å)	**c (Å)**	**alfa**	**beta**	**gama**
ZnO-4	Hekzagonal	3.25010	5.20710	90.000	90.000	120.000

JCPDS (36-1451)			**Deneysel**			**Miller İndeksi (hkl)**
2θ (derece)	**d (Å)**	**Şiddet (I) %**	**2θ (derece)**	**d' (Å)**	**Şiddet (I) %**	
31.76	2.8179	57	31.77	2.8146	41.3	100
34.42	2.6049	44	34.41	2.6043	54.5	002
36.25	2.4786	100	36.26	2.4754	100.0	101
47.53	1.9128	23	47.53	1.9116	34.2	102
56.60	1.6269	32	56.58	1.6255	37.1	110
62.86	1.4784	29	62.81	1.4783	39.5	103
67.96	1.3799	23	67.93	1.3788	18.7	112

ZnO-4 filmin XRD spektrumu (şekil 4.30) incelendiğinde, (100), (002), (101) ait piklerin kristal yapı içerisinde baskın olduğu, dolayısıyla (100), (002), (101) yönelim tercihli kristal yapıya sahip ZnO filmler elde edildiği anlaşılmıştır. ZnO-4 filminde (100) kristal yönelimine ait pikin, ZnO-3 filmine oranla şiddetinin azaldığı, (002) pikinin ise şuana kadar elde edilen tüm ZnO filmleri içerisinde en fazla şiddette olduğu belirlenmiştir. ZnO-4 filmin kristal yapısında yer alan tüm Miller indislerin, 2θ: difraksiyon açısı ve d: düzlemler arası uzaklık değerlerinin, çizelge 4.4' de görüldüğü gibi JCPDS standartları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Bu film için elde edilen XRD spektrum sonucunda, kristal yapı yönelimlerinin çöktürme süresinin yanında uygulanan potansiyel ile de değiştiği belirlenmiştir.



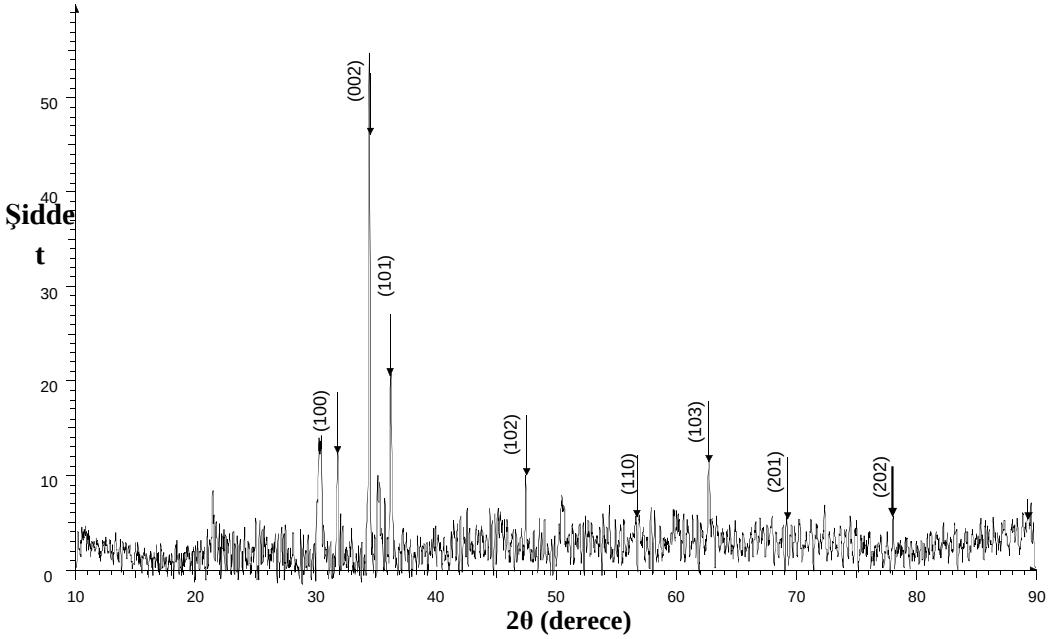
Şekil 4.31. ZnO-5 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα 1.5406Å

Çizelge 4.5. ZnO-5 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi

Elde Edilen Film		**Kristal Yapısı**	**Birim Hücre Parametreleri**				
			a (Å)	**c (Å)**	**alfa**	**beta**	**gama**
ZnO-5		Hekzagonal	3.26480	5.21939	90.000	90.000	120.000
JCPDS (36-1451)			**Deneysel**			**Miller İndeksi (hkl)**	
2θ (derece)	**d (Å)**	**Şiddet (I) %**	**2θ (derece)**	**d' (Å)**	**Şiddet (I) %**		
31.76	2.8179	57	31.61	2.8287	94.9	100	
34.42	2.6049	44	34.21	2.6191	87.1	002	
36.25	2.4786	100	36.04	2.4903	100.0	101	
47.53	1.9128	23	47.31	1.9198	29.3	102	
56.60	1.6269	32	56.43	1.6294	36.1	110	
62.86	1.4784	29	63.80	1.4576	31.5	103	
67.96	1.3799	23	67.64	1.3840	32.4	112	

ZnO-5 filmi için elde edilen örgü parametrelerinin de (a ile c sabitleri), ZnO-2 filmi ile benzer şekilde, JCPDS standart değerlerinden büyük oranda saptığı görülmektedir (çizelge 4.5). Örgü parametrelerinin; malzemenin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Örgü yapısındaki bir farklılık, filmin kristal yapısını etkilemekte buna bağlı olarak da, yarı iletken özelliklerinin değişmesine neden olabilmektedir.

Şekil 4.31’ de verilen ZnO-5 filmin XRD spektrumu incelendiğinde, (100), (002), (101) ait piklerin kristal yapı içerisinde baskın olduğu, dolayısıyla (100), (002), (101) yönelim tercihli kristal yapıya sahip ZnO filmler elde edildiği anlaşılmıştır. Ayrıca (100) ve (002) kristal yönelimlerine ait piklerin, ZnO-4 filmine oranla şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir. ZnO-5 filmin kristal yapısında yer alan tüm Miller indislerin, 2θ: difraksiyon açısı ve d: düzlemler arası uzaklık değerlerinin, çizelge 4.5’ de görüldüğü gibi JCPDS standartları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.32. ZnO-6 filmin X-ışını kırınım (XRD) analizi. Radyasyon Kaynağı: Cu-Kα 1.5406Å

Çizelge 4.6. ZnO-6 filmin XRD analizinin değerlendirilmesi

Elde Edilen Film	**Kristal Yapısı**	**Birim Hücre Parametreleri**				
		a (Å)	**c (Å)**	**alfa**	**beta**	**gama**
ZnO-6	Hekzagonal	3.25010	5.20710	90.000	90.000	120.000

JCPDS (36-1451)			**Deneysel**			**Miller İndeksi (hkl)**
2θ (derece)	**d (Å)**	**Şiddet (I) %**	**2θ (derece)**	**d' (Å)**	**Şiddet (I) %**	
31.76	2.8179	57	31.79	2.8123	33.1	100
34.42	2.6049	44	34.49	2.5981	100.0	002
36.25	2.4786	100	36.23	2.4772	54.3	101
47.53	1.9128	23	47.50	1.9127	26.2	102
56.60	1.6269	32	56.65	1.6234	14.4	110
62.86	1.4784	29	62.76	1.4792	30.8	103
69.09	1.3601	11	69.26	1.3556	14.2	201
77.02	1.2393	-	78.16	1.2219	14.5	202

Şekil 4.32’ de verilen ZnO-6 filmin XRD spektrumu incelendiğinde, (100), (002), (101) ait piklerin kristal yapı içerisinde baskın olduğu, dolayısıyla (100), (002), (101) yönelim tercihli kristal yapıya sahip ZnO filmler elde edildiği anlaşılmıştır. Ayrıca ZnO-6 filminde (002) kristal yönelimine ait pikin maksimum şiddet verdiği ve diğer filmlerin aksine ana pikin (002) kırınım piki olduğu belirlenmiştir.

ZnO-6 filmin kristal yapısında yer alan tüm Miller indislerin, 2θ: difraksiyon açısı ve d: düzlemler arası uzaklık değerlerinin, çizelge 4.6’ de görüldüğü gibi JCPDS standartları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Elde edilen tüm filmlerin XRD spektrumları incelendiğinde, hekzagonal (wurtzite) yapıda oldukları belirlenmiştir. Genel olarak kristal yapılarının tercihli yönelimlerinin (101), (002) ve (100) olduğu, ancak -1,1 V sabit potansiyelde çöktürülmüş ZnO filmlerin daha çok (101) ile (100) yönelimli, -0,9 V sabit potansiyelde çöktürülmüş filmlerin ise (101) ile (002) yönelimli kristal yapıları oluşturduğu belirlenmiştir. (ZnO-1 filmin (100), (101); ZnO-2 filmin (101); ZnO-3 filmin (101), (100); ZnO-4 filmin (101); ZnO-5 filmin (100), (101),(002), ZnO-6 filmin (002) tercihli yönelimde kristal yapıları)

Literatürde, örgü parametreleri a ile c değerleri ve 2θ ile d değerlerinde, bir miktar sapmanın olabileceği, fakat bu sapmaların çok küçük olması durumunda önemsenmemesi gerektiği belirtilmiştir. Çünkü sentez koşulları, safsızlık, filmin homojen olup olmaması gibi etkenler bu değerlerin sapmasına sebep olabilmektedir. Bu nedenle ZnO-2 ve ZnO-5 filmleri dışında elde edilen filmler dışındaki diğer filmler için JCPDS standartlarından çok küçük oranlarda sapmalarla karşılaşılmış ve bu nedenle bu sapma miktarları değerlendirmede dikkate alınmamıştır. Fakat ZnO-2 ve ZnO-5 filmi için gerek örgü parametreleri gerekse 2θ ve d değerlerinde diğer filmler için elde edilen değerlere oranla çok daha fazla miktarda kaymalar meydana gelmiştir.

Elde edilen tüm filmlerde (100), (101), (002) pikleri şiddetli ve keskindir. Fakat diğer kırınım piklerinin şiddetleri zayıflamakta ve pikler daha yayvanlaşmaktadır. Ayrıca, ZnO-1 filmi ile ZnO-2 filmi dışında zemin şiddeti

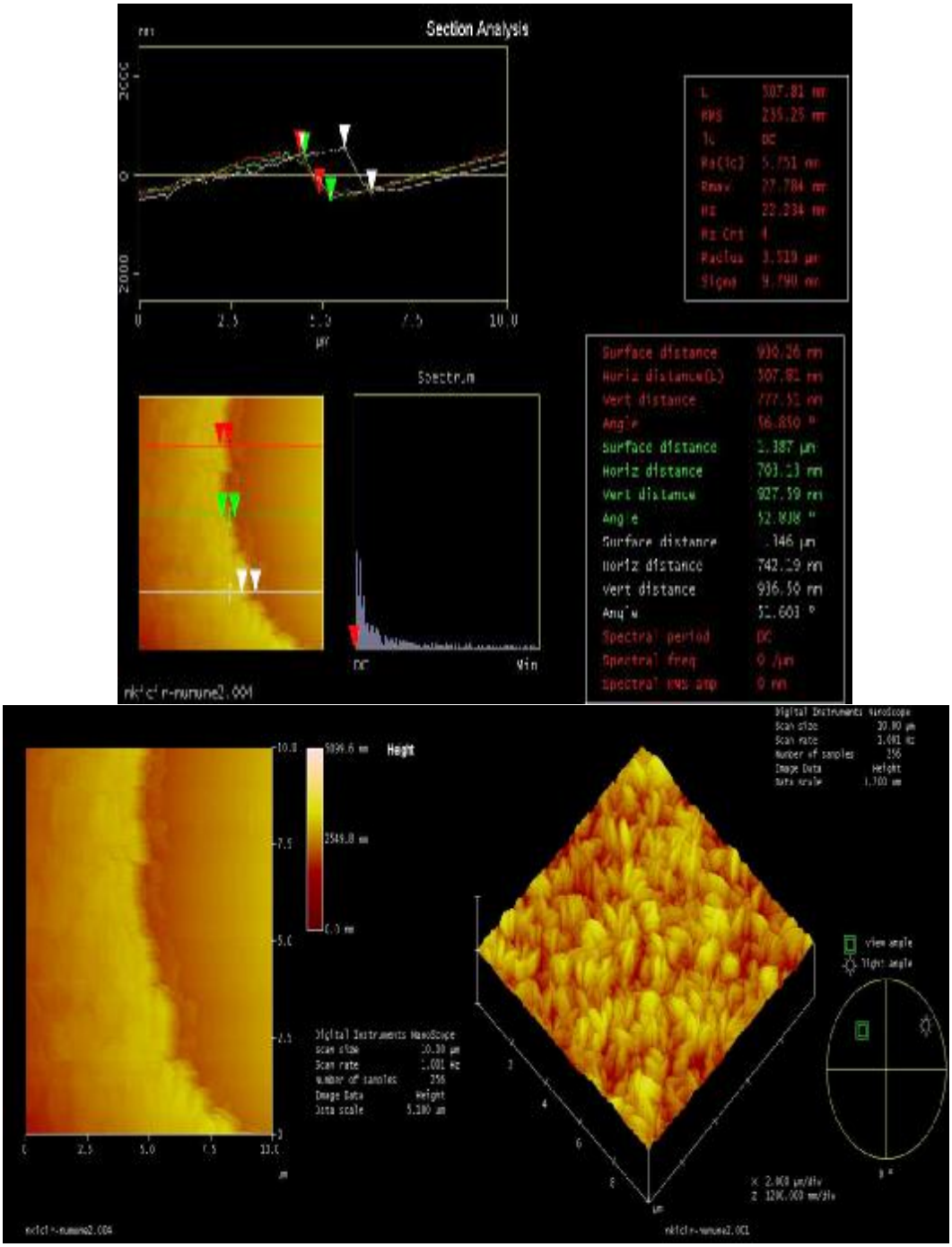
yüksek ve yarı-pik genişlikleri de geniştir. Bu durumun, elde edilen filmlerin polikristalin yapıda olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Çizelge 4.7. Elde edilen ZnO filmlerin kristal boyutlarının karşılaştırılması

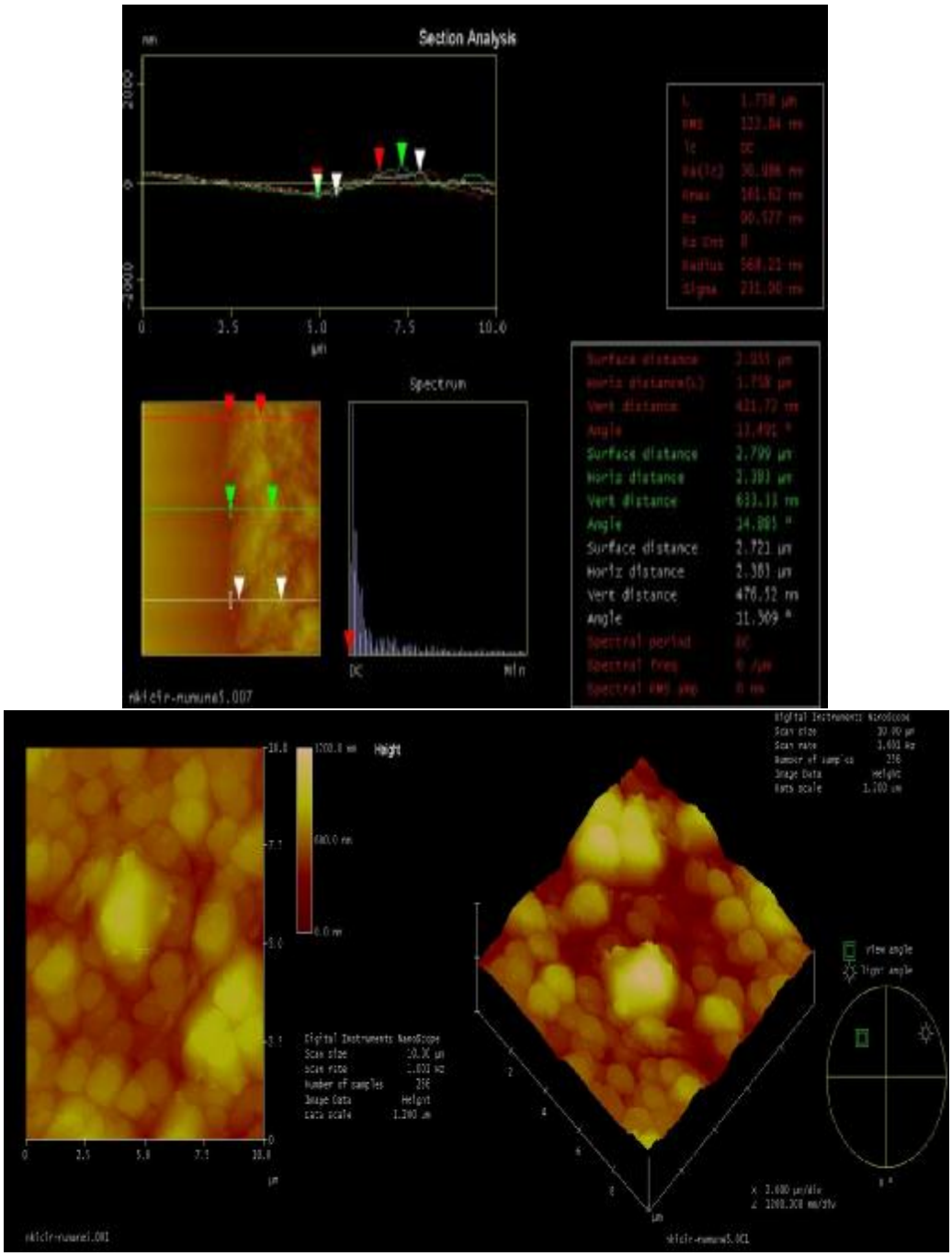
Elde Edilen Film	**Kristal Boyutu**
ZnO-1	108.450 nm
ZnO-2	89.491 nm
ZnO-3	46.067 nm
ZnO-4	61.384 nm
ZnO-5	57.580 nm
ZnO-6	39.120 nm

XRD analizi yardımıyla elde edilen tüm ZnO filmlerin kristal boyutları da belirlenmiş olup, çizelge 4.7’ de verilmiştir. Genel olarak, hesaplanan değerler SEM analiz sonuçları ile paralellik göstermekle beraber, çöktürme süresinin azalması ve uygulanan potansiyel değerinin daha pozitif olması durumunda, daha küçük boyutta kristaller elde edilmektedir. Bu sonuç, elektrokimyasal basamağın hızına bağlı olarak ardından gelen kimyasal çökelme aşamasındaki kinetik parametrelere bağlı açıklanabilir.

4.2.3. Film Kalınlığının Belirlenmesi



Şekil 4.33. ZnO-2 filmin AFM analizi



Şekil 4.34. ZnO-5 filmin AFM analizi

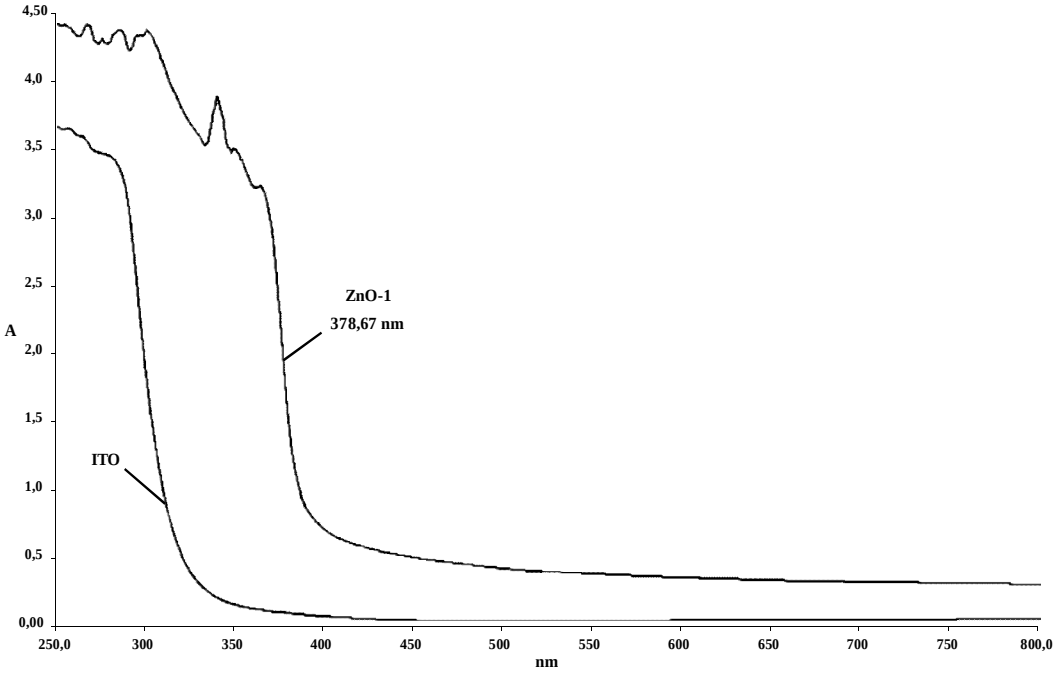
ITO üzerinde farklı potansiyellerde ve çöktürme sürelerinde elde edilen ZnO filmlerin kalınlıkları AFM analizi ile belirlenmiştir. Çalışma süresince elde edilen bütün ZnO filmleri için bu analiz yapılmamıştır. İleriki kısımlarda detaylı olarak bahsedilecek olan fotokatalitik etkinlik çalışmalarında kullanılan, etkinliği yüksek olduğu belirlenen oksit filmlerinin (ZnO-2 ve ZnO-5 filmleri) kalınlıkları belirlenmiştir. Böylece hem çöktürmede uygulanan potansiyel değerinin film kalınlığına etkisi araştırılmış hem de film kalınlığının katalitik etkinlik üzerine etkisi olup olmadığı tartışılmaya çalışılmıştır.

AFM analizi yüzeyin üç farklı bölgesinden gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak, elde edilen ZnO filmler için ortalama bir film kalınlığı belirlenmiştir. ZnO-2 filmi için film kalınlığı 880,53 nm olarak belirlenirken, ZnO-5 filmi için film kalınlığı 510,52 nm olarak belirlenmiştir. Buradan, -0,9 V potansiyelde elde edilen filmlerin -1,1 V potansiyel uygulanarak elde edilen ZnO filmlerine oranla daha ince olduğu açıkça görülmüştür. -0,9 V' da daha uzun süre geçen yükü denetleyerek -1,1 V' daki ile aynı kalınlıkta film elde etmek kolay değildir. Çünkü geçen yük doğrudan çökelen ZnO ile ilişkili olmayıp $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$ dönüşümü ile ilgilidir. Bu nedenle çok sayıda deneme yapılması gereklidir. Tez çalışması kapsamında, bu nedenle kalınlıkların eşitlenmesi yoluna gidilmemiştir. Daha çok, kristal yapının denetimi, fotokatalitik etkinlik ve UV dayanımı üzerinde durulmuştur.

Ayrıca, her iki film için de yüksek yüzey pürüzlülüğü ve film içerisinde tanecik boyutu farklı kristallerin varlığı SEM görüntülerinde belirtildiği gibi, AFM sonuçlarında daha net bir şekilde görülmektedir. Elde edilen filmlerin hekzagonal polikristalin yapıda olduğunu, şekil 4.33 ve şekil 4.34' te görüldüğü gibi yapılan AFM analizi de desteklemektedir.

4.3. Filmlerin Optik ve Foto Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

4.3.1. Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi



Şekil 4.35. ZnO-1 filmin saf su içerisinde elde edilen UV- görünür spektrumu

Yarı iletkenlerin optik spektrumları onların elektronik özellikleri hakkında detaylı bilgi verir. Bir yarı iletkenin absorpladığı fotonun dalga boyu ile yarı iletkenin yasak enerji aralığı arasında (E_g) ilişki kurulabilir. Bant aralığı, bir yarı iletkenin katalitik etkinlik davranışını belirlemede önemli bir rol üstlenir. Yarı iletkenlerin bant aralıkları (E_g) UV-görünür spektrofotometri analizi ile belirlenebilmektedir. Bu nedenle, elde edilen tüm ZnO filmlerin UV analizi yapılmıştır. Analiz sonunda elde edilen dalga boyu-absorbans grafiğinden yola çıkarak yarı iletkenlerin bant aralıkları, aşağıda ışığın dalga boyu ile yarıiletkenin yasak enerji aralığı arasındaki ilişkiyi veren "Planck Yasası" ile hesaplanmıştır.

$$E = hc/\lambda = h\upsilon \qquad (4.16)$$

Burada,

h = plank sabiti ($6,62x10^{-34}$ J.s)

υ = fotonun frekansı

E_g: yasak enerji aralığı

c = ışık hızı ($3x10^8$ m/s)

λ = ışığın dalga boyudur.

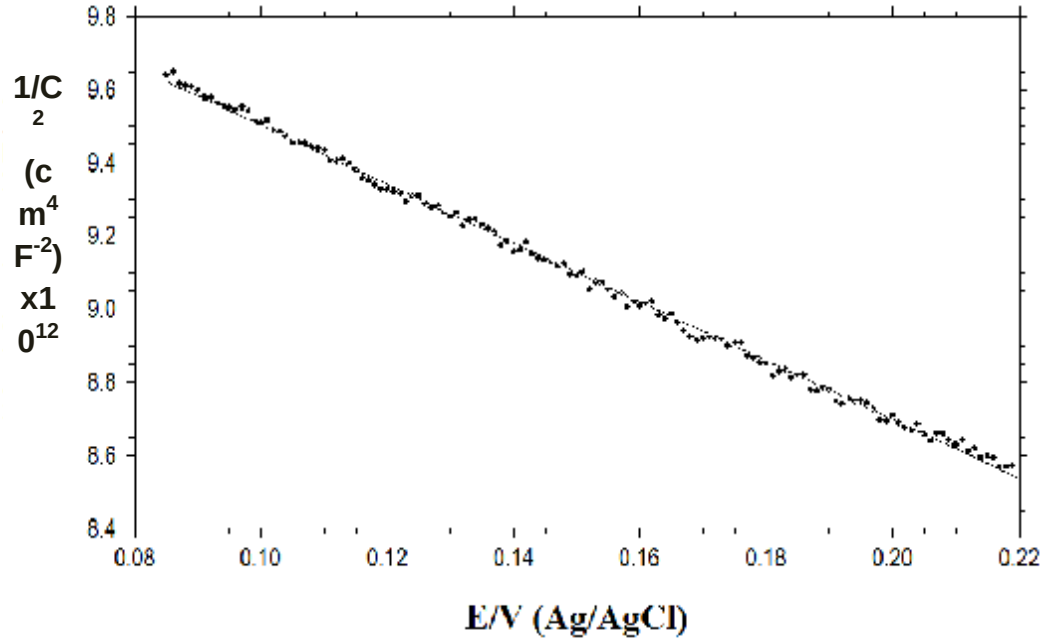
ITO elektrot yüzeyinde çöktürülen ZnO filmin UV-görünür spektrumu şekil 4.35' de verilmiştir. Spektrumdaki absorpsiyonun ZnO filminden mi yoksa ITO' dan mı kaynaklandığını anlamak için aynı zamanda ITO' nun da UV-görünür spektrumu alınmış ve ZnO-1 filmi ile birlikte gösterilmiştir. Elde edilen diğer ZnO filmlerin de UV-görünür spektrumları ZnO-1 ile benzer olup, burada sadece ZnO-1 filmin spektrumuna yer verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ZnO-1 filmin absorpsiyonunda 378,67 nm' den itibaren belirgin bir artış meydana gelmiştir.

Elde edilen tüm ZnO filmler, 400 nm 'den daha kısa dalga boyunda bariz soğurma sergilerken, görünür ışığın hiçbir dalga boyunda soğurma yapmadıkları açıkça görülebilir. ZnO filmlerin bant aralıkları yukarıda verilen (4.16) denklemi yardımıyla hesaplanarak, soğurma yaptıkları dalga boyu ile birlikte çizelge 4.8' de gösterilmiştir. Yarı iletken filmlerin bant aralıklarının (E_g) 3,28 eV - 3,31 eV arasında olduğu, soğurma yapılan dalga boyu değerinin çöktürme süresi ve potansiyelden bağımsız olduğu belirlenmiştir.

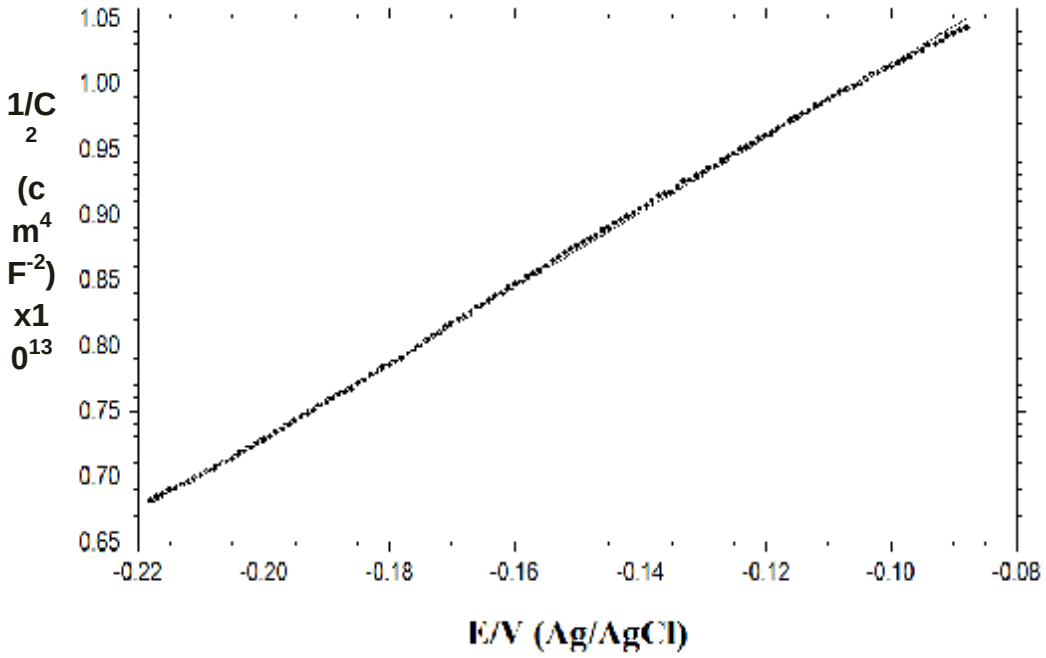
Çizelge 4.8. Yarı iletken ZnO filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g)

	ZnO-1	**ZnO-2**	**ZnO-3**	**ZnO-4**	**ZnO-5**	**ZnO-6**
A (nm)	378,67	378,67	373,15	378,85	378,07	375,52
Eg (eV)	3,28	3,28	3,33	3,28	3,28	3,31

4.3.2. Yarı İletken Tipinin ve Flatband Potansiyelinin Belirlenmesi



Şekil 4.36. ITO elektrotun EMIM TFSI içerisinde alınan Mott-Schottky eğrisi



Şekil 4.37. ZnO-1 filmin EMIM TFSI içerisinde alınan Mott-Schottky eğrisi

Mott-Schottky analizi yarıiletken/çözelti ara yüzeyinin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Mott-Schotky analizi ile yarı iletkenlerin tipi (n- ya da p-tipi) ve flatband potansiyelleri (E_{fb}) belirlenebilmektedir. Mott-Schottky analizinde, uygulanan potansiyele karşı kapasitansın karesinin tersi (C_{SC}^{-2}) grafiğe geçirilir ve bir doğru elde edilir. Bu doğru, $1/(C_{SC})^2$' ye karşı flatbant potansiyelini (E_{fb}) belirlemek için ekstrapole edilir. Elde edilen tüm ZnO filmler ve ITO için bu analiz, EMIM TFSI iyonik sıvısı içerisinde, açık devre potansiyelinden itibaren ± 200 mV potansiyel aralığında, 7mV genlik, 1000 Hz frekans ve 0,001 V/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

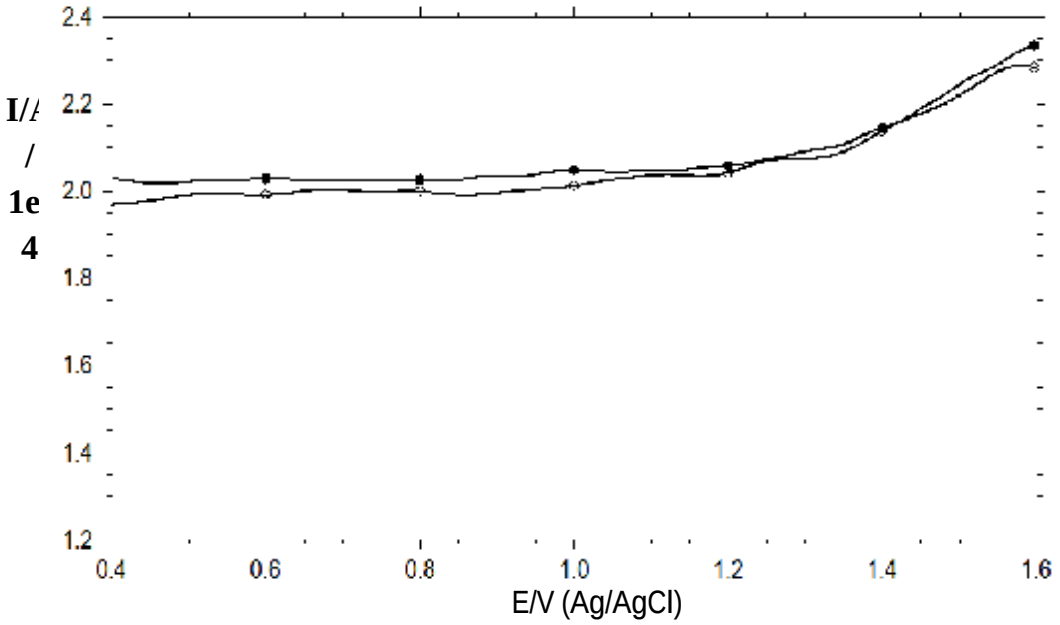
ITO' nun Mott-Schottky eğrisi şekil 4.36' da verilmiştir. Eğriyi incelediğimizde eğimin negatif oluşu ITO' nun p-tipi karakterde bir yarı iletken olduğunu gösterir. Analiz sonucu ZnO-1 filmi için şekil 4.37' de görüldüğü gibi pozitif eğimli bir eğri elde edilmiştir. Eğimin pozitif oluşu elde edilen ZnO-1 filmin n-tipi bir yarı iletken olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuç literatürle uyum içerisinde olmakla beraber, literatürde ZnO yarı iletkenlerin genellikle n-tipi karakterde olduğu, p-tipi ZnO elde etmek için özel dopingleme yöntemlerin kullanılması gerektiği belirtilmektedir. Hazırlanan tüm ZnO filmlerin Mott-Schottky analizi yapılmış olup, ZnO filmler için elde edilen sonuçlar benzer olduğundan, burada sadece ZnO-1 filmin Mott-Schottky eğrisi verilmiştir. ITO ve ZnO filmler için Mott-Schottky eğrisi yardımıyla hesaplanan değerler çizelge 4.9' da yer almaktadır.

Çizelge 4.9 incelendiğinde ZnO filmlerin negatif E_{fb}' ye, ITO'nun ise p-tipi karakterde olmasından dolayı pozitif E_{fb}' ye sahip olduğu görülmektedir. Yarı iletkenin polarize edilmesi durumunda, valans ve iletim bantlarının hangi ölçüde büküleceği, mevcut potansiyel ile E_{fb} değerlerinin arasındaki farka bağlıdır. Bant bükülmesi ise yük transferi açısından önemlidir. Bir bant ne kadar bükülmüş ise o derece çok daha iyi bir yük transferi sağlar. Bu bilgiler ışığında, ZnO-1, ZnO-3 ve ZnO-6 filmlerin benzer E_{fb}' ye sahip oldukları, ZnO-4 filmin ise en düşük E_{fb}' ye sahip olduğu belirlenmiştir. ZnO-2 ve ZnO-5 filmin E_{fb} değeri daha negatif olmakla beraber, bu iki filmin elde edilen diğer ZnO filmlere oranla daha iyi yük transferi sağlayacağı söylenebilir.

Çizelge 4.9. ZnO filmlerin Mott-Schottky analizlerinin değerlendirilmesi

Film	Eğim ($x10^{+12}$)	E_{fb}	R^2
ITO	-8.055	1.280	0.99896
ZnO-1	28.54	-0.456	0.99974
ZnO-2	5.140	-0.701	0.99931
ZnO-3	18.28	-0.423	0.99968
ZnO-4	39.03	-0.220	0.99955
ZnO-5	2.986	-0.924	0.99942
ZnO-6	8.718	-0.445	0.99969

4.4. Fotokatalitik Etkinlik Çalışmaları

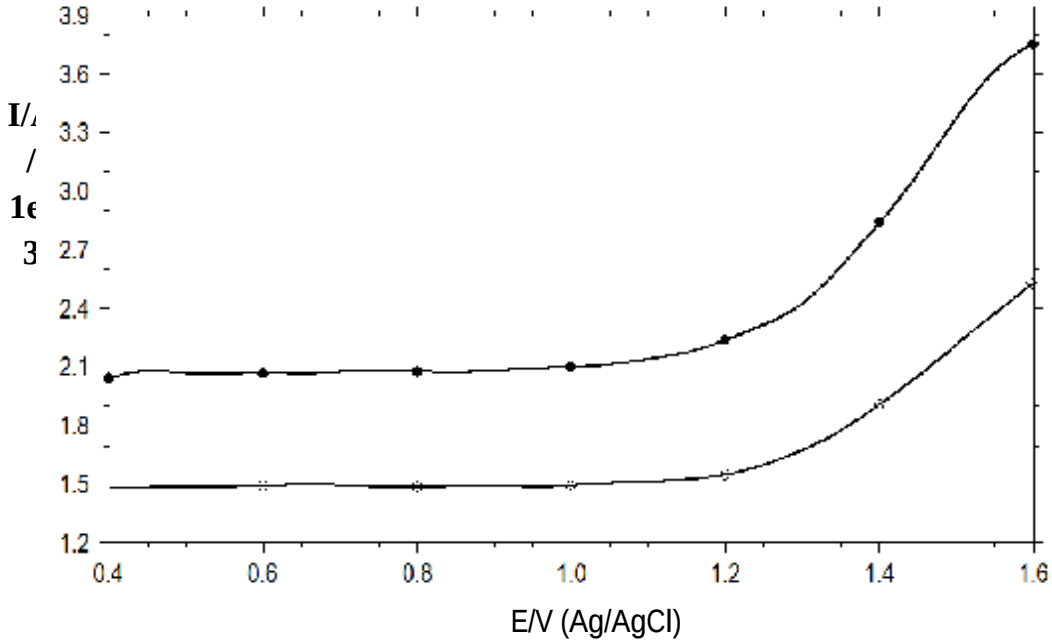


Şekil 4.38. ITO elektrotun 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)

Literatürde p-tipi ZnO ile yapılan çalışmalarda daha çok suyun ayrıştırılmasında hidrojen çıkışına karşı katalitik etkinliklerinin çalışıldığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, elde edilen n-tipi ZnO filmlerin, suyun ayrıştırılmasında foto anot olarak kullanıldıklarında katalitik etkinlikleri ve foto-korozyon davranışları incelenmiştir. Ayrıca, bu sayede çöktürme parametrelerinin katalitik etkinlik üzerinde nasıl bir rol oynadığı da belirlenmeye çalışılmıştır.

Elde edilen tüm ZnO filmlerin oksijene karşı katalitik etkinlikleri 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde (pH: 9,16) karanlık ve aydınlık altında (2700K, 25W özellikte görünür ışık kaynağı) dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir.

Çalışma sırasında ZnO filmleri ITO elektrot üzerinde elde edildiği için, ITO elektrotun katalitik etkinliğe etkisi olup olmadığının belirlenmesi için, ITO elektrotun da 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde karanlık ve aydınlık altında CV' si alınmıştır (şekil 4.38). Şekil 4.38 incelendiğinde, karanlık ve aydınlık altında elde edilen akım değerleri arasında bir fark olmadığı açıkça ortaya konmaktadır.



Şekil 4.39. ZnO-1 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)

Şekil 4.39' da verilen ZnO-1 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde dönüşümlü voltamogramı incelendiğinde, aydınlık ve karanlık altında elde edilen akım değerleri arasında önemli bir fark olduğu açıkça görülmektedir. Karanlık altında elde edilen akım değeri $2{,}5x10^{-3}$ A iken, aydınlık altında elde edilen akım değerinin $3{,}8x10^{-3}$ A değerine arttığı belirlenmiştir. Tüm ZnO filmler için, aydınlatma altında elde edilen akım değerleri karanlık altında elde edilen akım değerlerine göre daha yüksek çıkmıştır. Diğer ZnO filmler için elde edilen akım değerleri ile aydınlık ve karanlık altında alınan dönüşümlü voltametri sonuçları aşağıda çizelge 4.10' da ve şekil 4.40 - şekil 4.44 arasında verilmiştir.

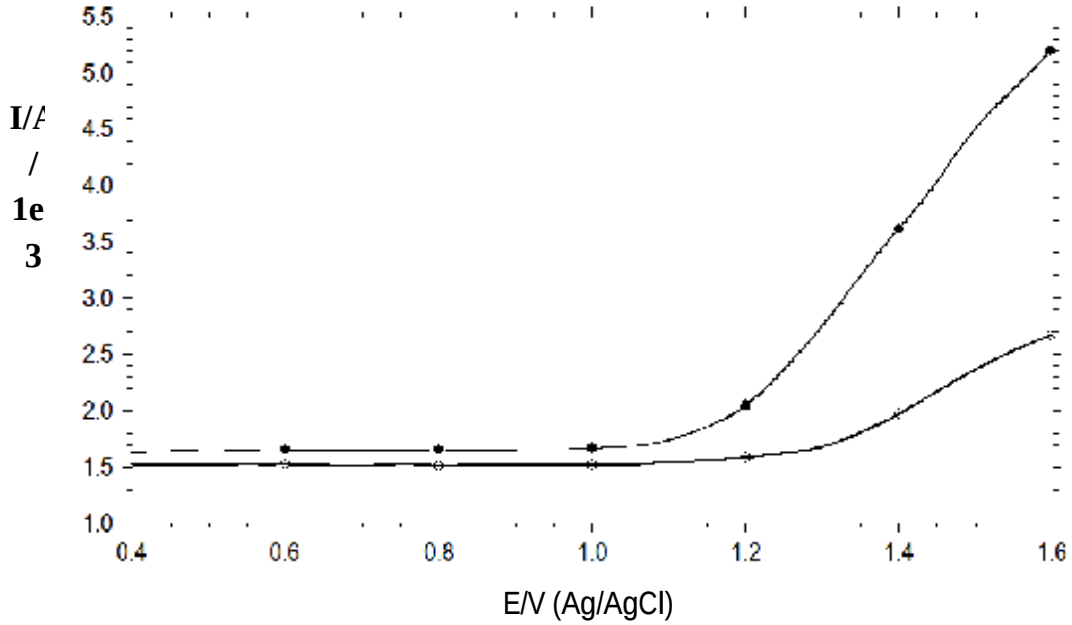
Çizelge 4.10. ZnO Filmlerin Fotokatalitik Etkinlik Değerleri

Kullanılan ZnO Filmi	Karanlıkta Elde Edilen Akım Değerleri	Aydınlatma Altında Elde Edilen Akım Değerleri	Δi (A)
ZnO-1 Filmi	$2,5x10^{-3}$ A	$3,8x10^{-3}$ A	$1,3x10^{-3}$ A
ZnO-2 Filmi	$2,7x10^{-3}$ A	$5,2x10^{-3}$ A	$2,5x10^{-3}$ A
ZnO-3 Filmi	$2,7x10^{-3}$ A	$3,5x10^{-3}$ A	$0,8x10^{-3}$ A
ZnO-4 Filmi	$2,0x10^{-3}$ A	$3,2x10^{-3}$ A	$1,2x10^{-3}$ A
ZnO-5 Filmi	$5,0x10^{-3}$ A	$9,4x10^{-3}$ A	$4,4x10^{-3}$ A
ZnO-6 Filmi	$2,6x10^{-3}$ A	$3,7x10^{-3}$ A	$1,1x10^{-3}$ A

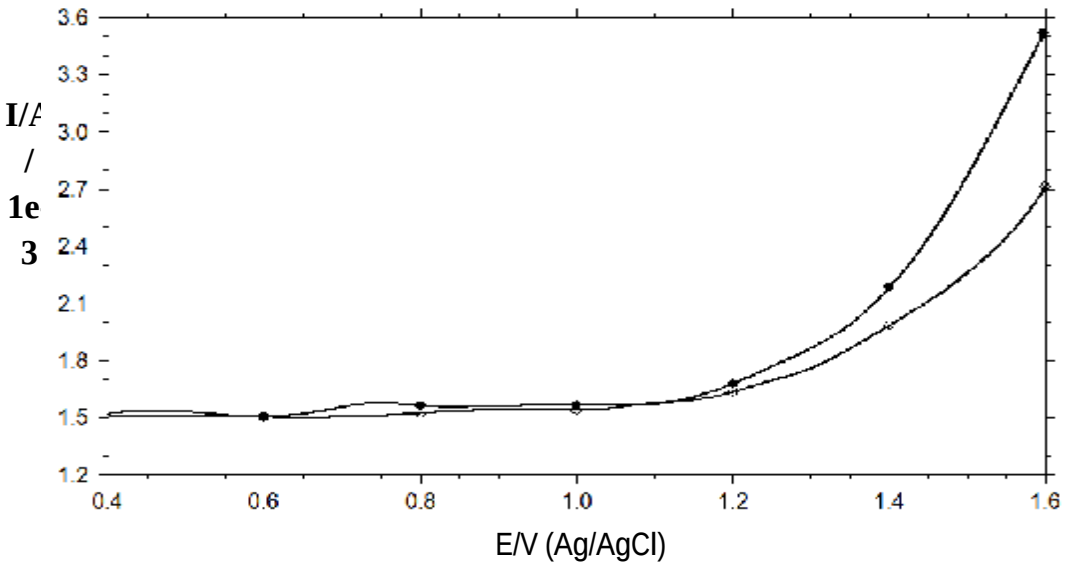
Çizelge 4.10 incelendiğinde elde edilen tüm ZnO filmlerin fotokatalitik etkinlik sergiledikleri ve suyun ayrıştırılmasında oksijene karşı verimli birer foto anot malzeme olarak kullanılabilecekleri sonucuna ulaşılabilir.

Geliştirilen bu ZnO filmler arasından özellikle ZnO-2 filmi ile ZnO-5 filmin fotokatalitik etkinliği değerleri en yüksek bulunmuştur. ZnO-2 ve ZnO-5 filmlerin elde edildiği çöktürme parametreleri, ZnO filmlerin morfolojilerinde yarattığı farklılık (tanecik büyüklüğü, film kalınlığı, kristal yapısı, vb...) sayesinde onları fotokatalitik etkinlik için en uygun hale getirmiştir. Böylece foto-korozyon sürecinin katalitik etkinlik üzerine etkisini belirlemek amacıyla foto-korozyon çalışmaları, fotokatalitik etkinliği en iyi bulunmuş bu iki oksit filmi için gerçekleştirilmiştir.

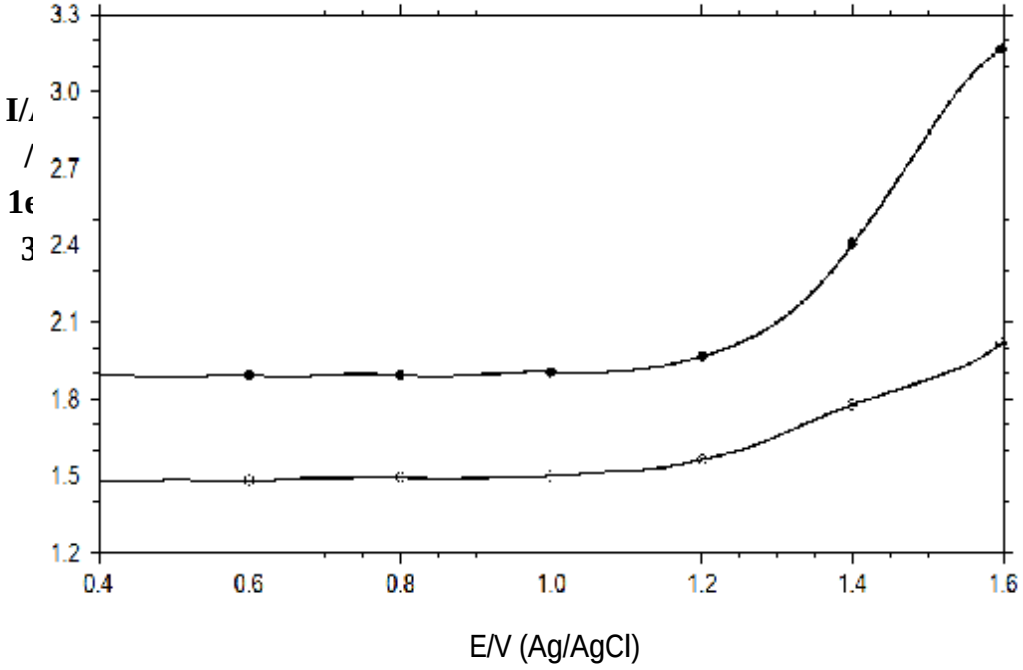
Ayrıca bu iki film içerisinden ZnO-5 filmin daha iyi katalitik etkinlik sergilediği söylenebilir. ZnO-5 filminin daha küçük partikül büyüklüğü, daha pürüzsüz ve film kalınlığının daha ince oluşu buna neden olarak gösterilebilir.



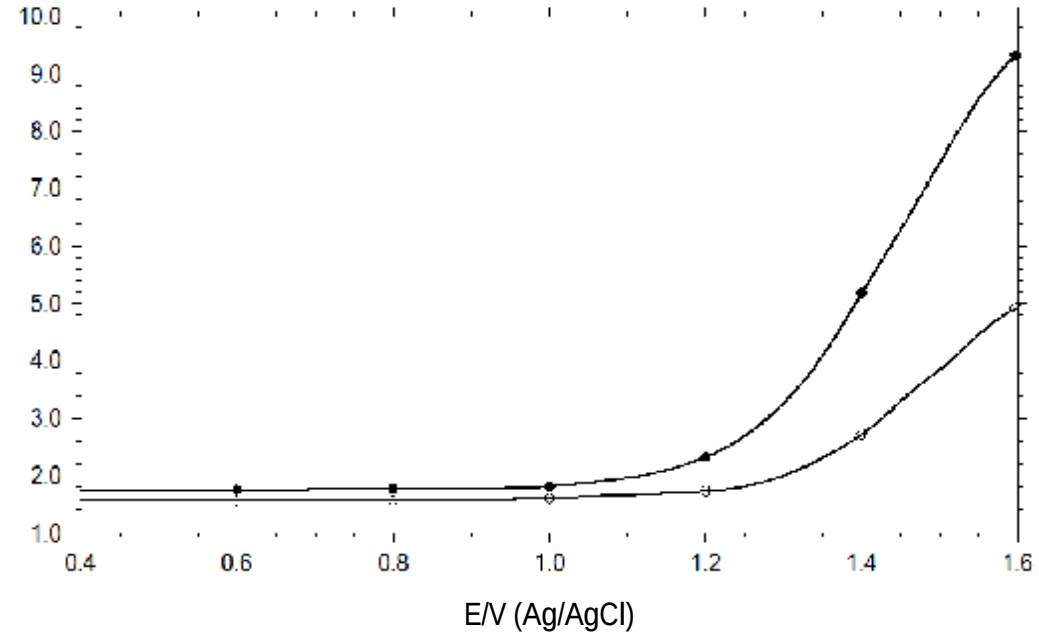
Şekil 4.40. ZnO-2 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)



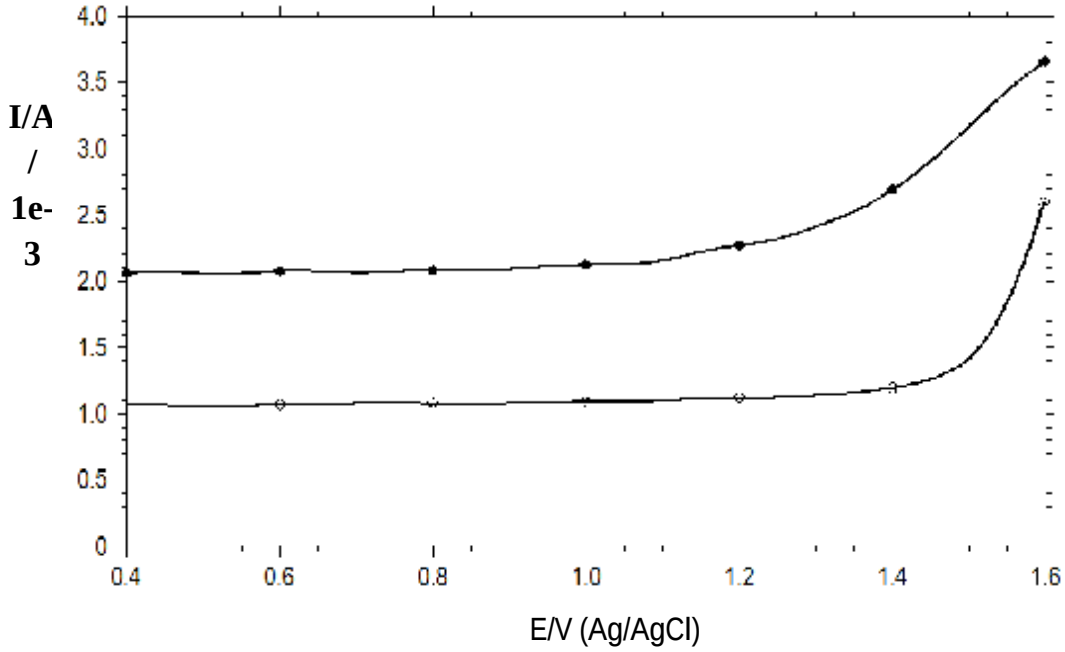
Şekil 4.41. ZnO-3 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)



Şekil 4.42. ZnO-4 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)



Şekil 4.43. ZnO-5 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)



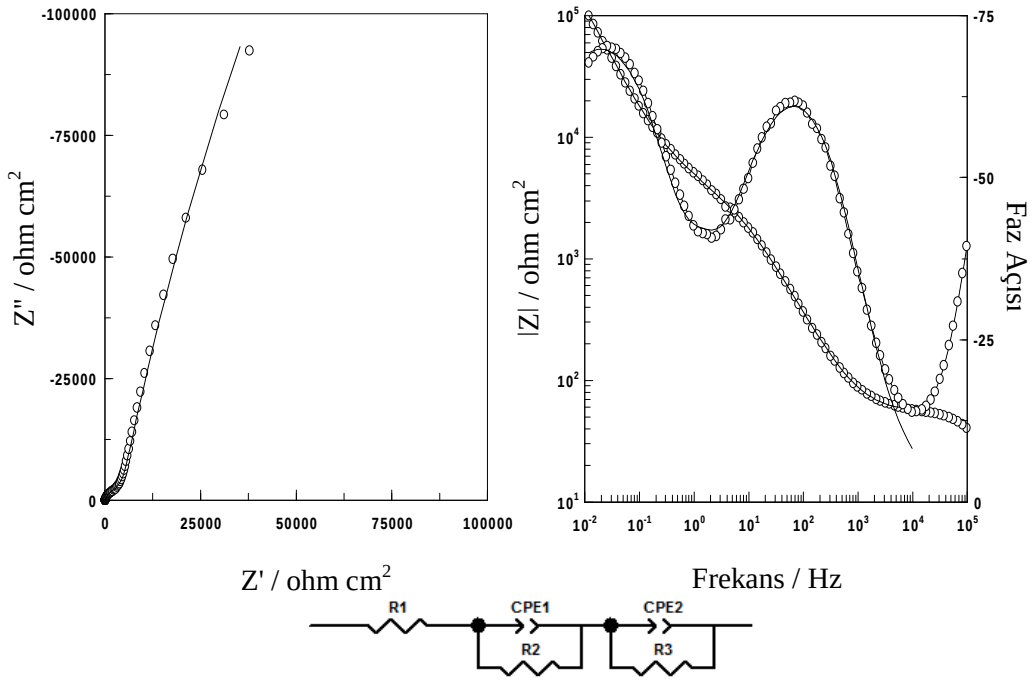
Şekil 4.44. ZnO-6 filmin 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile karanlık ve aydınlık altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)

4.5. Foto-korozyon Çalışmaları

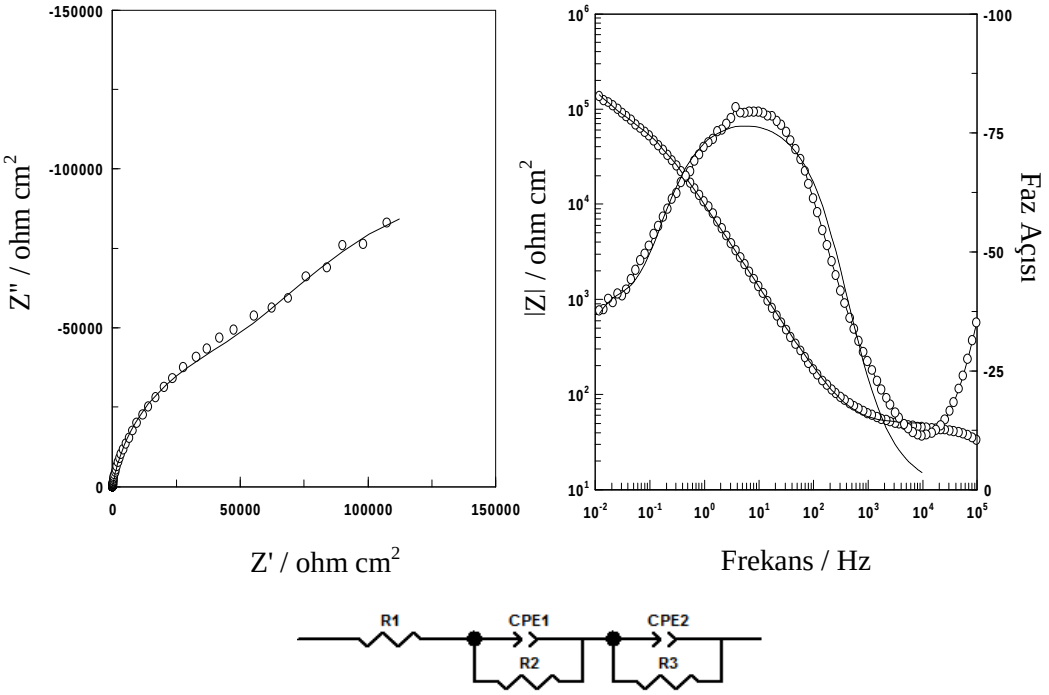
Yarı iletken metal oksitler içerisinde ZnO, yaklaşık 3,3 eV' luk geniş bant aralığı ile suyun ayrıştırılmasına en uygun fotoaktif malzemelerden biri olsa bile, foto anot olarak kullanıldığında foto-korozyona uğradığı bilinmektedir. Bu nedenle bu çalışmada, elde edilen ZnO filmler arasında fotokatalitik etkinliği en yüksek ZnO-2 ile ZnO-5 filmlerin foto-korozyon süreçlerinin katalitik etkinlikleri üzerinde nasıl bir rol oynadığı foto-korozyon çalışmaları ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Bunun için, ZnO-2 ve ZnO-5 filmleri UV altında (254 nm dalga boyundaki UV ışığıyla) ve karanlıkta 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde 6 gün süreyle bekletilmiş ve 0. gün ile 6. gün sonunda EIS ölçümleri alınmıştır. EIS sonuçları yapılan fit sonuçları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

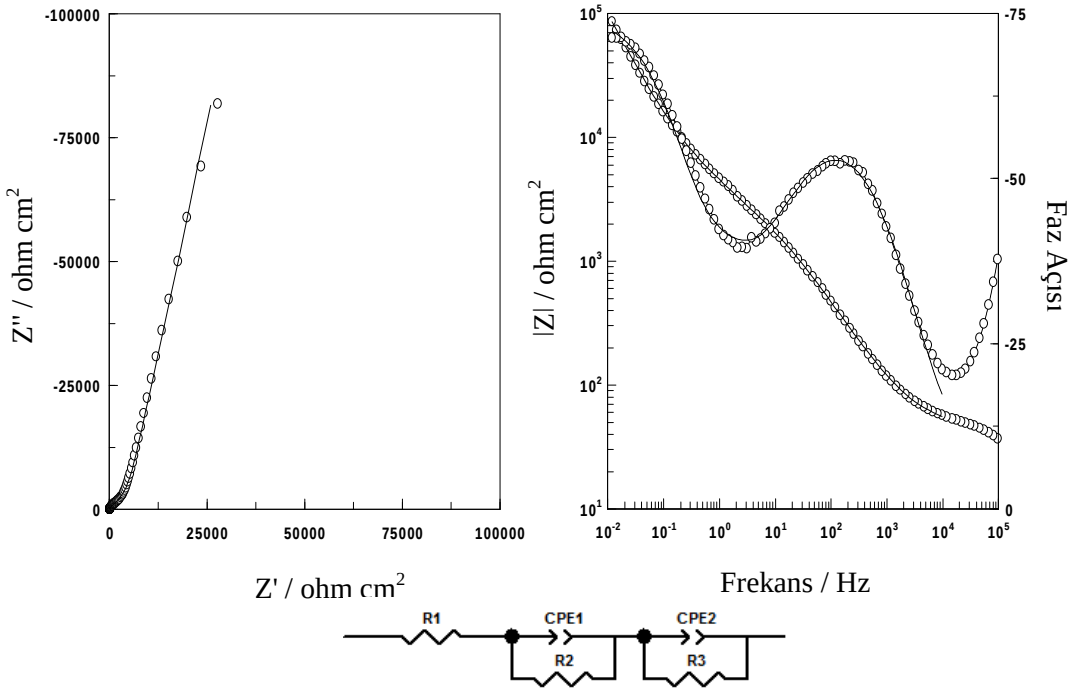
4.5.1. EIS Tekniği ile UV-Altında ve Karanlıkta Yapılan Zamana Dayalı Ölçümler



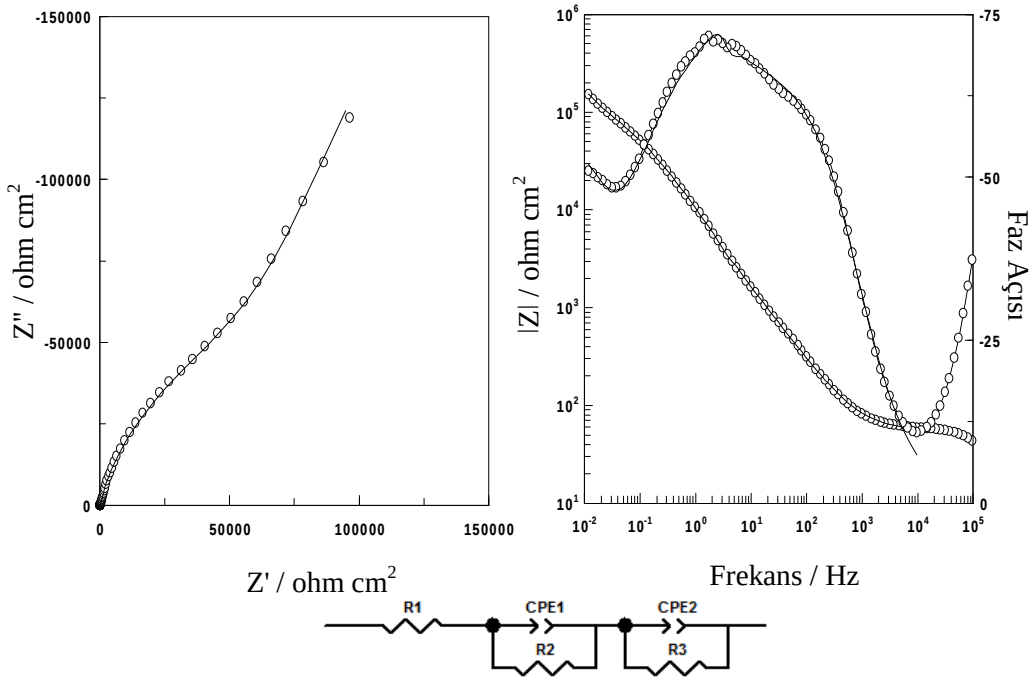
Şekil 4.45. UV altında bekletilen ZnO-2 filmin 0 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)



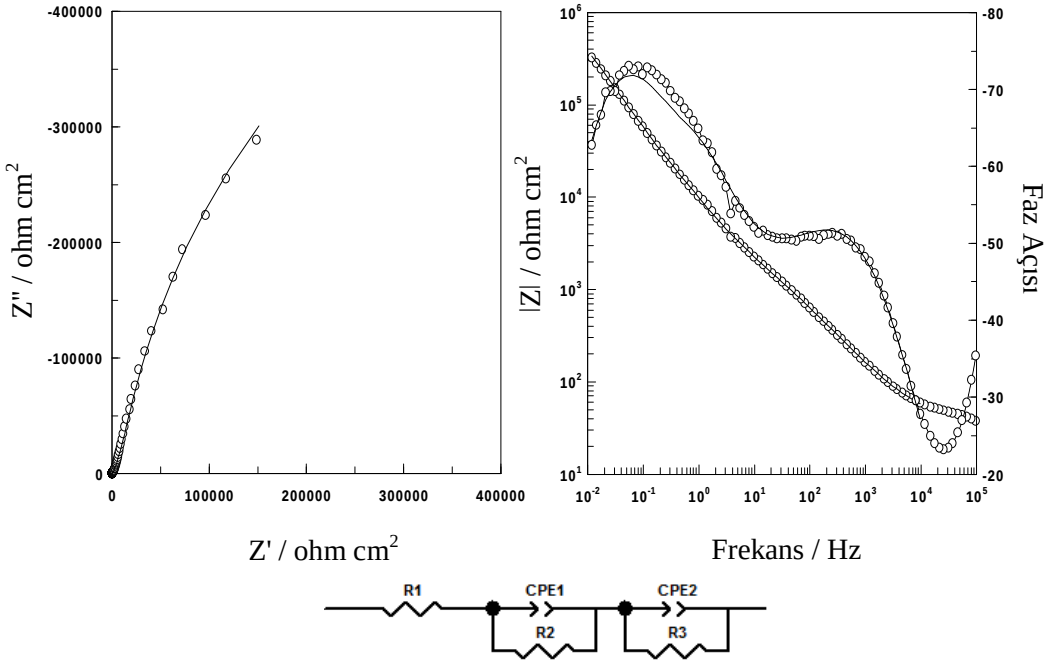
Şekil 4.46. UV altında bekletilen ZnO-2 filmin 6 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)



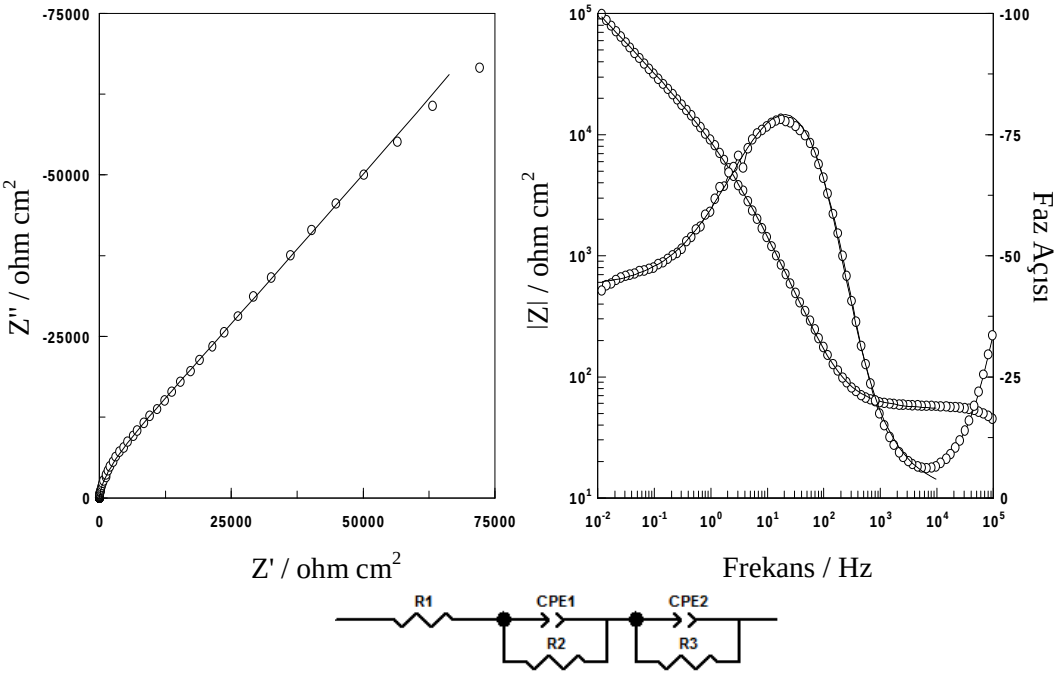
Şekil 4.47. Karanlıkta bekletilen ZnO-2 filmin 0 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)



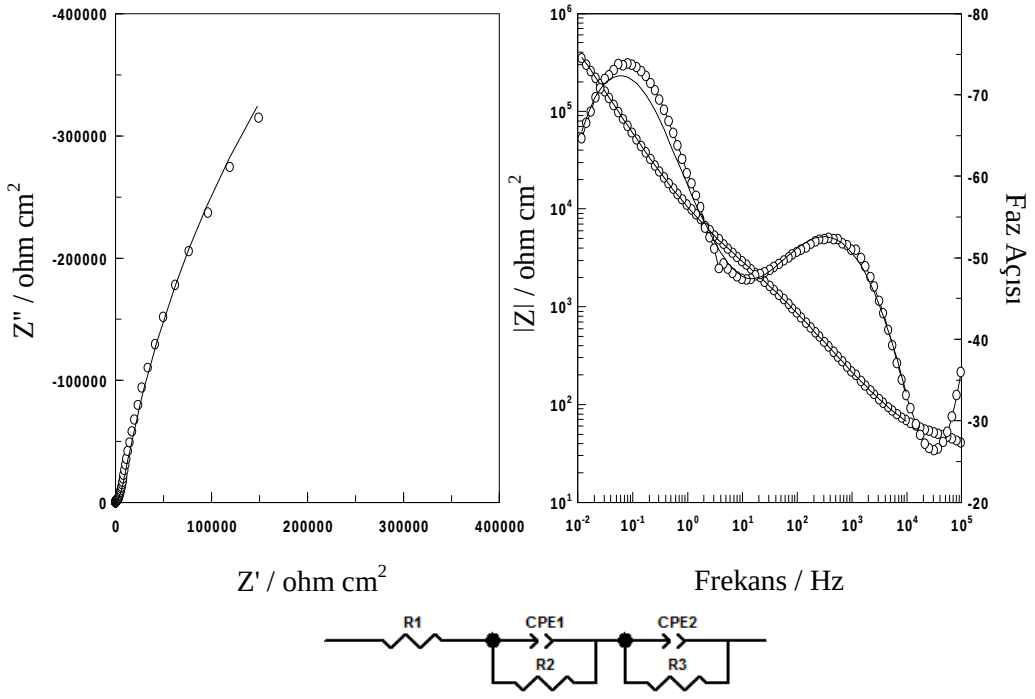
Şekil 4.48. Karanlıkta bekletilen ZnO-2 filmin 6 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)



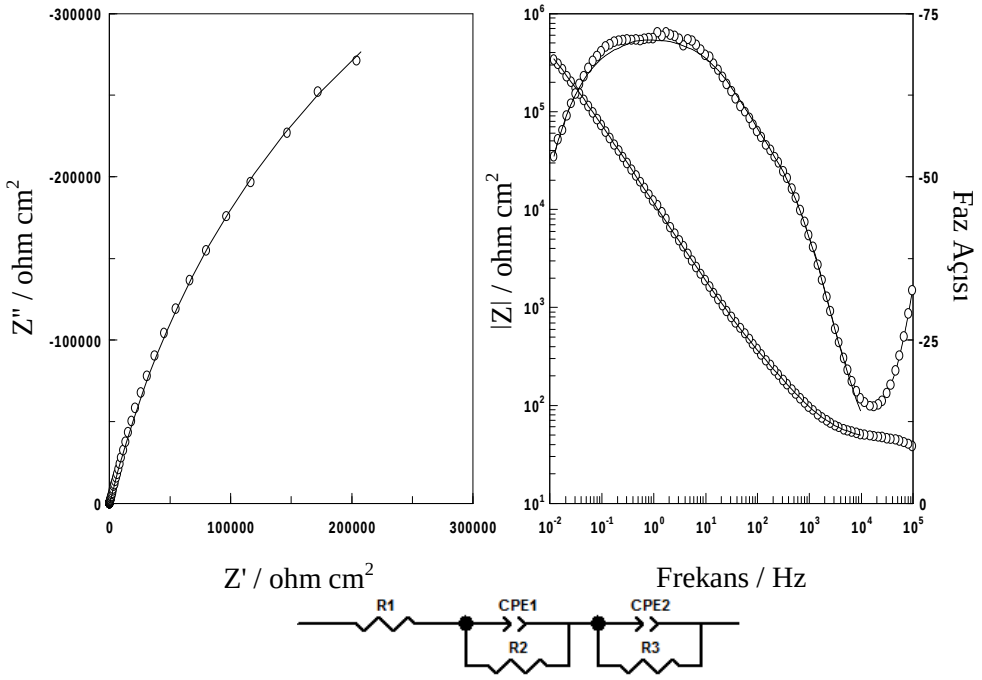
Şekil 4.49. UV altında bekletilen ZnO-5 filmin 0 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)



Şekil 4.50. UV altında bekletilen ZnO-5 filmin 6 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)



Şekil 4.51. Karanlıkta bekletilen ZnO-5 filmin 0 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)



Şekil 4.52. Karanlıkta bekletilen ZnO-5 filmin 6 gün bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları (○: Deneysel, - : Fit sonuçları)

Elde edilen EIS sonuçları, ara yüzeyde beklenildiği gibi bir Faradaik olayın olmadığını, ZnO filmin kapasitör davranışı sergilediğini göstermektedir. Homojen ve kararlı bir ara yüzey için de beklenilen herhangi bir Faradaik olayın olmamasıdır.

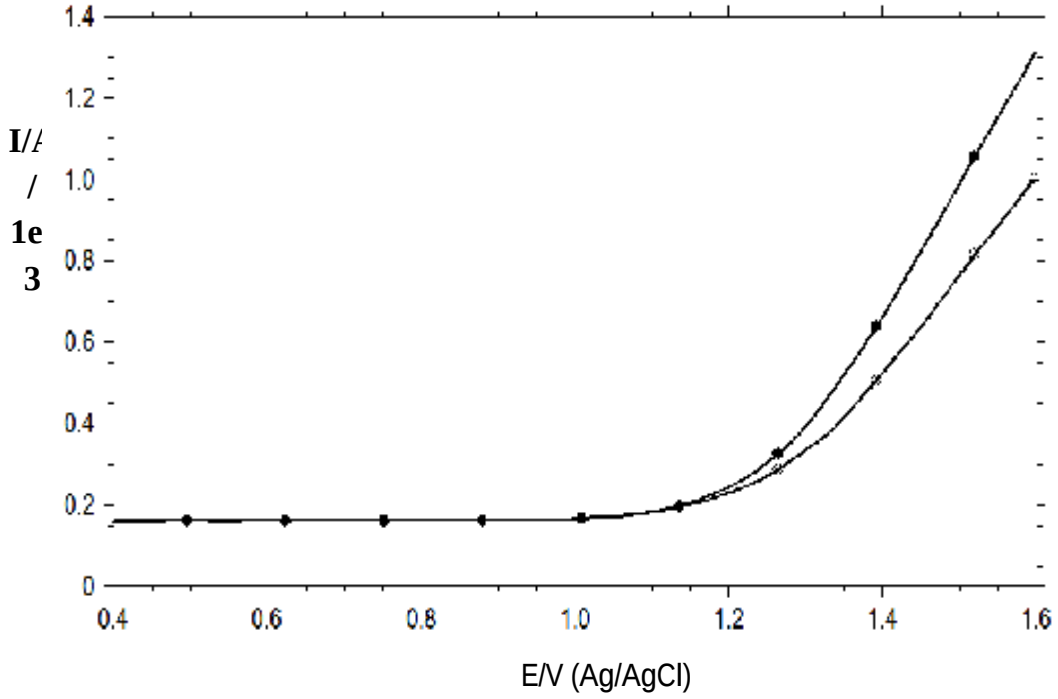
Faz açısı değeri düzgün bir ara yüzey ile ideal bir kondansatör için tüm frekanslarda -90 olmaktadır. Elde edilen EIS sonuçlarında, bazı direnç elemanlarının etkisi ile faz açısı değeri biraz farklıdır. Genel olarak, UV altında bekletilmiş örneklerde faz açısı değeri önemli ölçüde azalmıştır. Karanlıkta tutulan diğer örneklerde ise 6 gün sonra hemen hemen hiç değişmeden kaldığı ve hemen hemen aynı davranışı sergilediği belirlenmiştir. Genel olarak, -0,9 V altında elde edilmiş olan ZnO-5 filmin, UV ışığına karşı, daha kararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle faz açısı, elektrolit ile temas halindeki yüzeyin yapısı (homojen olup olmaması, dielektrik özellikleri) ile ilgili ipucu sağlar. Bu değerde gözlenen düşüş, ZnO filmin degradasyonuna bağlı yüzey morfolojisinin değiştiğini gösterir.

4.5.2. Fotokorozif Ortamda Bekletilmiş Filmlerin Fotokatalitik Etkinlik Çalışmaları

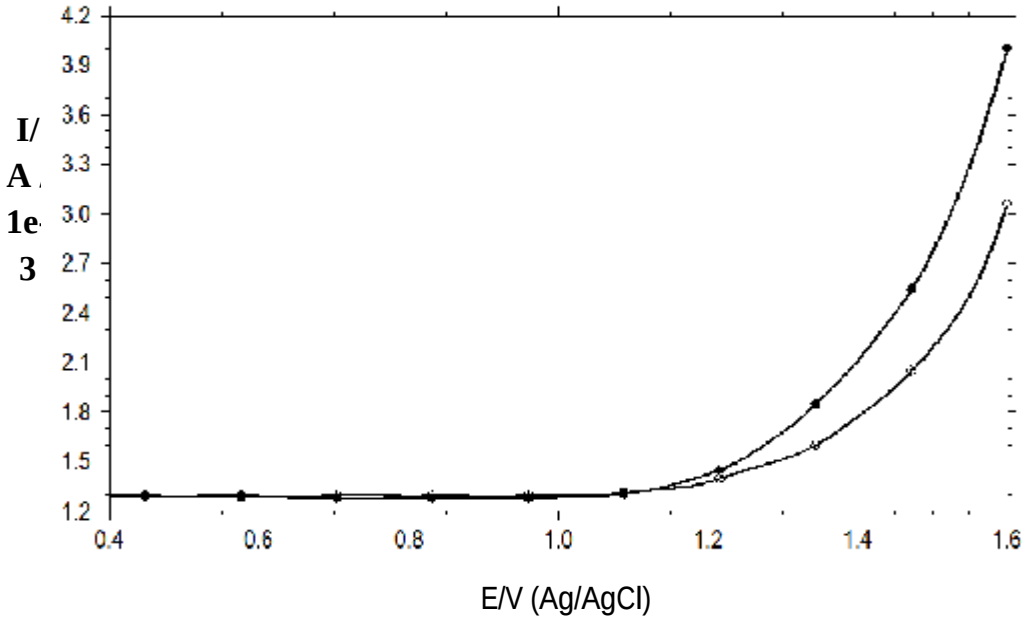
6 gün süreyle UV ışınlarına maruz bırakılan ve karanlıkta bekletilen ZnO filmlerin (ZnO-2 ile ZnO-5 filmleri) aynı çözelti içerisinde (0,5 M Na_2SO_4) aydınlık ve karanlık altında suyun elektrolizinde oksijen çıkışına karşı foto katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Hem UV altında kalan hem de karanlıkta bekletilen ZnO filmlerin katalitik etkinliklerinde belirgin azalma meydana gelmiştir. Buradan, 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinde bekletilmelerine bağlı olarak karanlıkta kalan ZnO filmleri için morfolojilerinin ve elektriksel özelliklerinin değiştiği söylenebilir. Özellikle UV altında kalan ZnO filmlerin, fotokatalitik etkinliklerinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. Buna bağlı olarak ZnO filmlerin UV ışığına maruz kalmaları ile film yapılarının bozulduğu söylenebilir. Genel olarak çizelge 4.11 incelendiğinde foto-korozyona karşı daha dayanıklı olan ZnO-5 filmin foto-korozyona uğradıktan sonra bile fotokatalitik etkinlik sergilediği belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. Foto-korozyon çalışmalarından sonra ZnO Filmlerin Fotokatalitik Etkinlik Değerleri

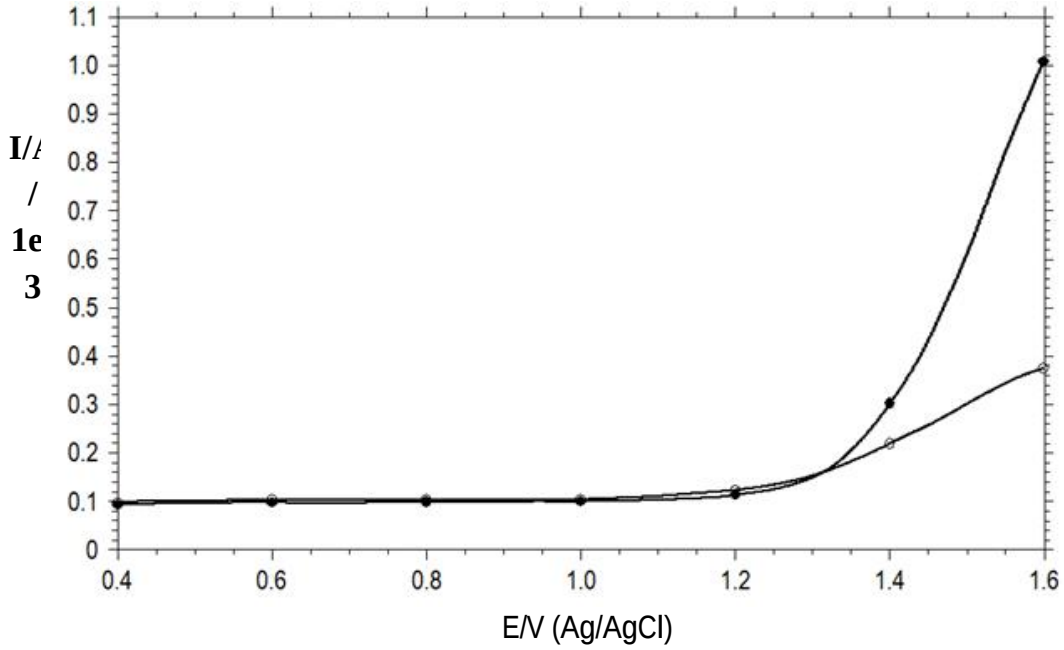
Kullanılan ZnO Filmi	Karanlıkta Elde Edilen Akım Değerleri	Aydınlatma Altında Elde Edilen Akım Değerleri	Δi
Karanlıkta bekletilmiş ZnO-2 Filmi	$3,1x10^{-3}$ A	$4,0x10^{-3}$ A	$0,9x10^{-3}$ A
UV altında bekletilmiş ZnO-2 Filmi	$1,0x10^{-3}$ A	$1,3x10^{-3}$ A	$0,3x10^{-3}$ A
Karanlıkta bekletilmiş ZnO-5 Filmi	$2,7x10^{-3}$ A	$4,5x10^{-3}$ A	$1,8x10^{-3}$ A
UV altında bekletilmiş ZnO-5 Filmi	$0,3x10^{-3}$ A	$1,0x10^{-3}$ A	$0,6x10^{-3}$ A



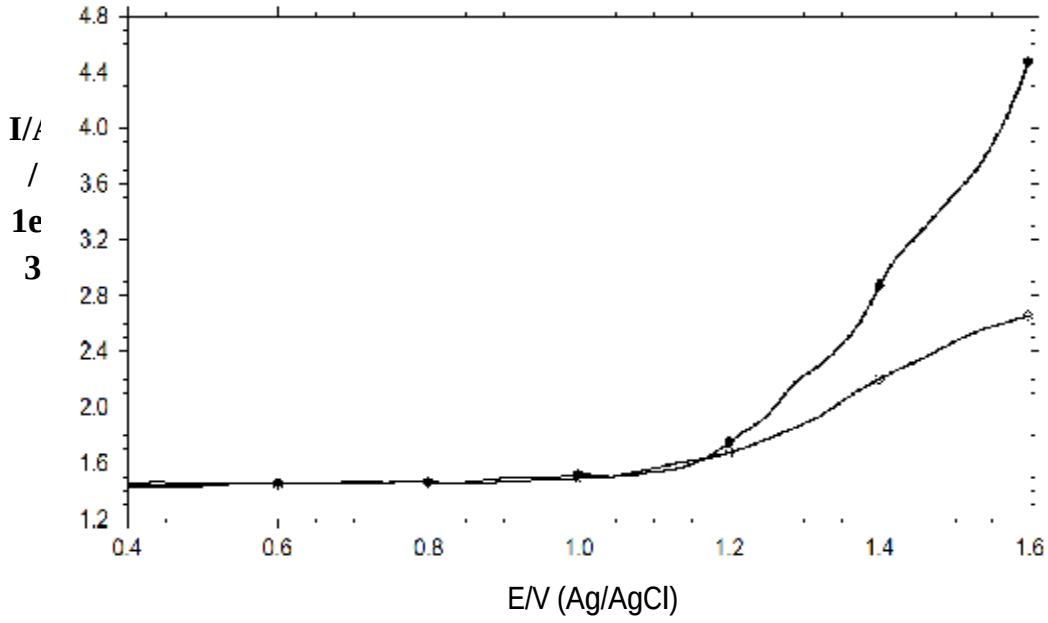
Şekil 4.53. 6 gün süre ile UV altında bekletilen ZnO-2 filmin aydınlıkta ve karanlık ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)



Şekil 4.54. 6 gün süre ile karanlık ortamda bekletilen ZnO-2 filmin aydınlıkta ve karanlık ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)



Şekil 4.55. 6 gün süre ile UV altında bekletilen ZnO-5 filmin aydınlıkta ve karanlık ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)



Şekil 4.56. 6 gün süre ile karanlık ortamda bekletilen ZnO-5 filmin aydınlıkta ve ortamda altında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (●: Aydınlık, ○: Karanlık)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile ITO elektrot üzerinde ZnO çöktürülmüştür. Yüzeyde oluşturulan oksit filminin kristal yapısı, katalitik etkinliği ve dayanımı üzerine, uygulanan potansiyel ve sürenin etkileri incelenmiştir.

ZnO eldesi için, $ZnSO_4$ çözeltisinden önce metalik Zn yüzeyde biriktirilir ardından oksite dönüşmesi sağlanabilir. Ancak, $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi ile ardışık gerçekleşen elektrokimyasal/kimyasal basamakları içeren bir metot ile oksit filmi hazırlanması daha pratik görünmektedir. Bu yolla elde edilen, ZnO' in XRD ve SEM analizleri yardımıyla morfolojisi incelendiğinde, hekzagonal (wurtzite) yapıda olduğu ortaya konulmuştur. Ancak süreye ve çökelme hızına bağlı olarak, yığışma halinde taneciklerin, elde edilen yüzey morfolojisi SEM analizlerinde çok daha farklı gözlenebilmektedir.

-1,1 V sabit potansiyelde elde edilen ZnO filmleri, -0,9 V potansiyelde elde edilenle kıyaslandığında, tanecik boyutları daha büyük olmaktadır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak gelişen çift tabaka ve difüz tabakada potansiyel gradiyenti yüzeye difüzyonunu ve yüzey derişimlerini denetler. Buna bağlı olarak da potansiyel tüm kinetik parametreleri kontrol eden anahtar rolündedir.

Elde edilen tüm filmlerin hekzagonal (wurtzite) yapıda olduğu, genel olarak kristal yapılarının tercihli yönelimlerinin (101), (002) ve (100) olduğu belirlenmiştir. Ancak -1,1 V sabit potansiyelde çöktürülmüş ZnO filmlerin daha çok (101) ile (100) yönelimli, -0,9 V sabit potansiyelde çöktürülmüş filmlerin ise (101) ile (002) yönelimli kristal yapıları oluşturduğu XRD analizi ile belirlenmiştir.

AFM analizi yardımıyla, -0,9 V potansiyelde elde edilen filmlerin -1,1 V potansiyel uygulanarak elde edilen ZnO filmlerine oranla daha ince olduğu görülmüştür. Geçen yükün doğrudan çökelen ZnO ile ilişkili olmayıp $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$ dönüşümü ile ilgili olmasından dolayı farklı potansiyellerde elde edilen ZnO filmleri için aynı kalınlıkta film elde etmenin kolay olmadığı belirlenmiş, bu nedenle çok sayıda deneme yapılması gerekli olduğuna karar verilmiştir. Tez çalışması kapsamında, bu nedenle kalınlıkların eşitlenmesi yoluna gidilmemiştir.

Yarı iletken filmlerin bant aralıklarının (E_g) 3,28 eV - 3,31 eV arasında olduğu, soğurma yapılan dalga boyu değerinin çöktürme süresi ve potansiyelden bağımsız olduğu belirlenmiştir.

Mott-Schottky analizi ile elde edilen eğrinin eğiminin negatif oluşu ITO' nun p-tipi karakterde, pozitif eğimli ZnO filmi için n-tipi karakterde bir yarı iletken olduğunu ortaya koymaktadır. N-tipi bir yarı iletken olan ZnO filmlerin negatif E_{fb}, ITO'nun ise p-tipi karakterde olmasından dolayı pozitif E_{fb}' ye sahip olduğu belirlenmiştir. Valans ve iletim bantlarının hangi ölçüde bükületeceği, mevcut potansiyel ile E_{fb} değerlerinin arasındaki farka bağlıdır. Bant bükülmesi ise yük transferi açısından önemlidir. Bir bant ne kadar bükülmüş ise o derece çok daha iyi bir yük transferi sağlar. Bu bilgiler ışığında, ZnO-2 ve ZnO-5 filmin elde edilen diğer ZnO filmlere oranla daha iyi yük transferi sağlayacağı söylenebilir.

Geliştirilen bu ZnO filmler arasından özellikle ZnO-2 filmi ile ZnO-5 filmin fotokatalitik etkinlik değerleri en yüksek bulunmuştur. Böylece foto-korozyon sürecinin katalitik etkinlik üzerine etkisini belirlemek amacıyla foto-korozyon çalışmaları, fotokatalitik etkinliği en iyi bulunmuş bu iki oksit filmi için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu iki film içerisinden ZnO-5 filmin daha iyi katalitik etkinlik sergilediği ortaya konmuştur. Bu durum, ZnO-5 filmin daha küçük partikül büyüklüğüne sahip olması ve daha homojen olmasına bağlı olarak açıklanmaktadır.

Elde edilen EIS sonuçları, ara yüzeyde beklenildiği gibi bir Faradaik olayın gerçekleşmediği, ZnO filmin kapasitör davranışı sergilediğini göstermektedir. UV altında bekletilen örneklerde, oksit filminin bozunmasına bağlı olarak yüzeyin homojenliği azalmakta ve elektriksel özellikleri de değişmektedir. Özellikle, faz açısı değeri önemli ölçüde düşmüştür. Karanlıkta tutulan örnekler için elde edilen EIS sonuçları, bekleme süresinin öncesi ve sonrası için neredeyse aynıdır. Genel olarak, -0,9 V altında elde edilmiş olan ZnO-5 filmin, UV ışığına karşı, daha kararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinde, hem UV altında hem de karanlıkta bekletilen örneklerin katalitik etkinliklerinde belirgin azalma meydana gelmiştir. Özellikle UV ışınlarına maruz kalan örneklerin, fotokatalitik etkinliklerinin neredeyse yok olduğu, buna bağlı olarak ZnO filmlerin UV ışığına maruz kalmaları ile film yapılarının

bozulduğu belirlenmiştir. Genel olarak foto-korozyona karşı daha dayanıklı olan ZnO-5 filmin, foto-korozyona uğradıktan sonra bile fotokatalitik etkinlik sergilediği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

BAK T., NOWOTNY J., REKAS M., SORRELL C.C., 2002, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, Int. J. Hydrogen Energy, 27, 991- 1022.

BERRUET M., VÀZQUEZ M., 2010, Electrodeposition of single and duplex layers of ZnO with different morphologies and electrical properties, Al-doped ZnO nanorod array thin films, Mater. Sci. Semicond. Process., 13, 239-244.

BOCKRIS, J.O'M., REDDY, A. K. N., 1977. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432.

BOCKRIS, J.O'M., CONWAY, B.E., 1980. Comprehensive Treatise of Electrochemistry, 2, 167-173.

BOCKRIS, J. O., REDDY, A.K.N., GAMBOA-ALDECO, M., 2000. Modern Electrochemistry Second Edition Fundamentals of Electrodics, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 1534s.

BUONCRISTIANI A., BYVIK C., 1983, Semiconductor Photoelectrochemistry, NASA TechnicaI Paper 2088.

CHATTERJEE A., FOORD J., 2006, Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc oxide at conductive diamond electrodes, Diamond & Related Materials, 15, 664-667.

CHAPARRO M.A., MAFFİOTTE C., GUTİERREZ T.M., HERRERO J., 2003, Study of the spontaneous growth of ZnO thin films from aqueous solutions, Thin Solid Films, 431-432, 373-377.

CHEN Z., TANG Y., ZHANG L., LUO L., 2006, Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells, Electrochim. Acta, 51, 5870-5875.

CHONG W., FEİ F.W., QİU X.F., HONG T.W., 2007, Electrodeposition of aligned ZnO sheet array on ITO substrate and their field emission characteristics, Chinese Physics, 16(11), 3545-3549.

DLOCZİK L., KÖNENKAMP R., 2003, Nanostructure Transfer in Semiconductors by Ion Exchange, Nano Lett., 3(5), 651-653.

FAHOUME M., MAGHFOUL O., AGGOUR M., HARTİTİ B., CHRAİBİ F., ENNAOUİ A., 2006, Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90, 1437–1444.

FOLCHER G., CACHET H., FROMENT M., BRUNEAUX J., 1997, Anodic corrosion of indium tin oxide films induced by the electrochemical oxidation of chlorides, Thin Solid Films, 301, 242-248.

FUNDAMENTALS OF RENEWABLE ENERGY PROCESSES, Hydrogen Production, 2009, 417-465.

GAN X., GAO X. QİU J., Lİ X., 2008, Growth and characterization of ZnO-SDS hybrid thin films prepared by electrochemical self-assembly method, Appl. Surf. Sci., 254, 3839-3844.

GERISCHER H., 1966, Electrochemical behavior of semiconductors under illumination, J. Electrochem. Soc., 113, 1174.

GERISCHER H 1969, Charge transfer processes at semiconductor-electrolyte interfaces in connection with problems of catalysis. Surf. Sci. 18, 97

GRÄTZEL M., 2001, Photoelectrochemical cells, Nature, 414, 338-344.

GU C., Lİ J., LİAN J., ZHENG G., 2007, Electrochemical synthesis and optical properties of ZnO thin film on In_2O_3:Sn (ITO)-coated glass, Appl. Surf. Sci., 253, 7011-7015.

HASSAN J.J., HASSAN Z., HASSAN A.H., 2011, High-quality vertically aligned ZnO nanorods synthesized by microwave-assisted CBD with ZnO–PVA complex seed layer on Si substrates, 509, 6711-6719.

HSU H.C., CHEN H.D., 2010, Synthesis and conductivity enhancement of Al-doped ZnO nanorod array thin films, Nanotechnology, 21, 285603-285611.

HSU H.C., CHEN H.D, 2011, Photoresponse and stability improvement of ZnO nanorod array thin film as a single layer of photoelectrode for photoelectrochemical water splitting, Int. J. Hydrogen Energy, 36, 15538-15547

IMAMDAR I.A., MUJAWAR H.S., SADALE B.S., SONAVANE C.A., SHELAR B.M., SHİNDE S.P., PATİL S.P., 2007, Electrodeposited zinc oxide thin films: Nucleation and growth mechanism, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91, 864-870.

İZAKİ M., SHİNAGAWA T., MİZUNO T-K., IDA Y., INABA M., TASAKA M., 2007, Electrochemically constructed p-Cu2O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device, J. Phys. D: Appl. Phys., 40, 3326-3329.

JAYAKRİSHNAN R., HODES G., 2003, Non-aqueous electrodeposition of ZnO and CdO films, Thin Solid Films, 440, 19-25.

KARAKIZ, M., 2008. Atmalı Plazma Katodik Ark Yöntemi ile Elde Edilen ZnO İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 64s.

KUZUCU A., 2007, Farkli çözeltiler kullanilarak üretilen ZnO ince filmlerin yapisal ve optik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, BALIKESİR, 67s.

LİAO Y-J., HO C-K., 2005, A photovoltaic cell incorporating a dye-sensitized ZnS/ZnO composite thin film and a hole-injecting PEDOT layer, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 86, 229-241.

LİMMER J.S., KULP A.E., SWİTZER A.J., 2006, Epitaxial Electrodeposition of ZnO on Au(111) from Alkaline Solution: Exploiting Amphoterism in Zn(II), Langmuir, 22, 10535-10539.

LİNCOT D., 2005, Electrodeposition semiconductors, Thin Solid Films, 487, 40-48.

LİN Y., YANG J., ZHOU X., 2011, Controlled synthesis of oriented ZnO nanorod arrays by seed-layer-free electrochemical deposition, Appl. Surf. Sci., 258, 1491-1494.

LİU L.Y., LİU C.Y., LİU X.Y., SHEN Z.D., LU M.Y., ZHANG Y.J., FAN W.X., 2002, Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films grown by cathodic electrodeposition on Si substrates, Physica B, 322, 31–36.

LİU Z., LEİ E., YA J., XİN Y., 2005, Growth of ZnO nanorods by aqueous solution method with electrodeposited ZnO seed layers, Appl. Surf. Sci., 255, 6415-6420.

LİU Z., LİU C. YA J., LEİ E., 2011, Controlled synthesis of ZnO and TiO2 nanotubes by chemical method and their application in dye-sensitized solar cells, Renewable Energy, 36, 1177-1181.

LİU Z., BAİ H., XU S., SUN D.D., 2011, Hierarchical CuO/ZnO "corn-like" architecture for photoatalytic hydrogen generation, Int. J. Hydrogen Energy, 36, 13473-13480.

LOPES T., ANDRADE L., RİBEİRO A.H., MENDES A., 2010, Characterization of photoelectrochemical cells for water splitting by electrochemical impedance spectroscopy, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 11601-11608.

MAROTTİ E.R., GİORGİ P., MACHADO G., DALCHİELE A.E., 2006, Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90, 2356-2361.

MİLLS A., HUNTE L.S.,1997, An overview of semiconductor photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108, 1-35.

NAG, B.R., 1980, Electron transport in compound semiconductors, Springer Verlag, New York.

ÖZDEMİR, D.M., 2006. Atmalı Plazma Katodik Ark Yöntemi ile Elde Edilen ZnO İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, ADANA, 106s.

PAUPORTE´ T., CORTE`S R., FROMENT M., BEAUMONT B., LİNCOT D., 2002, Electrocrystallization of Epitaxial Zinc Oxide onto Gallium Nitride, Chem. Mater., 14, 4702-4708.

PAUPORTE´ T., LİNCOT D., 2000, Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide, Electrochim. Acta, 45, 3345-3353.

PRADHAN D., LEUNG T.K., 2008, Vertical Growth of Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures on ITO-Coated Glass: Effects of Deposition Temperature and Deposition Time, J. Phys. Chem. C, 112, 1357-1364.

POURBAIX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE Pub., Houston.

RİVEROS G., GOMEZ H., HENRİQUEZ R., SCHREBLER R., MAROTTİ E.R., DALCHİELE A.E., 2001, Electrodeposition and characterization of ZnSe semiconductor thin films, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 70, 255-268.

SHARMA K.S., RAMMOHAN A., SHARMA A., 2010, Templated one step electrodeposition of high aspect ratio n-type ZnO nanowire arrays, Journal of Colloid and Interface Science, 344, 1-9.

SHEN M-Y., PAN H-C., WANG C-S., HUANG L-J., 2011, Ordered ZnO/AZO/PAM nanowire arrays prepared by seed-layer-assisted electrochemical deposition, Thin Solid Films, 520, 1532-1540.

SIĞIRCIK G., 2011. İyonik sivida poliselenofen, politiyofen sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, ADANA, 83s.

SZİRAKİ L., SZOCS E., ZS. PİLBATH Zs., PAPP K., KALMAN E., 2001, Study of the initial stage of white rust formation on zinc single crystal by EIS, STM/AFM and SEM/EDS techniques, Electrochim. Acta 46, 3743-3754.

T. OEKERMANN T., YOSHİDA T., TADA H., MİNOURA H., Color-sensitive photoconductivity of nanostructured ZnO/dye hybrid films prepared by one-step electrodeposition, Thin Solid Films, 511-512, 354-357.

THOMAS A.M., CUİ B.J., 2010, Electrochemical Route to p-Type Doping of ZnO Nanowires, J. Phys. Chem. Lett., 1, 1090-1094.

TRYK A.D., FUJISHIMA A., HONDA K., 2000, Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects, Electrochim. Acta, 45, 2363-2376.

TÜZEMEN, Ş.E., 2007. ZnO ince filmlerinin eldesi ve aygit üretimi için parametrelerinin optimizasyonu. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, ADANA, 208s.

VAN DE KROL R., LIANG Y.Q., SCHOONMAN J., 2008, Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides, J. Mater. Chem., 18, 2311-2320.

VAN DE KROL R., GRATZEL M., 2012, Photoelectrochemical Hydrogen Production, Electronic Materials: Science & Technology 102, 13-67.

VİSWANATHAN B., Photo electrochemical Production of Hydrogen-a Dream or Reality.

WANG F-S., TSENG Y-T., WANG R-Y., WANG Y-C., LU C-H., 2009, Effect of ZnO seed layers on the solution chemical growth of ZnO nanorod arrays, Ceramics International, 35, 1255-1260.

WANG Y.G., OUSLİM Y.A., WANG L.Y., 2005, Structure study of electrodeposited ZnO nanowires, Microelectron. J., 36, 625-628.

WEİ S., LİAN J., CHEN X., JİANG Q., 2008, Effects of seed layer on the structure and propertyof zinc oxide thin films electrochemically deposited on ITO coated glass, Appl. Surf. Sci., 254, 6605-6610.

WİKİPEDİA BİLİM ANSİKLOPEDİSİ WEB SİTESİ, www.wikipedia.org

XU F., LU Y., XİA L., XİE Y., DAİ M., LİU Y., 2009, Seed layer-free electrodeposition of well-aligned ZnO submicron rod arrays via a simple aqueous electrolyte, Materials Research Bulletin, 44, 1700-1708.

XU L., GUO Y., LİAO Q., ZHANG J., XU D., 2005, Morphological Control of ZnO Nanostructures by Electrodeposition, J. Phys. Chem. B., 109, 13519-13522.

YILDIRIM A.M., ATEŞ A., 2010, Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films, Optics Communications, 283, 1370-1377.

ZAERA T.R., ELİAS J., CLEMENT L.C., SERO M.I., LUO Y., BİSQUERT J., 2008, Electrodeposition and impedance spectroscopy characterization of ZnO nanowire arrays, Phys. Stat. Sol. (A), 10, 2345-2350.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Adana' nın Ceyhan ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Remzi Oğuz Arık İlköğretim Okulu' nda, orta öğrenimini Yaltır Kardeşler İlköğretim Okulu' nda, lise öğrenimini Halil Çiftçi Anadolu Lisesi' nde tamamladı. 2005 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Fizikokimya anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen bu bölümde bilimsel çalışmalarına devam etmektedir.

EKLER

EK 1. Kullanılan Kimyasallar İçin "Güvenlik Bilgi Formları (MSDS)"

EK 1.1. Çinko Nitrat Tetrahidrat; $Zn(NO_3)_2.4H_2O$

Genel olarak 1907/2006 No' lu yönetmeliğe (AB) göre sınıflandırılması:

- Oksitleyici (O), R8: Yanıcı maddelerle temasında yangına neden olabilir.
- Zararlı (Xn), R22: Yutulması halinde zararlıdır.
- Tahriş edici (Xi), R36/37/38: Gözleri, solunum sistemini ve cildi tahriş edicidir.
- Çevre için tehlikeli (N), R50/53: Suda yaşayan organizmalar için oldukça toksik olup, sucul ortamda uzun süreli olumsuz etkilere neden olabilir.
- Yükseltgen katı, Kategori 2, H272: Yangını körükleyebilir.
- Akut toksitite, Kategori 4, Oral, H302: Yutulması halinde zararlıdır.
- Deri tahrişi, Kategori 2, H315: Deri tahrişine neden olur.
- Göz tahrişi, Kategori 2, H319: Ciddi derecede göz tahrişine neden olur.
- Sistemik zehirlilik, Kategori 3, H335: Solunum tahrişine neden olur.
- Akut su zehirliliği, Kategori 1, H400: Sudaki yaşam için çok zehirlidir.
- Kronik su zehirliliği, Kategori 1, H410: Uzun süreli etkilerle sudaki yaşam için çok zehirlidir.

Gerekli İlk Yardım Önlemleri:

Teneffüs ettikten sonra: Temiz havaya çıkın.

Cilt temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Kirlenen giysiyi çıkarın.

Göz temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Göz uzmanı çağırın.

Yutulması durumunda: Hemen 2 bardak su içirin. Doktora danışın.

Sülfürler ve bakır ile ekzotermik reaksiyon verir. Karbon, sülfür ve fosfor ile patlama riski vardır.

2008/98/AT Sayılı yönerge ve diğer ulusal ve yerel yönetmelikler doğrultusunda bertaraf edilmelidir. Kimyasallar, orijinal kaplarında saklanmalı ve başka atıklarla karıştırılmamalıdır.

EK 1.2. Potasyum Nitrat; KNO_3

Genel olarak 1907/2006 No' lu yönetmeliğe (AB) göre sınıflandırılması:

- Oksitleyici (O), R8: Yanıcı maddelerle temasında yangına neden olabilir. Tutuşturucu kaynaklardan uzakta muhafaza edilmelidir.
- Yükseltgen katı, Kategori 3, H272: Yangını körükleyebilir.

Gerekli İlk Yardım Önlemleri:

Teneffüs ettikten sonra: Temiz havaya çıkın.

Cilt temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Kirlenen giysiyi çıkarın.

Göz temasından sonra: Bol su ile göz kapağı açık olarak yıkayın. Gerekliyse göz uzmanı çağırın.

Yutulması durumunda: Hemen 2 bardak su içirin. Kötü hissediliyorsa doktora başvurun.

Metaller, yanıcı maddeler, organik maddeler, sülfürler, boron, karbon, fosfor, fosfür, magnezyum, siyanürler, peroksitler nitritler, flor ve halojenlenmiş hidrokarbonlar ile patlama riski vardır.

2008/98/AT Sayılı yönerge ve diğer ulusal ve yerel yönetmelikler doğrultusunda bertaraf edilmelidir. Kimyasallar, orijinal kaplarında saklanmalı ve başka atıklarla karıştırılmamalıdır.

EK 1.3. Çinko Sülfat Heptahidrat; $ZnSO_4.7H20$

Genel olarak 1907/2006 No' lu yönetmeliğe (AB) göre sınıflandırılması:

- Zararlı (Xn), R22/R41: Yutulması halinde zararlıdır, gözde ciddi hasara neden olabilir.
- Çevre için tehlikeli (N) , R50/53: Sucul organizmalar için çok toksik olup, sucul ortamda uzun süreli olumsuz etkilere neden olabilir.
- Akut toksitite, Kategori 4, Oral, H302: Yutulması halinde zararlıdır.
- Ciddi göz hasarı, Kategori 1, H318: Ciddi derecede göz hasarına neden olur.
- Kronik su zehirliliği, Kategori 1, H410: Uzun süreli etkilerle sudaki yaşam için çok zehirlidir.

Gerekli İlk Yardım Önlemleri:

Teneffüs ettikten sonra: Temiz havaya çıkın.

Cilt temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Kirlenen giysiyi çıkarın.

Göz temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Hemen bir doktor çağırın.

Yutulması durumunda: Hemen 2 bardak su içirin. Doktora başvurun.

Kuvvetli oksitleyici maddeler ile şiddetli reaksiyonlar verebilir.

2008/98/AT Sayılı yönerge ve diğer ulusal ve yerel yönetmelikler doğrultusunda bertaraf edilmelidir. Kimyasallar, orijinal kaplarında saklanmalı ve başka atıklarla karıştırılmamalıdır.

EK 1.4. Potasyum Sülfat; K_2SO_4

Genel olarak 1907/2006 No' lu yönetmeliğe (AB) göre sınıflandırılması:

- Bu madde, Avrupa Birliği yönetmeliklerine göre tehlikeli olarak sınıflandırılmamıştır.

Gerekli İlk Yardım Önlemleri:

Teneffüs ettikten sonra: Temiz havaya çıkın.

Cilt temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Kirlenen giysiyi çıkarın.

Göz temasından sonra: Bol su ile yıkayın.

Yutulması durumunda: Hemen 2 bardak su içirin. Kötü hissediliyorsa doktora başvurun.

Sodyum, asetiliden, magnezyum ile patlama riski vardır. Alüminyum ile arttırılmış reaktivite riski bulunmaktadır.

2008/98/AT Sayılı yönerge ve diğer ulusal ve yerel yönetmelikler doğrultusunda bertaraf edilmelidir. Kimyasallar, orijinal kaplarında saklanmalı ve başka atıklarla karıştırılmamalıdır.

EK 1.5. Sodyum Sülfat; Na_2SO_4

Genel olarak 1907/2006 No' lu yönetmeliğe (AB) göre sınıflandırılması:

- Bu madde, Avrupa Birliği yönetmeliklerine göre tehlikeli olarak sınıflandırılmamıştır.

Gerekli İlk Yardım Önlemleri:

Teneffüs ettikten sonra: Temiz hava.

Cilt temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Kirlenen giysiyi çıkarın.

Göz temasından sonra: Bol su ile yıkayın.

Yutulması durumunda: Hemen 2 bardak su içirin. Kötü hissediliyorsa doktora başvurun.

Güçlü ısıtmayla alüminyum ile patlama riski vardır.

2008/98/AT Sayılı yönerge ve diğer ulusal ve yerel yönetmelikler doğrultusunda bertaraf edilmelidir. Kimyasallar, orijinal kaplarında saklanmalı ve başka atıklarla karıştırılmamalıdır.

EK 1.6. Etanol; C_2H_5OH

Genel olarak 1907/2006 No' lu yönetmeliğe (AB) göre sınıflandırılması:

- Kolay alevlenebilir, R11: Isı, kıvılcım, açık alevden ve sıcak yüzeylerden uzak tutunuz. Sigara içilmez.
- Alev alabilir sıvı, Kategori 2, H225: Yüksek derecede alevlenebilir.

Gerekli İlk Yardım Önlemleri:

Teneffüs ettikten sonra: Temiz hava.

Cilt temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Kirlenen giysiyi çıkarın.

Göz temasından sonra: Bol su ile göz kapağı tamamen açık olarak yıkayın. Gerekliyse göz uzmanı çağırın.

Yutulması durumunda: Hemen 2 bardak su içirin. Rahatsızlık durumunda doktora danışın.

Krom (VI) oksit, hidrojen peroksid, uranyum hekzaflorür, nitrojen dioksit, nitrik asit, fosfor oksitleri, permanganik asit, perklorik asit, sülfürik asit, potasyum permanganat, perkloratlar, flor, etilen oksit, kromil klorür, alkali oksitler, alkali toprak metaller, alkali metaller, kuvvetli oksitleyici maddeler ile patlama ya da yanıcı gaz/buhar oluşturma riski vardır.

2008/98/AT Sayılı yönerge ve diğer ulusal ve yerel yönetmelikler doğrultusunda bertaraf edilmelidir. Kimyasallar, orijinal kaplarında saklanmalı ve başka atıklarla karıştırılmamalıdır.

EK 1.7. Aseton; CH_3COCH_3

Genel olarak 1907/2006 No' lu yönetmeliğe (AB) göre sınıflandırılması:

- Kolay alevlenebilir, R11: Tutuşturucu kaynaklardan uzakta muhafaza edin.
- Tahriş edici, R36/R66/R67: Gözleri tahriş eder. Tekrarlanan maruziyette deride kuruluğa ve çatlaklara neden olabilir. Buharı baş dönmesi ve uyuşukluğa neden olabilir.
- Alev alabilir sıvı, Kategori 2, H225: Yüksek derecede alevlenebilir.
- Göz tahrişi, Kategori 2, H319: Ciddi derecede göz tahrişine neden olur.
- Sistemik zehirlilik, Kategori 3, H336: Baş dönmesi ve uyuşukluğa neden olabilir.

Gerekli İlk Yardım Önlemleri:

Teneffüs ettikten sonra: Temiz hava. Kötü hissediliyorsa doktora danışın.

Cilt temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Kirlenen giysiyi çıkarın.

Göz temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Göz doktoruna başvurun.

Yutulması durumunda: Eğer hasta kusarsa, aspirasyon (mide içeriğinin akciğerlere kaçması) tehlikesi var demektir. Solunum yollarını açık tutun. Kusmuğun solunması durumunda akciğer iflası olabilir. Hemen bir doktor çağırınız.

Aktif kömür, kromosülfürik asit, kromil klorür, etanolamin, flor, kuvvetli oksitleyici maddeler, güçlü indirgeyici ajanlar, nitrik asit, krom (VI) oksit ile yanıcı gaz/buhar oluşturma riski vardır. Kloroform, nitratlaştırıcı asit, nitrosil bileşikler, hidrojen peroksit ile patlama riski vardır. Brom, alkali metaller, alkali hidroksitler, halojenlenmiş hidrokarbonlar ile ekzotermik reaksiyonlar verebilir.

2008/98/AT Sayılı yönerge ve diğer ulusal ve yerel yönetmelikler doğrultusunda bertaraf edilmelidir. Kimyasallar, orijinal kaplarında saklanmalı ve başka atıklarla karıştırılmamalıdır.

EK 1.8. Nitrik Asit; HNO_3

Genel olarak 1907/2006 No' lu yönetmeliğe (AB) göre sınıflandırılması:

- Aşındırıcı, R35: Ciddi yanıklara neden olur.
- Metaller için aşındırıcı, Kategori 1, H290: Metaller için aşındırıcı olabilir.
- Deri aşınması, Kategori 1A, H314: Ciddi derecede deri yanıkları ve göz hasarına neden olur.
- Yükseltgen sıvı, Kategori 3, H272: Yangını körükleyebilir.

Gerekli İlk Yardım Önlemleri:

Teneffüs ettikten sonra: Temiz hava. Doktor çağırın.

Cilt temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Bulaşmış olan giysileri hemen çıkartın. Mümkünse polietilen glikol 400 ile silin. Hemen bir doktor çağırınız.

Göz temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Hemen göz uzmanı çağırın.

Yutulması durumunda: Hemen 2 bardak su içirin. Delme riskine karşı kusmayı engelleyin. Nötralize etmeyi denemeyin.

Formaldehit, gliserol, sülfürik asit, hidrojen iyodür, kloratlar, organik maddeler, hidrokarbonlar, alkali metaller, lityum silisid, organik solvent, fosfor, piridin, sülfür dioksit, hidrojen sülfat, hidrojen, asetonitril, asetiliden, alkoller, anilinler, aminler, amonyak, yanıcı maddeler, fosfürler, aldehitler, diklorometan, hidrazinler, asetik asit, aseton, asetik anhidrit, flor, toz halindeki metaller ile yanıcı gaz/buhar oluşturma riski vardır. Ayrıca, nitriller, antimon, arsenik, boron, ferrik oksit, alkalinler, sodyum hipoklorit ile şiddetli reaksiyonlar verebilir.

2008/98/AT Sayılı yönerge ve diğer ulusal ve yerel yönetmelikler doğrultusunda bertaraf edilmelidir. Kimyasallar, orijinal kaplarında saklanmalı ve başka atıklarla karıştırılmamalıdır.

EK 1.9. 1-Etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid; (EMIM TFSI)

Genel olarak 1907/2006 No' lu yönetmeliğe (AB) göre sınıflandırılması:

- Akut toksisite, Oral, Kategori 3, H301: Yutulması halinde zehirlidir.
- Akut toksisite, Dermel, Kategori 3, H311: Cilt ile temasında zehirlidir.
- Cilt aşınması, Kategori 1B, H314: Ciddi deri yanıkları ve göz hasarına neden olur.

Gerekli İlk Yardım Önlemleri:

Teneffüs ettikten sonra: Solunması durumunda, kişiyi temiz havaya çıkarın. Nefes almıyorsa, suni teneffüs yapın. Bir doktora başvurun.

Cilt temasından sonra: Kirlenmiş olan giysilerinizi ve ayakkabılarınızı hemen çıkarınız. Sabun ve bol su ile yıkayınız. Yaralıyı hemen bir hastaneye götürün. Bir doktora başvurun.

Göz temasından sonra: En az 15 dakika bol su ile yıkayın. Bir doktora danışın.

Yutulması durumunda: Kusturmayınız. Bilinci kapalıysa asla ağızdan bir şey vermeyin. Ağzını su ile durulayın. Bir doktora başvurun.

Tehlikeli herhangi bir reaksiyonu bilinmemektedir.

2008/98/AT Sayılı yönerge ve diğer ulusal ve yerel yönetmelikler doğrultusunda bertaraf edilmelidir. Kimyasallar, orijinal kaplarında saklanmalı ve başka atıklarla karıştırılmamalıdır.