

**NİKEL OKSİT FİLMLERİNİN FARKLI YÖNTEMLERLE ELDE EDİLMESİ
VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Turan TAŞKÖPRÜ

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Evren TURAN

(İkinci Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR)

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Mart, 2016

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1210F159 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Turan TAŞKÖPRÜ' nün “**Nikel Oksit Filmlerinin Farklı Yöntemlerle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 26/02/2016 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

| | Adı- Soyadı | İmza |
|--------------------|------------------------------|-------------|
| Üye (Tez Danışman) | : Doç. Dr. EVREN TURAN | |
| Üye | : Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN | |
| Üye | : Prof. Dr. İDRİS AKYÜZ | |
| Üye | : Doç. Dr. AHMET ŞENOL AYBEK | |
| Üye | : Doç. Dr. METİN KUL | |

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.....

tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

NİKEL OKSİT FİMLERİNİN FARKLI YÖNTEMLERLE ELDE EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Turan TAŞKÖPRÜ

Fizik Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart, 2016

Danışman: Doç. Dr. Evren TURAN

(İkinci Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR)

Bu çalışmada, nikel oksit filmler kimyasal banyo depolama (CBD), ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR), sol-jel döndürerek kaplama, ve ultrasonik püskürtme yöntemleri kullanılarak cam ve FTO kaplı cam altlıklar üzerine elde edilmiştir. Numunelerin bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen tüm NiO filmlerinin polikristal ve yüzey merkezli kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. Tanecik boyutlarının filmleri elde etme yöntemi ve deney parametrelerine bağlı olarak 10- 33 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. FT-IR ve Raman spektroskopileri kullanılarak elde edilen filmlerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Numunelerin yüzey morfolojisi analizleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir. Yüzey morfolojilerinin film elde etme yöntemi ve deney parametrelerine bağlı olduğu görülmüştür. CBD yöntemiyle elde edilen filmler nano flake ve nanosheet formunda iken diğer yöntemler elde edilen filmlerin küçük taneciklerle kaplı film yüzeyine sahip oldukları gözlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıklarının direkt bant geçişli oldukları ve enerji aralıklarının yaklaşık 3,37 - 3,93 eV arasında değiştiği saptanmıştır. Elde edilen NiO filmlerinin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV) ile 0,3 M KOH çözeltisi içerisinde analiz edilmiştir. Numunelerin elektrokromik uygulamalar için tekrar edilebilirliği ve tutarlılığı incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nikel oksit/hidroksit, CBD, SILAR, Sol- jel döndürerek kaplama, Ultrasonik püskürtme

ABSTRACT

DEPOSITION OF THE NICKEL OXIDE FILMS WITH DIFFERENT METHODS AND INVESTIGATION OF SOME OF ITS PHYSICAL PROPERTIES

Turan TAŞKÖPRÜ

Department of Physics
Anadolu University, Graduate School of Science, March, 2016

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Evren TURAN

(Co-Supervisor: Prof. Dr. Muhsin ZOR)

In this study, nickel oxide films have been produced by chemical bath deposition (CBD), successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR), sol-gel spin coating and ultrasonic spray pyrolysis methods using glass and fluorine-doped tin oxide (FTO) coated glass substrates. Some physical properties of the films have been examined. X-ray diffraction spectra showed that NiO films are polycrystalline having face centered cubic in structure. Crystallite sizes of the samples varied in the range from 10 to 33 nm depending on the deposition method and experimental parameters. FT-IR and Raman studies have been carried out to characterize the structural properties of the films. The morphological properties of the films have been investigated by field emission scanning electron microscope (FESEM). FESEM results revealed that morphological properties of the samples depend on the deposition method and experimental parameters. While the films deposited by CBD have morphology with nanoflake and nanosheets structures, the others fine grains covered on the surface. The materials have exhibited direct band gap characteristics and the band gap values of the samples are in the range of 3.37–3.93 eV. The electrochemical behaviour of the NiO films was studied by means of cyclic voltammetry in 0.3 M KOH solution. The reversibility and stability of samples were investigated for electrochromic applications.

Keywords: Nickel oxide/hydroxide, CBD, SILAR, Sol-gel spin coating, Spray pyrolysis

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduđum bu alıřma Anadolu Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bólümü'nde gerçekleřtirilmiřtir. Çalıřmalarım sýresince her týrlý desteklerini benden esirgemeyen kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Muhsin ZOR ve Sayın Doç. Dr. Evren TURAN'a sonsuz teřekkýrlerimi sunarım.

Sayın Prof. Dr. Yýcel řAHİN, Doç. Dr. Metin KUL ve Doç. Dr. Ahmet řenol AYBEK'e grýř, öneri ve bilgilerini esirgemedikleri için teřekkýr ederim. Ayrıca bu çalıřmanın gerçekleřmesine imkân sađlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bólümü'nn deđerli đretim üyelerine ve Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitýs'nn deđerli yöneticilerine teřekkýrlerimi sunarım.

ankırı Karatekin Üniversitesi Rektörü ve Fen Fakóltesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Ali İbrahim SAVAř'a, Edebiyat Fakóltesi Sayın Prof. Dr. Mehmet BEşİRLİ'ye, Fizik Bólm Başkanı Doç. Dr. Hamit ALYAR'a bana bu imkânı verdikleri için teřekkýrlerimi sunarım.

BET ve TGA analizlerinde değerli yardımlarından dolayı Doç. Dr. Sedef DİK MEN ve Yrd. Doç. Dr. Zafer DİK MEN'e teřekkýr ederim.

Raman ve FT-IR analizlerinde deđerli yardımlarından dolayı Yard. Doç. Dr. Türkay AYTEKİN AYDIN, Arař. Gör. Özge BAđLAYAN ve Uzman Yüksek Müh. Tülay TIRAř'a teřekkýr ederim.

Dönüřümlü voltametri ölçümlerinde sundukları imkân ve yardımlarından dolayı Doç. Dr. Ali ÖZCAN ve Hakan GÜRÇAY'a teřekkýr ederim.

Çalıřmalarım boyunca bana göstermiř oldukları destek ve teřviklerinden dolayı çok deđerli aile üyelerime teřekkýr ederim.

Turan TAşKöPRü

2016

11/04/2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalardan bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....
Turan TAŞKÖPRÜ

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| BAŞLIK SAYFASI | i |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI | ii |
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT | iv |
| TEŞEKKÜR | v |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | xv |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Giriş..... | 1 |
| 1.2. Metal Oksit Yarıiletkenler..... | 1 |
| 1.3. Nikel Oksit..... | 4 |
| 1.4. Nikel Hidroksit ve Nikel Oksi-Hidroksit..... | 7 |
| 1.5. Amaç..... | 8 |
| 2. YARIİLETKENLER | 9 |
| 2.1. Giriş..... | 9 |
| 2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı..... | 10 |
| 2.3. Taşıyıcı Yoğunluğu ve Has Yarıiletkenler..... | 11 |
| 2.4. Katkılı Yarıiletkenler..... | 13 |
| 2.4.1. n-tipi yarıiletkenler..... | 14 |
| 2.4.2. p-tipi yarıiletkenler..... | 15 |
| 3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ | 18 |
| 3.1. X- ışını Kırınımı (XRD)..... | 18 |
| 3.2. Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi..... | 20 |
| 3.3. Optik Absorpsiyon..... | 22 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.1. Temel absorpsiyon olayı | 23 |
| 3.3.2. Direkt bant geçişi | 24 |
| 3.3.3. İndirekt bant geçişi..... | 26 |
| 3.3.4. Absorpsiyon yöntemi ile yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi | 27 |
| 3.4. Infrared (kızılötesi, IR) ve Raman Spektroskopisi..... | 28 |
| 3.4.1. Infrared spektroskopisi (IR) | 28 |
| 3.4.2. Raman spektroskopisi | 30 |
| 3.5. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry, CV)..... | 31 |
| 3.5.1. Elektrokromizm | 34 |
| 4. NiO FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU | 36 |
| 4.1. Giriş..... | 36 |
| 4.2. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi (CBD)..... | 37 |
| 4.2.1. CBD yöntemiyle NiO filmlerin elde edilmesi | 38 |
| 4.2.2. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi | 39 |
| 4.2.3. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi | 47 |
| 4.2.4. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi | 53 |
| 4.2.5. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin optiksel özelliklerinin incelenmesi | 55 |
| 4.2.6. CBD yöntemiyle FTO üzerine NiO filmlerin elde edilmesi | 59 |
| 4.2.7. Sonuç..... | 71 |
| 4.3. Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (SILAR) Yöntemi | 73 |
| 4.3.1. Giriş..... | 73 |
| 4.3.2. SILAR yöntemiyle NiO filmlerin elde edilmesi | 74 |
| 4.3.3. SILAR yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi | 75 |
| 4.3.4. SILAR yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi | 78 |
| 4.3.5. SILAR yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi | 80 |
| 4.3.6. SILAR yöntemiyle FTO üzerine NiO filmlerin elde edilmesi..... | 83 |
| 4.3.7. Sonuç..... | 92 |

| | |
|---|------------|
| 4.4. Sol-Jel Döndürerek Kaplama Yöntemi | 94 |
| 4.4.1. Giriş..... | 94 |
| 4.4.2. NiO filmlerin sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilmesi..... | 95 |
| 4.4.3. Sol- jel döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi..... | 97 |
| 4.4.4. Sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi..... | 99 |
| 4.4.5. Döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin optiksel özelliklerinin incelenmesi..... | 101 |
| 4.4.6. Döndürerek kaplama yöntemiyle FTO üzerine NiO filmin elde edilmesi | 103 |
| 4.5. Ultrasonik Püskürtme Yöntemi..... | 109 |
| 4.5.1. Giriş..... | 109 |
| 4.5.2. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle NiO filmlerin elde edilmesi..... | 112 |
| 4.5.3. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi..... | 113 |
| 4.5.4. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi..... | 115 |
| 4.5.5. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen NiO filmlerinin optiksel özelliklerinin incelenmesi..... | 117 |
| 4.5.6. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle FTO üzerine NiO filmlerin elde edilmesi..... | 119 |
| 4.5.7. Sonuç..... | 126 |
| 5. TARTIŞMA ve SONUÇ | 128 |
| KAYNAKÇA..... | 131 |
| ÖZGEÇMİŞ | |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|-----|
| Çizelge 4.1. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerine ait yapısal parametreler | 43 |
| Çizelge 4.2. NiO filmlerin gözenekli yapısına ait parametreler | 55 |
| Çizelge 4.3. pH=8 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler | 64 |
| Çizelge 4.4. pH=9 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler | 66 |
| Çizelge 4.5. pH=10 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler | 68 |
| Çizelge 4.6. pH=11 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler | 70 |
| Çizelge 4.7. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin tanecik boyutları ve E_g değerleri..... | 77 |
| Çizelge 4.8. 1 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler | 86 |
| Çizelge 4.9. 3 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler | 87 |
| Çizelge 4.10. 5 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler | 89 |
| Çizelge 4.11. 7 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler | 91 |
| Çizelge 4.12. FTO kaplı cam üzerine elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler | 106 |
| Çizelge 4.13. 350°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filminin CV analizinden elde edilen parametreler | 122 |
| Çizelge 4.14. 400°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filminin CV analizinden elde edilen parametreler | 123 |
| Çizelge 4.15. 450°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filminin CV analizinden elde edilen parametreler | 125 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1. Metal ve geçiş metallerin periyodik tabloda gösterimi | 2 |
| Şekil 1.2. (a) Mott- Hubbard yalıtkanın şematik enerji-band diyagramları (sol taraf bağımsız elektron modeli, sağ taraf elektron-elektron etkileşim modeli), (b) Yük-transfer yalıtkanın şematik enerji band diyagramları (Sol taraf bağımsız elektron modeli, sağ taraf elektron-elektron etkileşim modeli) | 3 |
| Şekil 1.3. NiO'in NaCl yapısı..... | 4 |
| Şekil 1.4. Nikel oksitin izinli durumları [21]..... | 6 |
| Şekil 1.5. Nikel hidoksitin farklı fazlarını ve aralarındaki olası faz dönüşümlerini gösteren Bode şeması..... | 7 |
| Şekil 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu..... | 10 |
| Şekil 2.2. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve (b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bandında ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler | 11 |
| Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılımının iki farklı sıcaklık için şematik gösterimi [38] | 12 |
| Şekil 2.4. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi | 13 |
| Şekil 2.5. Silisyum atomuna arsenik katkılanması | 14 |
| Şekil 2.6. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K ve b) $T > 0$ K sıcaklıkta enerji bant diyagramı . | 15 |
| Şekil 2.7. Si kristaline B atomu katkılanması..... | 16 |
| Şekil 2.8. p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K ve (b) yüksek sıcaklıklarda bant diyagramı ... | 16 |
| Şekil 2.9. (a) n-tipi ve (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri | 17 |
| Şekil 3.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması..... | 18 |
| Şekil 3.2. SEM'de elektron-numune etkileşimi..... | 21 |
| Şekil 3.3. Yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu | 23 |
| Şekil 3.4. Direkt bant geçişi..... | 25 |
| Şekil 3.5. Bir yarıiletkende indirekt vadiler arası geçiş..... | 27 |
| Şekil 3.6. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi..... | 28 |
| Şekil 3.7. Moleküllerdeki (a) simetrik titreşim (b) asimetrik titreşim, (c) bükülme titreşimleri..... | 29 |
| Şekil 3.8. Gerilme ve bükülme titreşimlerinin dalgaboyununun fonksiyonu olarak gösterilmesi..... | 29 |
| Şekil 3.9. Rayleigh saçılması, stokes ve anti-stokes saçılmalarının şematik gösterimi . | 30 |
| Şekil 3.10. Dönüşümlü voltametri kullanılarak kullanılan üçlü elektrot sistemi..... | 32 |
| Şekil 3.11. (a) Dönüşümlü voltametri potansiyel taramasının zamanla değişimi (b) dönüşümlü voltamogram | 32 |
| Şekil 3.12. Dönüşümlü akım gerilim grafiğinin parametrelerini gösterir voltamogram | 33 |
| Şekil 3.13. Kullanılan elektrokimyasal hücre ve Electrochemical Quartz Potansiyometre cihazının fotoğrafları..... | 34 |
| Şekil 3.14. “smart windows” aygıtın şematik gösterimi. (Oklar uygulanan elektrik alan altında hareket eden pozitif iyonların hareketini göstermektedir) | 35 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.1. CBD deney düzeneğinin şematik gösterimi | 38 |
| Şekil 4.2. CBD yöntemiyle elde edilen β - Ni(OH) ₂ filmlerin XRD desenleri | 40 |
| Şekil 4.3. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri..... | 42 |
| Şekil 4.4. Nikel hidroksit filmlere ait (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları..... | 44 |
| Şekil 4.5. Nikel oksit filmlere ait (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları | 46 |
| Şekil 4.6. (a) pH= 8, (b) pH= 9 değerlikli banyolarla elde edilen nikel hidroksit filmlerin SEM görüntüleri | 48 |
| Şekil 4.7. (a) pH= 8, (b) pH= 9 değerlikli banyolarla elde edilen nikel oksit filmlerin SEM görüntüleri (iç resimler NiO filmlerinin kesit görüntüleridir) | 51 |
| Şekil 4.8. Hekzagonal nikel hidroksit oluşumunu gösteren SEM görüntüsü | 53 |
| Şekil 4.9. NiO filmlerin 77 K sıcaklıkta N ₂ adsorpsiyon izotermi..... | 55 |
| Şekil 4.10. (a) Nikel hidroksit ve (b) nikel oksit filmlere ait soğurma spektrumları..... | 57 |
| Şekil 4.11. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ - hv grafikleri | 58 |
| Şekil 4.12. CBD yöntemiyle FTO kaplı cam altlık üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri (Diğer pikler FTO'ya aittir) | 60 |
| Şekil 4.13. Çakışan FTO ve NiO (111) piklerinin çözülmesi..... | 60 |
| Şekil 4.14. pH=8 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait CV voltamogramları | 64 |
| Şekil 4.15. (a) pH=8 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmin sol tarafında oluşan kararmayı gösteren fotoğraf | 65 |
| Şekil 4.16. pH=9 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar | 66 |
| Şekil 4.17. (a) pH=9 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmin sol tarafında oluşan kararmayı gösteren fotoğraf | 67 |
| Şekil 4.18. pH=10 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar | 68 |
| Şekil 4.19. (a) pH=10 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmin sol tarafında oluşan kararmayı gösteren fotoğraf | 69 |
| Şekil 4.20. pH=11 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar | 70 |
| Şekil 4.21. (a) pH=11 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmin sol tarafında oluşan kararmayı gösteren fotoğraf | 71 |
| Şekil 4.22. NiO filmlerinin SILAR yöntemiyle büyütülmesinin şematik gösterimi | 75 |
| Şekil 4.23. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri. 76 | |
| Şekil 4.24. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlere ait Raman spektrumları | 78 |
| Şekil 4.25. (a) 1 SILAR (b) 3 SILAR döngüsleriyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin SEM görüntüleri | 79 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.26. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin absorpsiyon spektrumları | 81 |
| Şekil 4.27. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlere ait $(\alpha h\nu)^2 - hv$ grafikleri..... | 82 |
| Şekil 4.28. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin geçirgenlik spektrumları | 83 |
| Şekil 4.29. SILAR yöntemiyle FTO üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri (Diğer pikler FTO'ya aittir) | 84 |
| Şekil 4.30. 1 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar..... | 85 |
| Şekil 4.31. (a) 1 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filminin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmde oluşan kararmayı gösteren fotoğraf | 86 |
| Şekil 4.32. 3 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar..... | 87 |
| Şekil 4.33. (a) 3 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmde oluşan kararmayı gösteren fotoğraf | 88 |
| Şekil 4.34. 5 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar..... | 89 |
| Şekil 4.35. (a) 5 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmde oluşan kararmayı gösteren fotoğraf | 90 |
| Şekil 4.36. 7 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar..... | 91 |
| Şekil 4.37. (a) 7 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmde oluşan kararmayı gösteren fotoğraf | 92 |
| Şekil 4.38. Sol- jel döndürerek kaplama yöntemi için kullanılan deney düzeneği | 95 |
| Şekil 4.39. Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen NiO filmlerinin üretim şeması... 96 | |
| Şekil 4.40. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin XRD desenleri..... | 97 |
| Şekil 4.41. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin Raman spektrumları | 98 |
| Şekil 4.42. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin SEM görüntüleri | 100 |
| Şekil 4.43. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin absorpsiyon spektrumları..... | 101 |
| Şekil 4.44. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim hv$ grafikleri..... | 102 |
| Şekil 4.45. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin geçirgenlik spektrumları | 103 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 4.46. FTO altlık ve döndürerek kaplama yöntemiyle FTO üzerine elde edilen NiO filminin XRD desenleri..... | 104 |
| Şekil 4.47. Döndürerek kaplama yöntemiyle FTO üzerine elde edilen NiO filmlerin CV voltamogramları..... | 105 |
| Şekil 4.48. (a) Döndürerek kaplama yöntemiyle FTO kaplı cam üzerine elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama sonrası geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmdeki kararmayı gösteren fotoğraf..... | 107 |
| Şekil 4.49. Ultrasonik püskürtme yönteminin şematik gösterimi | 110 |
| Şekil 4.50. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli püskürtme yöntemleri..... | 111 |
| Şekil 4.51. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında cam üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri | 114 |
| Şekil 4.52. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin Raman spektrumları | 114 |
| Şekil 4.53. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam altlık üzerine farklı taban sıcaklıklarında elde edilen NiO filmlerinin 100 kX büyütmedeki SEM görüntüleri.... | 116 |
| Şekil 4.54. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin absorbands spektrumları | 117 |
| Şekil 4.55. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ grafikleri..... | 118 |
| Şekil 4.56. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin geçirgenlik eğrileri..... | 119 |
| Şekil 4.57. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle FTO üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri..... | 120 |
| Şekil 4.58. 350 °C taban sıcaklığında elde edilen NiO filmin CV voltamogramları.... | 121 |
| Şekil 4.59. 350°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama sonrası geçirgenlik spektrumları | 122 |
| Şekil 4.60. 400°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filmin CV voltamogramları..... | 123 |
| Şekil 4.61. 400°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama sonrası geçirgenlik spektrumları | 124 |
| Şekil 4.62. 450°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filmin CV voltamogramları..... | 125 |
| Şekil 4.63. 450°C taban sıcaklığında FTO üzerine elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama sonrası geçirgenlik spektrumları..... | 126 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- E** : Enerji
- E_a** : Katkılı yarıiletkende akseptör enerji seviyesi
- E_c** : İletim bandı enerji seviyesi
- E_d** : Katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi
- E_F** : Fermi enerji seviyesi
- E_{Fi}** : Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi
- ε_r** : Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
- E_g** : Yasak enerji aralığı
- E_H** : Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi
- E_v** : Valans bandı enerji seviyesi
- f(E)** : Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
- h** : Planck sabiti
- I** : Işın şiddeti
- I₀** : Materyale gelen ışının şiddeti
- k** : Boltzman sabiti
- m_e** : Elektronun kütlesi
- m_e** : İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
- m_h** : Holün kütlesi
- m_h** : Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
- n** : İletim bandındaki elektronların yoğunluğu
- p** : Valans bandındaki hollerin yoğunluğu
- n_o** : Kırılma indisi
- N_a** : Katkılı yarıiletkende akseptör yoğunluğu
- N_d** : Katkılı yarıiletkende donör yoğunluğu
- n_i** : Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu

- p** : Valans bandındaki hollerin yoğunluğu
- n** : İletim bandındaki elektronların yoğunluğu
- T** : Sıcaklık
- α** : Lineer absorpsiyon katsayısı
- Δx** : Numunenin kalınlığı
- λ_g** : Gelen fotonun dalgaboyu
- θ** : Bragg açısı
- v** : Işığın frekansı
- I_{pc}** : Katodik akım
- E_{pc}** : Katodik pik potansiyeli
- I_{pa}** : Anodik Akım
- E_{pa}** : Anodik pik potansiyeli
- P** : Denge basıncı
- P_0** : Adsorplananın denge buhar basıncı,
- P/P_0** : Bağlı basınç
- V** : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın hacmi
- V_m** : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın tek tabaka hacmi
- c** : Adsorpsiyon ısı sabiti
- $\Delta(OD)$** : Optik yoğunluk değişimi
- Q_a** : Yükseltgenme sırasında filme giren yük
- Q_c** : İndirgenme sırasında filmde çıkan yük
- T_k** : Kararma sonrası filmin geçirgenliği
- T_b** : Beyazlama sonrası filmin geçirgenliği
- (hkl)** : Bir kristal düzleminin miller indisleri
- a** : Kristalografik örgü parametresi
- d** : Kristal düzlemleri arası mesafe

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Son 70 yılda yarıiletken materyallerdeki gelişmeler bilgi toplumunu birçok açıdan etkileyen daha önce hayal edemeyeceğimiz mikroelektronik ve optoelektronik aygıtların yapımını sağlamıştır. 1947 yılında Bardeen, Brattain ve Shockley tarafından transistörün icadı bilgi toplumunun doğuşuna sebep olmuştur. Yarıiletken teknolojisindeki gelişmeler yarıiletkenlerin yapısı, özellikleri, sentezlenmesi, performans ve karektarizasyonu alanındaki gelişmelerle birlikte hızla büyümüştür. Günümüzde yarıiletken endüstrisi milyarlarca dolarlık hacme sahip bir ekonomi haline gelmiştir. Yarıiletken endüstrisinin bu kadar genişlemesinin sebebi insanoğlunun bilgiye ve enerjiye olan ihtiyacıdır.

Yarıiletkenlerin iletkenliği tipik metal ve yalıtkanlar arasındadır. Dirençleri negatif sıcaklık katsayısına sahiptir ve elektriksel iletkenlikleri katkılamaıyla, sıcaklıkla, yük taşıyıcı injeksiyonuyla, optik uyarmayla değiştirilebilir. Elektriksel iletkenliğin bu şekilde kontrol edilebilmesi yarıiletkenleri transistör ve fiber optik ağlarda bilgi taşınması gibi birçok uygulama için özel kılmaktadır. Günümüzdeki bilgisayar teknolojisi temel olarak transistörlerin “on – off” anahtar açma kapama hızı üzerine geliştirilmekteyken, ışık dalgalarıyla gerçekleştirilen sistemde bir uçta foton kaynağı olarak yarıiletken tabanlı lazer ve diğer uçta fotodetektörler temel alınmaktadır.

Yarıiletken malzeme tek kristal, polikristal ve amorf şeklinde elde edilebilmektedir. Tek kristal filmlerin üretimi ileri teknoloji ve yüksek maliyet gerektirdiğinden daha çok düşük maliyetli ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodetektörler, lazerler, transistörler, diyotlar, fotovoltatik piller ve dedektörleri gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler.

1.2. Metal Oksit Yarıiletkenler

Metal oksit yarıiletkenler sahip oldukları yapısal, elektronik ve optik özelliklerden dolayı önemli bir yere sahiptir. Metal oksitler, oda sıcaklığında bant aralığına bağlı olarak metalik, yarıiletken ya da yalıtkan özellik gösterirler. Metal oksitlerin kullanım alanlarından bazıları, mikroelektronik devreler, sensörler, piezoelektrik aygıtlar, yakıt hücreleri, paslanmaz kaplamalar, katalizörler, manyetik hafıza ve fotoelektrokimyasal

hücrelerdir [1]. Şekil 1.1.'de periyodik tabloda yer alan metal ve geçiş metali elementler görülmektedir.

The periodic table is color-coded to show transition metals and other metals. Transition metals are highlighted in red, and other metals are highlighted in purple. The table includes group labels (IA, IIA, IIIA, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB, IIB, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA) and element symbols (H, He, Li, Be, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn).

Şekil 1.1. Metal ve geçiş metallerin periyodik tabloda gösterimi

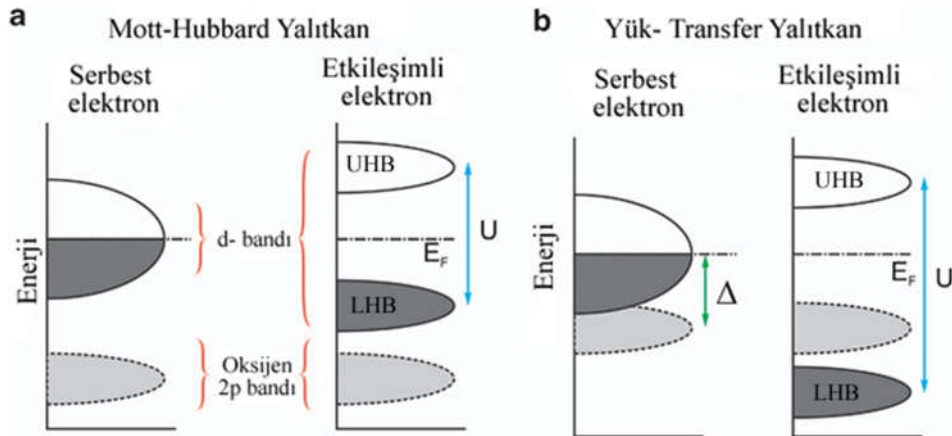
Geçiş metal oksitleri sahip oldukları farklı elektriksel özellikleriyle diğer metal oksitlerden ayrılmaktadır. Geçiş metal oksitler uzun süreden beri bilinmesine rağmen son yıllarda giderek artan bir ilgiye sahip olmuştur. Bu ilginin başlıca sebeplerinden ilki, fiziksel özelliklerinin sıcaklık, basınç ve stokiometriye bağlı olarak değişiklikler göstermesidir. Geçiş metal oksitlerin elektriksel ve manyetik özellikleri yalıtkan, yarıiletken, metalik, süperiletken, ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik gibi geniş bir spekturuma sahiptir. Çizelge 1.1.'de taban durumundaki bazı geçiş metal oksitlerin elektriksel ve manyetik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Taban durumundaki bazı geçiş metal oksitlerin elektriksel ve manyetik özellikleri

| | |
|--------------------------------|---|
| Mott yalıtkan : | Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiO, CoO, MnO, La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ |
| Yarıiletken : | V_2O_5 , Cu_2O , VO_2^b , V_2O_3^b , Fe_3O_4^b , Ti_2O_3^b |
| Metal : | CrO_2 |
| Yüksek sıcaklık süperiletken : | $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ |
| Antiferromanyetik : | NiO, CoO, La_2CuO_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ |
| Ferromanyetik : | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, natural Fe_3O_4 |
| Ferrimanyetik : | CrO_2 , K_2CuF_4 |

İkinci olarak, Mott- Hubbord yalıtkanlığa sahip olmaları. Son olarak, antiferromanyetik Mott- Hubbard yalıtkanlarla yakın ilişki içinde olan yüksek sıcaklık süperiletkenlerin tüm dünyada sahip olduğu ilgidir.

Geçiş metal oksitlerin fiziksel özellikleri sahip oldukları geometrik ve elektronik yapıya bağlıdır. Kısmen dolu $3d$ -orbitleriyle karakterize edilen $3d$ geçiş metal oksitlerin ilginç fiziksel özelliklerini araştırmak için deneysel ve teorik birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle bu materyallerin yalıtkan davranışını açıklamak için yoğun çalışmalar devam etmektedir. Bu yalıtkan özellik elektron- elektron etkileşimiyle ilişkilendirilmiştir. Mott elektron–elektron etkileşiminin nasıl yalıtkanlığa sebep olduğunu açıklamış ve bu tip yalıtkanlar Mott yalıtkanı olarak adlandırılmıştır [2]. Mott yalıtkanlığı ilk olarak Ti_2O_3 V_2O_3 Cr_2O_3 MnO FeO , CoO , NiO ve CuO $3d$ geçiş metal oksitlerinde çalışılmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda NiO , CoO ve CuO gibi d bandları kısmen dolu olan geçiş metal oksitlerin Mott- Hubbard veya yük transfer yalıtkan özellik gösterdiği belirlenmiştir [3]. Bu tür geçiş metal oksitlerin elektronik özellikleri serbest atom modeliyle tam olarak açıklanamaz. Bu modele göre kısmen dolu d - orbitallerine sahip metal oksitlerin iletken özellik göstermesi gerekir. Mott- Hubbard modeline göre, d bandındaki kuvvetli elektron- elektron etkileşimi sonucu d bandı alt Hubbard bant (LHB) ve yukarı Hubbard bant (UHB) olmak üzere iki ye ayrılır. Bu iki bant Hubbard parametresiyle (U) birbirinden ayrılır (Şekil 1.2.).



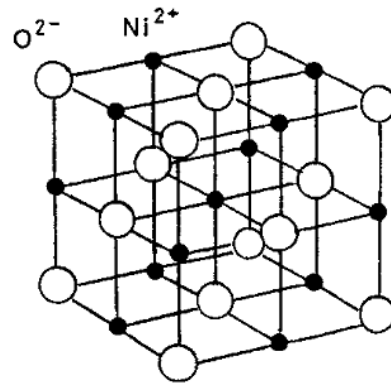
Şekil 1.2. (a) Mott- Hubbard yalıtkanın şematik enerji-band diyagramları (sol taraf bağımsız elektron modeli, sağ taraf elektron-elektron etkileşim modeli), (b) Yük- transfer yalıtkanın şematik enerji band diyagramları (Sol taraf bağımsız elektron modeli, sağ taraf elektron-elektron etkileşim modeli)

Kuvvetli elektron- elektron etkileşiminin bir diğer sonucu yük-transfer yalıtkanıdır. Bu tip materyallerde en düşük uyarılma seviyesi $d-d$ uyarılması değildir. Bunun yerine oksijen $2p$ -bandından metal d bandına olan uyarılmalar en düşük uyarılma seviyeleridir. Bu uyarılma için gerekli olan enerji Δ ile gösterilir. Şekil.1.2.'de görüldüğü gibi $U > \Delta$ ise material yük-transfer yalıtkanı, $\Delta > U$ ise materyal Mott- Hubbard yalıtkanı olarak tanımlanır.

NiO deneysel ve teorik çalışmalarla geniş yasak enerji aralığına sahip yük-transfer yalıtkanı olarak rapor edilmesine rağmen, NiO'in yalıtkan mekanizmasının yük-transfer ve Mott- Hubbard mekanizmasının karışımı olduğunu rapor eden çalışmalarda mevcuttur [4, 5].

1.3. Nikel Oksit

Nikelin elektronik yapısı $1s_2 2s_2 2p_6 3s_2 3p_6 3d_8 4s_2$ şeklindedir. Dış yörünge elektronları $3d_8 4s_2$ şeklindedir. Nikelin oksidasyon durumları 0, +1, +2, +3 ve +4'tür. En önemli oksitlenme durumu normal şartlar altında +2'dir. Nikel farklı metallerle çeşitli alaşımlar oluşturulabilir. Genellikle malzemenin sertliğinin, dayanıklılığının artırılması ve paslanmayı önlemek amacıyla diğer metallere katkılanır. En ünlü alaşımı paslanmaz çeliktir. Nikel oksit (NiO) 3d geçiş metal oksitlerindedir. NiO NaCl kristal yapısına sahip ve antiferromanyetik bir malzemedir. Şekil 1.3.'de yüzey merkezli kübik NiO'in kristal yapısı görülmektedir. NiO'e ait NaCl yapı iki tane yüzey merkezli kübik yapıdan oluşur. Ni^{2+} iyonlarından biri 0, 0, 0 noktasında yer alır, diğer O^{2-} iyonları ise orijinle küp kenarlarının ortasında $a/2, 0, 0$ noktalarında yer alır. Burada a örgü parametresidir. Kübik NiO'in örgü parametresi $4,173 \text{ \AA}$ 'dır.



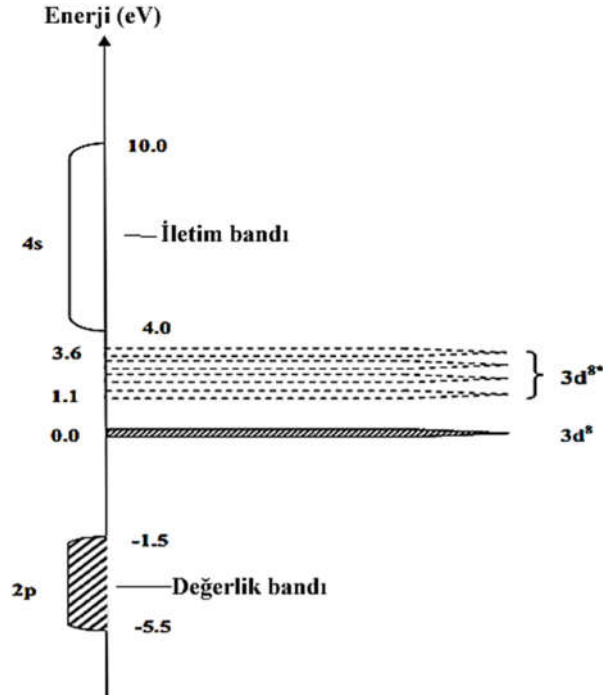
Şekil 1.3. NiO'in NaCl yapısı

Stokiyometrik NiO, 3d orbitallerinin kısmen dolu olmasına rağmen bir yalıtkandır. Tek kristal NiO $6,67 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahiptir [6]. NiO sahip olduğu mükemmel kimyasal tutarlılık, optik, elektriksel ve manyetik özelliklerden dolayı özel bir ilgiye sahiptir ve birçok alanda kullanılmaktadır [7]. NiO şarj edilebilir bataryalarda pozitif elektrot olarak uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. NiO filmler tungsten oksitten sonra en popüler elektrokromik malzemelerden biridir. NiO filmler anodik elektrokromizm gösterir bu yüzden elektrokromik aygıtlar ve akıllı cam (smart window) teknolojisinde tungsten oksitle beraber karşıt elektrot olarak kullanılmaktadır. NiO, OH^-/H^+ ve Li^+ iyonlarının depolaması için mükemmeldir. NiO filmler solar termal absorblayıcı olarak, O_2 elde edilmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal süper kapasitör uygulamalarında, optik gaz sensörü olarak, spin valf filmlerde antiferromanyetik tabaka olarak, elektronikte p-tipi saydam iletken film olarak ve yakıt hücreleri gibi birçok teknolojik uygulama alanına sahiptir [8-18].

Tam stokiyometrik nikel oksit mükemmel bir yalıtkandır, ama stokiyometrik NiO elde etmek zordur. NiO her zaman oksijen fazlalığından kaynaklı metal fakiridir. Fazla oksijen NaCl yapı içinde kendine yer bulamaz. Bunun yerine Ni^{2+} boşlukları oluşur. Bu da p- tipi iletkenlik göstermesine sebep olur. Yapıda oluşan Ni^{2+} boşluklarının yanısıra, safsızlık ve kristal kusurları genellikle NiO yapıda mevcuttur [19].

NiO'in elektriksel iletkenliği elde etme yöntemine göre değişkenlik gösterir. Literatürde NiO'in elektriksel iletkenliği 500K sıcaklıktaki $10^{-2}(\Omega\text{m})^{-1}$ ve 30K sıcaklıktaki $10^{-10}(\Omega\text{m})^{-1}$ değerleri aralığında rapor edilmiştir [20]. Valans bandı Fermi seviyesine yaklaşık 2 eV'ta lokalize olmuş 3d durumlardan oluşur. İletim bandı nikelin doldurulmamış 3d, 4s ve 4p durumlarından oluşur. Yasak enerji aralığı 2,7- 4 eV aralığında filmin elde etme koşullarına göre değişkenlik gösterir. Kırılma indisi 620 nm dalgaboyunda 2,33 olarak rapor edilmiştir [19, 21, 22].

Nikel oksitin optik özellikleri başlıca yasak enerji aralığındaki Ni^{2+} iyonlarının d-d geçişleri ile belirlenir. Her bir Ni^{2+} iyonu 6 tane O^{2-} iyonuyla çevrelenir. Bu şekilde O^h simetrisine sahip bir oktahedron oluştururlar. d-orbitallerinin asimetric yöneliminden dolayı O^{2-} ligandlarla daha kuvvetli elektrostatik kovalent bağlar oluştururlar. Bu da d- elektron durumlarının yarılmasına sebep olur. [23, 24]. Şekil 1.4.'te NiO'in izinli enerji durumları verilmiştir.



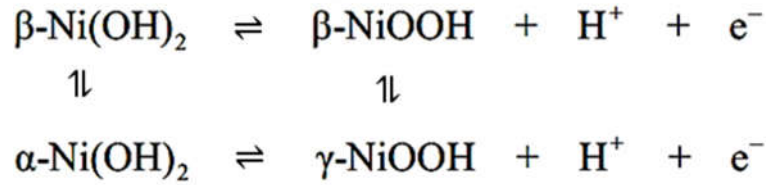
Şekil 1.4. Nikel oksitin izinli durumları [21]

Valans band 4 eV genişliğindedir ve iletim bandı 6 eV genişliğindedir. Stokiyometrik NiO yeşilimsi renktedir, oksijen zengini stokiyometrik olmayan NiO siyah renklidir. NiO'in rengi yapıdaki oksijen oranına bağlıdır. Stokiyometrik NiO'in yeşil gözükmesinin sebebi, kırmızı (1,5 eV), violet (2,75 eV) ve yeşil (2,5 eV) bölgedeki kuvvetli absorpsiyonlardır [25]. Tek kristal NiO'in $3d^8-3d^74s$ geçişinin uyarılmasıyla, 4s bandına 1 elektron yerleşmesiyle oluşan yasak enerji aralığı 3,8 eV'tur. Nano yapılı NiO filmlerde yasak enerji aralığı 3,6 eV olarak rapor edilmiştir [19]. Düşük enerji aralıklarında oluşan optik geçişler, yasak bölgedeki yerleşik olan durumlardan dolaydır. Kristal örgüdeki kusurlar ve doymamış bağlar yerleşik durumların oluşumuna sebep olur. Ni^{2+} boşluklarının sebep olduğu kusurlar valans bandın hemen üstünde yer alır. Dengelenmemiş her Ni^{2+} boşluğu, yük dengesini sağlamak için iki Ni^{3+} iyonun oluşmasına sebep olur. Ni iyonlarının yükseltgenme durumundaki bu değişimi UV ve görünür bölgelerdeki absorpsiyonu etkiler [26]. Nikel oksit filmlerin elde edilmesinde nikel hidroksitin dehidrasyonu yöntemi önemlidir.

1.4. Nikel Hidroksit ve Nikel Oksi-Hidroksit

Nikel hidroksit, hidroksil iyonlarının Ni^{2+} iyonlarıyla oluşturduğu hekzagonal paketlerin oktahedral yerlere yerleşmesiyle oluşan hekzagonal yapıya sahiptir. Nikel hidroksitin α ve β şeklinde iki fazı vardır. İki faz arasındaki fark kararlılık için gerekli olan su miktarıdır. α fazı az suda oluşurken β fazı fazla suda oluşur. α fazı nikel hidroksitte tabakalar arası uzaklık 0,76 nm'dir ve tabakalar rastgele dizilmiştir. β fazında ise nikel hidroksit tabakalar arası uzaklık 0,46 nm'dir ve tabakalar daha düzgün sıralanmıştır. α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fazı alkaline elektrolit içinde kararlı değildir ve β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fazına dönüşür [27].

Bu iki faz da dehidrasyon sonucu sırasıyla β - NiOOH ve γ - NiOOH oksidasyon hidroksit fazlarına dönüşür. Faz dönüşümleri Bode tarafından Şekil 1.5.'teki gibi açıklanmıştır [28].



Şekil 1.5. Nikel hidroksitin farklı fazlarını ve aralarındaki olası faz dönüşümlerini gösteren Bode şeması

α ve β fazlarının yoğunlukları sırasıyla 2,6 g/cm³ ve 3,6 g/cm³ olarak rapor edilmiştir. Nikel hidroksit 3,6– 3,9 eV aralığında değişen yasak enerji aralığına sahip n-tipi bir yarıiletkenidir. Oksidasyon hidroksit fazları 1,7- 1,8 eV bant aralığına sahip p-tipi bir yarı iletkenidir [29]. Nikel hidroksitler kötü kristalleşmenin sonucu olarak her zaman proton boşluklarına sahiptirler. Tanecik boyutu azaldıkça proton boşlukları artar. Bu da oksidasyon hidroksit fazlarında 1,5 eV civarında optik geçişlere sebep olur [30]. α ve β fazlarının kırılma indisi 633 nm dalga boyunda sırasıyla 1,41 ve 1,46 olarak rapor edilmiştir. Oksidasyon hidroksitlerin kırılma indisi 1,54 ve 1,74'tür. Nikel hidroksit ve oksidasyon hidroksitlerin elektronik yapısı NiO ile aynı özelliği gösterir. Yük geçişleri Ni_{3d} ve O_{2p} durumları arasında gerçekleşir [31]. Nikel hidroksit tüm şarj edilebilir Cd-Ni ve MH-Ni nikel tabanlı bataryalarda pozitif elektrot olarak kullanılmaktadır. Şarj edilebilir bataryaların kapasiteleri ve ömürleri nikel hidroksit ve karşıt elektrotun özelliklerine bağlıdır [32-34]. Şarj edilebilir pillerde kendi kendine deşarj mekanizması γ - NiOOH fazının çözünmesi ve

tekrar β -Ni(OH)₂ fazında kristalleşmesi ile ilgilidir. Nikel oksit-hidroksit Zn/NiOOH pillerde katod olarak da kullanılmaktadır [27, 35].

1.5. Amaç

NiO filmlerinin elde edilmesinde düşük maliyete sahip ve büyük alanlarda daha kolay üretim yapılabilmesi bakımından kimyasal yöntemler tercih edilmiştir. Bu çalışmada; NiO filmleri kimyasal banyo depolama (CBD), ardışık adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR), sol-jel döndürerek kaplama ve ultrasonik püskürtme yöntemleri ile cam üzerine ve flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam üzerine elde edilecektir. XRD, FT-IR, Raman spektroskopileri, SEM ve optik analizleriyle elde edilen filmlerin bazı fiziksel özelliklerini incelenmesi ve film üretme yönteminin ve deney parametrelerinin film oluşumu üzerindeki etkileri incelenecektir. Dönüşümlü voltametri ölçümleriyle filmlerin elektrokimyasal davranışları ve elektrokromik uygulamalar için kararlılığı incelenecektir.

Üretilen filmlerin optik, yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal özelliklerinin analiz edilmesiyle NiO filmlerin; güneş pili, gaz sensörü, süperkapasitör ve elektrokromik aygıtlar gibi uygulama alanlarındaki kullanımı açısından deney koşulları araştırılacaktır.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Yarıiletkenler, elektronik yapılarından dolayı iletkenlerden ve yalıtkanlardan farklılıklar gösteren katıların ayrı bir sınıfıdır. Yarıiletkenleri farklı kılan katkılama ve ısı, ışık gibi dış uyarmalarla elektriksel özelliklerinin kontrol edilebilmesidir.

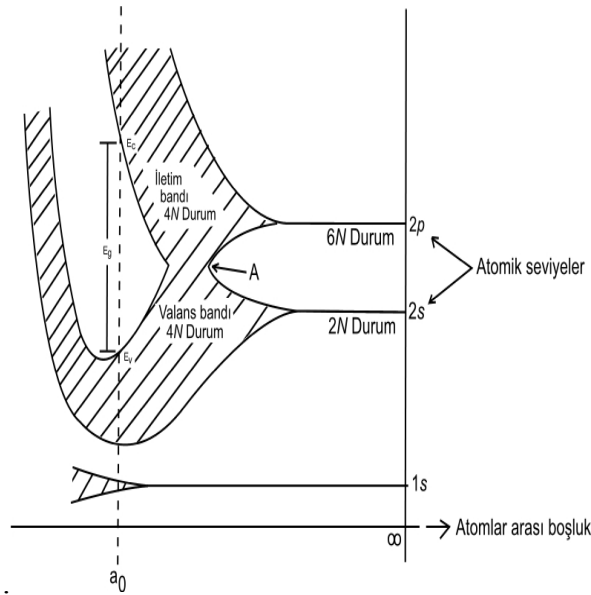
Oda sıcaklığında, metallerin özdirençleri 10^{-8} - 10^{-4} Ω cm arasında, yarıiletkenlerin özdirençleri 10^{-2} - 10^9 Ω cm arasında yalıtkanların özdirençleri ise 10^9 - 10^{20} Ω cm arasında değişmektedir. Bu sınırlar keskin olmamakla beraber özdirençleri 10^9 Ω cm' den büyük olan malzemeler yalıtandır. Mutlak sıfırda saf yarıiletkenler yalıtkan özellik gösterir [36]. Yarıiletkenlerin önemli ayırt edici özelliklerinden birisi iletkenliğinin sıcaklığa bağlı olmasıdır. Metallerin iletkenliği artan sıcaklıkla azalırken yarıiletkenlerin iletkenliği artan sıcaklıkla artmaktadır. Bir yarıiletkenin kullanım alanlarını belirleyen en önemli parametrelerden birisi yasak enerji aralığıdır.

Elektronik ve optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bazı yarıiletkenler periyodik tablonun IV. grubunda yer alan Si, Ge vb. element yarıiletkenlerdir. İki ya da daha fazla elementin bir araya gelerek oluşturdukları yarıiletkenler yapılara bileşik yarıiletken denir. Teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bazı bileşik yarıiletkenler; III-V grubu AlAs, GaAs, GaP, GaN, InP, InAs, InSb gibi bileşik yarıiletkenler, II-VI grubu ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe gibi bileşik yarıiletkenler, IV-VI grubu PbS, PbSe, PbTe gibi bileşik yarıiletkenler, $Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_{1-x}P_x$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ gibi üçlü yarıiletkenler ve $Ga_xIn_{1-x}AsP_{1-y}$ gibi dörtlü yarıiletkenlerdir.

Bunlar arasında Si elektronik aygıt uygulamalarında kullanılan en önemli materyallerden biridir. Bunun nedeni Si tabanlı aygıt üretiminin çok ileri seviyelere ulaşmış olması ve kolay bir şekilde yapısal kusurlar içermeyecek şekilde üretiminin yapılabilmesidir. Yüksek hızlı elektronik ve optoelektronik aygıt uygulamaları için bir diğer önemli yarıiletken ise yüksek elektron mobilitesine sahip olan GaAs'dir. Günümüz teknolojisinde merkezi bir rol oynayan yarıiletkenler, diyot, transistör ve entegre devreler gibi devre bileşenlerinin yanı sıra, fotovoltaik pil, dedektör, termistör gibi aygıtların yapımında kullanılmaktadır.

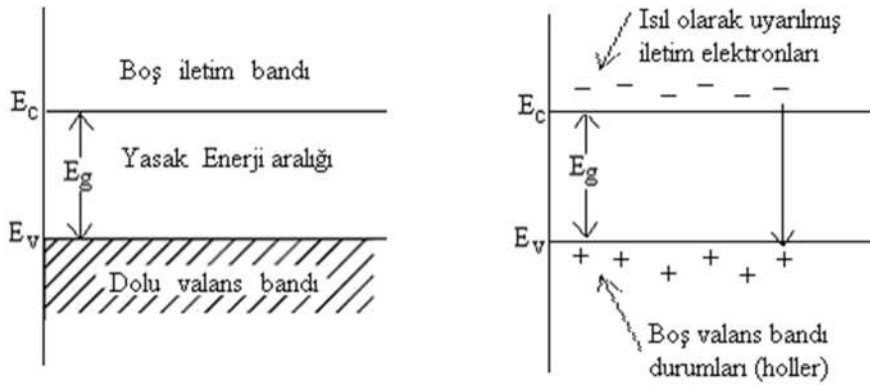
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

Bir atom izole durumda bulunduğu elektronlar belirli enerji seviyelerinde bulunabilirler. Fakat kristal oluşurken kısalan atomlar arası mesafe bu enerji seviyelerini Pauli dışarlama ilkesi koşulunca değişime uğrattır. Şekil 2.1.'de karbon atomuna ait enerji bantlarının oluşumu verilmiştir. Karbon atomu 6 elektrona sahiptir ve elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. En dış yörüngede ($n=2$), s seviyesinde 2 tane, p seviyesinde 2 tane olmak üzere, toplam 4 tane valans elektronu bulunmaktadır. Aralarında eşit uzaklık bulunan N tane izole edilmiş C atomu ele alalım. Atomlar arası mesafe büyük olduğu durumda, çeşitli alt kabuklara ait elektron enerji seviyeleri izole şekildedir. Atomlar arası mesafe azalırken 2p kabuğundaki 6N durumda enerji yarılmaları başlar. Benzer şekilde, 2N durum içeren 2s kabuğu da diğer bir bant oluşturacak şekilde yarılmaya başlar. Atomlar arası mesafe daha da azaldığında üst bant 2N alt bant 8 N durumlu ve 4N elektron içeren daha geniş bir enerji bandı oluşturacak şekilde birleşirler. Atomlar arası mesafe küçülmeye devam ederken, aslında 2s ve 2p olan durumların sürekliliği bir kez daha 2 banda yarılr. Bu iki bandın her biri, şimdi tam olarak 4N durum içerirler. Atomlar arası denge mesafesinde (a_0), bu bantlar E_g genişliğinde bir "yasak enerji aralığı" ya da yasak bölge ile ikiye ayrılır. Tamamen dolu olan alttaki banda valans bandı denir. Üstteki banda ise iletim bandı denir [37].



Şekil 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu

Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı, $T=0$ K sıcaklıkta tamamen dolu elektronik durumlardan oluşan bir valans bandı, tamamen boş bir iletim bandı ve bu iki bandı birbirinden ayıran yasak enerji aralığı şeklindedir (Şekil 2.2(a.)). Bir yarıiletkende $T=0$ K sıcaklığında valans bandın tamamen elektronlar ile dolu olması nedeniyle elektriksel iletim söz konusu değildir. Bu durumda yarıiletken yalıtkan özellik gösterir. Daha yüksek sıcaklıklarda elektronlar tarafından enerji absorbe edilmesi ile elektron- elektron bağı kırılabilir ve elektron serbest yük taşıyıcısı olarak elektriksel iletme katkıda bulunur. İletim bandına geçen elektronlar geride hol adı verilen boşluklar bırakırlar. Diğer bağlardaki valans elektronları tarafından bu boşluklar doldurulurken yeni boşluklar oluşur. Boşluklar sanki hareket ediyor gibi olurlar. Böylece holler de pozitif yüklü serbest yük taşıyıcıları olarak değerlendirilir (Şekil 2.2(b.)). Bir yarıiletkende elektriksel iletme hem iletim bandındaki elektronlar hem de valans bandındaki holler katkıda bulunurlar. Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin yoğunluğu artar. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur [38].



Şekil 2.2. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve (b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bandında ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler

2.3. Taşıyıcı Yoğunluğu ve Has Yarıiletkenler

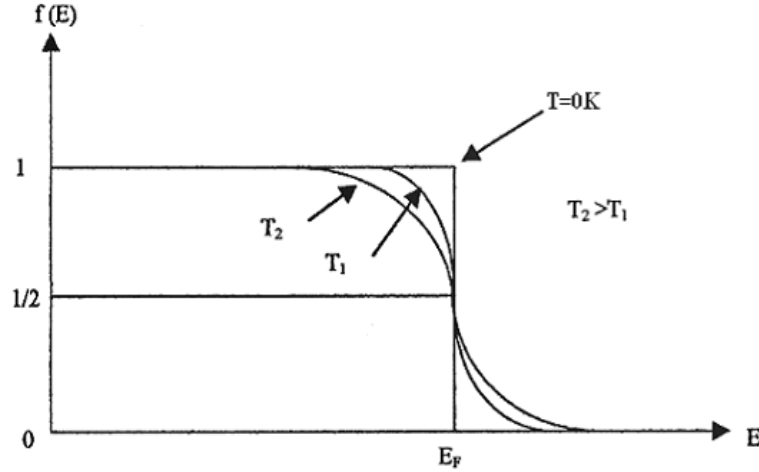
Yarıiletkenlerde akım taşınımı elektronlarla ve hollerle sağlanır ve serbest taşıyıcı ya da kısaca taşıyıcı olarak adlandırılırlar. Birim hacimdeki taşıyıcıların sayısı, yarıiletkenin önemli bir özelliğidir ve yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirler.

Taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} + 1} \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir [38]. Burada E_F , Fermi enerji seviyesi ve k , Boltzmann sabitidir.

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, T sıcaklığında elektronun E enerji seviyesini işgal etme olasılığını verir. Bu fonksiyonun E enerjisine göre değişimi Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılımının iki farklı sıcaklık için şematik gösterimi [38]

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu incelenirse; $T \rightarrow 0$ K iken, $E < E_F$ için $f(E) = 1$ ve $E > E_F$ için de $f(E) = 0$ elde edilir. Buna göre $T = 0$ K iken E_F 'nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve E_F 'nin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur. $T > 0$ K ve $E = E_F$ için $f(E) = 1/2$ olur. $(E - E_F) \gg kT$ olması durumunda Eşitlik (2.1) Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonuna

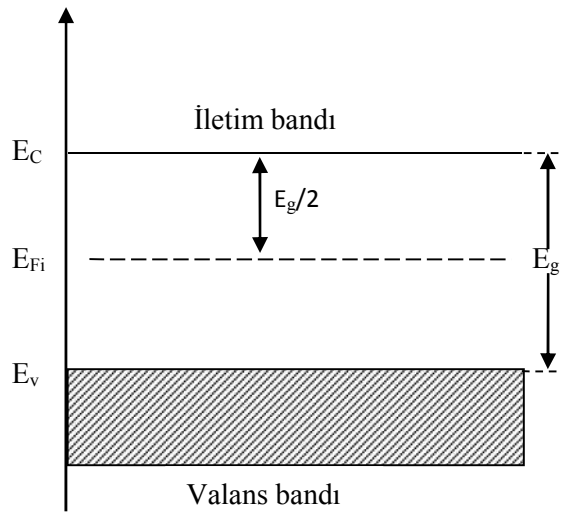
$$f(E) = e^{\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} \quad (2.2)$$

dönüşür [37].

Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye Fermi enerji seviyesi denir. Has yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi E_{Fi} ,

$$E_{Fi} = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.3)$$

ile verilir. Has yarıiletkenlerde, eğer elektron ve hol etkin kütleleri birbirine eşit olarak alınırsa ($m_e^* = m_h^*$) Fermi enerji seviyesi Şekil 2.4.'te görüldüğü gibi yasak enerji aralığının tam ortasında olur.



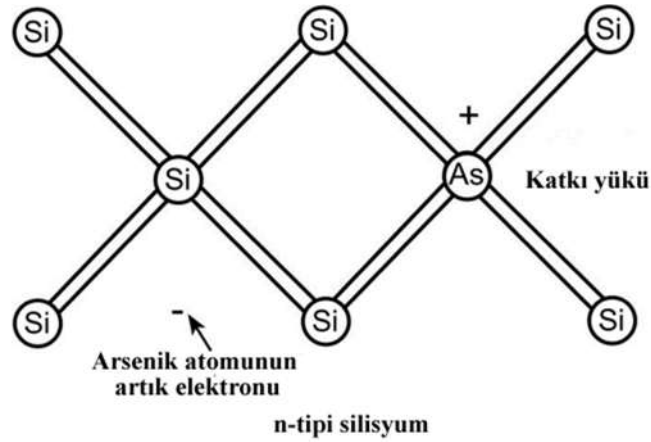
Şekil 2.4. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi

2.4. Katkılı Yarıiletkenler

Has bir yarıiletkende elektron ve hol yoğunlukları birbirine eşittir. Çünkü bir elektron valans bandından iletim bandına ısıl uyarılma ile çıkarılırken geride daima bir hol bırakır. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkılандığında çoğunluk taşıyıcıları holler ya da elektronlar olan numuneler elde edilebilir. Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi veya p-tipi iletim özelliği gösterirler.

2.4.1. n-tipi yarıiletkenler

Saf yarıiletken olan silisyum ve germanyum kristallerine katkı atomları katkılандığında elektriksel özelliklerinde değişim gözlenir. Silisyum ve germanyum elmas yapısında kristallenir ve IV. grup elementlerindedir. Her atom komşu dört atomla kovalent bağlı olup değerliği dördür. Değerliği beş olan fosfor, arsenik veya antimon gibi bir katkı elementi, örgüdeki bir atomla yer değiştirirse, dört kovalent bağı tamamladıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Şekil 2.5.'te silisyum kristaline arsenik atomunun katkılanması görölmektedir. Kristal içerisinde arsenik atomunun beş değerlik elektronundan dördü, silisyum atomunun dört değerlik elektronu ile kovalent bağ yapar. Arsenik atomunun beşinci elektronu arsenik atomuna zayıf bir kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektron ortamdan temin edeceği ısıl enerji ile kolayca iyonlaşabilir ve ilettime katkıda bulunabilir. Arsenik atomu ise dört komşu silisyum atomu tarafından sıkı bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir.

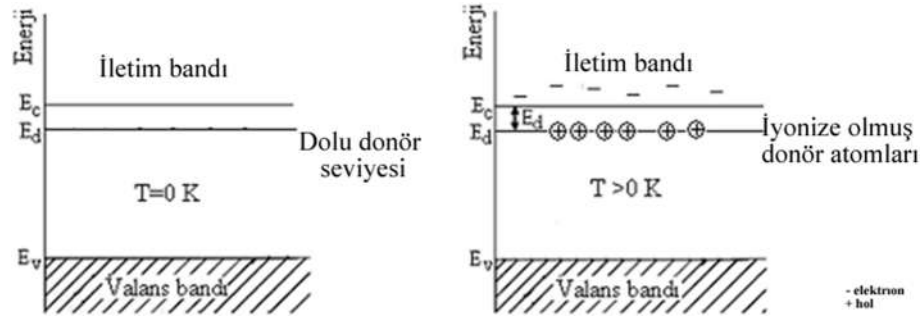


Şekil 2.5. Silisyum atomuna arsenik katkılanması

Elektron yoğunluğunun, hol yoğunluğundan fazla olduğu yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken adı verilir. Kristale katkılanan atomlara elektron verici anlamında donör adı verilir. Donörün iyonlaşma enerjisi Bohr atom modeli kullanılarak hesaplanır. Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi $-13,6$ eV dir. Buna göre katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi E_d ,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right) E_H \quad (2.4)$$

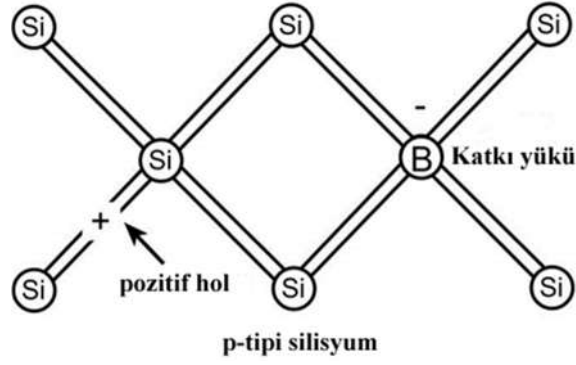
bağıntısı ile verilir. Burada ϵ_r , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti ve E_H ise hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisidir. n-tipi yarıiletkenlerde E_d enerji seviyesi valans bandından uzak, iletim bandına yakındır (Şekil 2.6). Fermi enerji seviyesi ise katkı yoğunluğuna bağlı olarak iletim bandına yakınlaşır. Bundan dolayı, küçük bir enerjiyle donör atomlarının iyonlaşmasıyla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler [37].



Şekil 2.6. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K ve b) $T > 0$ K sıcaklıkta enerji bant diyagramı

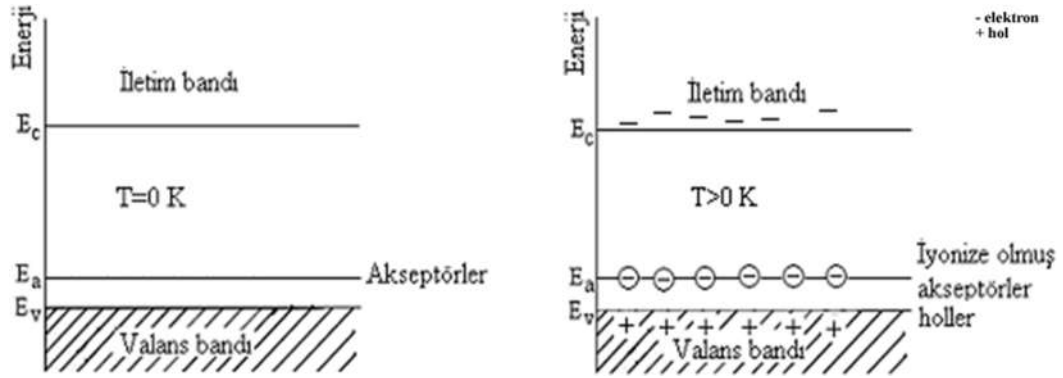
2.4.2. p-tipi yarıiletkenler

Periyodik tablonun dördüncü grubunda yer alan silisyum ve germanyum elementlerine periyodik tablonun üçüncü grubunda yer alan B, Al, Ga ve In gibi atomlar katkılanabilir. Silisyum kristaline bor atomu katkılanması durumunu göz önüne alalım (Şekil 2.7). Bor atomu üç tane değerlik elektronuna sahiptir ve silisyuma katkılındığında elektron bağlarından biri boş kalır. Bu boşluk (hol), diğer Si=Si bağlarından gelen bir elektronla doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket etmiş olur. B, Al, Ga ve In gibi üç değerlikli katkı atomları, komşu atomlarla kovalent bağı tamamlayabilmek için valans bandından elektron alıp geride bir boşluk bıraktıkları için alıcı anlamında akseptör olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.7. Si kristaline B atomu katılanması

Bir akseptör iyonlaştığında bir boşluğun serbest kalması için enerji verilmesi gerekir. Enerji bant diyagramında görüldüğü gibi bir elektron enerji aldığı anda bandın üst tarafına çıkar, boşluk ise enerji aldığı anda aşağı iner. Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi akseptör enerji seviyeleri valans bandına yakındır. Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi katkı yoğunluğuna bağlı olarak valans bandına doğru yaklaşır.



Şekil 2.8. p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K ve (b) yüksek sıcaklıklarda bant diyagramı

Akseptör iyonlaşma enerjisi, akseptör tarafından bir holün yakalanabilmesi için gerekli enerjiye eşittir. Akseptör iyonlaşma enerjisi,

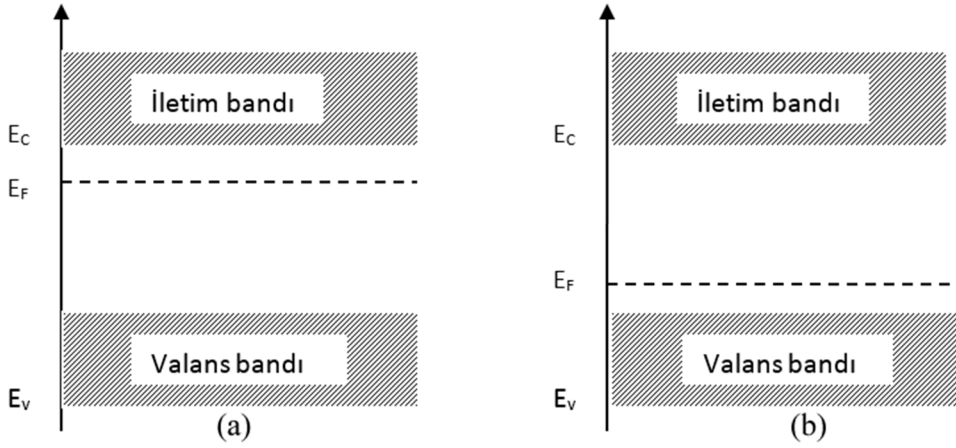
$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h} \right) E_H \quad (2.5)$$

bağıntısı ile verilir.

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişir. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi E_F ,

$$E_F = E_{Fi} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.6)$$

bağıntısı ile verilir. Burada N_D donör yoğunluğu, N_A akseptör yoğunluğudur. Katkı yoğunluğuna bağlı olarak katkılı yarıiletkenlerde E_F , n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına daha yakındır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri Şekil 2.9.'da verilmektedir.



Şekil 2.9. (a) n-tipi ve (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

Katkılı yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunlukları arasında,

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2(T) \quad (2.7)$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntı belirli bir sıcaklıkta, elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit, toplamlarının farklı olacağını ifade eder. Taşıyıcıların yoğunluğu uygun katkılama yapılarak birbirlerine göre artırılabilir veya azaltılabilir [37].

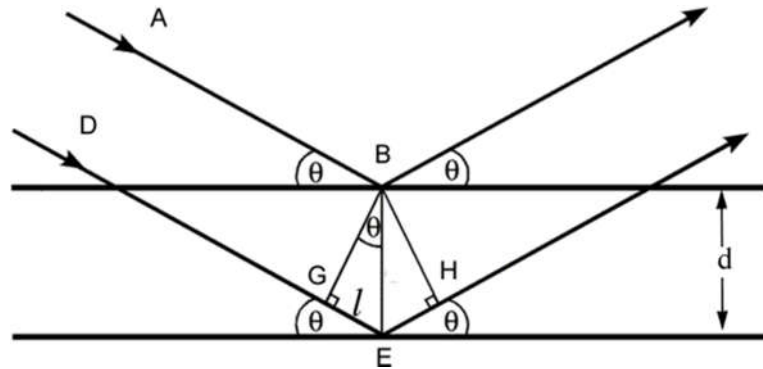
3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.1. X-ışını Kırınımı (XRD)

Malzemelerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışını kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınlarının dalgalı boyları 0,1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0,2 Å ile 2,5 Å arasındaki dalgalı boyuna sahip x-ışınları kullanılır [39].

X-ışınlarının kristalde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. Bir kristale x-ışını gönderildiği zaman kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Böylece, kristaldeki elektronlar her yönde aynı dalgalı boyunda ışın yayınlırlar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Aynı frekansta ışına yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınlar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışınlar yapıcı veya yıkıcı girişim yaparlar [39].

Bir kristalde kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Kırınım olayı Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimi sonucu oluşur. Kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalgalı boyulu x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale gelen x-ışınları düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Girişim yapıcı ise yansıyan A ve D ışınları arasındaki yol farkı dalgalı boyunun tam katlarına eşit olmalıdır.



Şekil 3.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması

Yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı = $\overline{GE} + \overline{EH} = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta$ ile verilir. Buradan

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.1)$$

yol farkı dalgaboyunun tam katlarında olmalıdır. Denklem (3.1) Bragg yasası olarak bilinir [39]. Burada, d kristal düzlemleri arası uzaklığı, n bir tam sayı olmak üzere yansıma mertebesini, λ ise gelen ışının dalgaboyunu göstermektedir. Bir kristalde x-ışınları kırınımı Bragg yasası sınırları içinde meydana gelir. X-ışını kırınımının desenleri çeşitli yöntemler kullanılarak belirlenir. Bunlar; Laue, döner kristal ve toz yöntemleridir.

Laue yönteminde kristal sabit tutularak değişen dalgaboylarında x-ışınları gönderilerek kırınım koşulları sağlanır. Bu yöntemde x-ışınları kristal üzerine gönderilir ve kristal tarafından kırınıma uğrayan ışınlar kristali kat ederek film plağı üzerine düşer.

Döner kristal metodunda ise dalgaboyu sabit olan ışınlar tek kristal üzerine değişen açılarda düşürülür. Silindirik bir film kristalin etrafına eksenleri çakışacak şekilde konur ve kristal sabit bir eksen etrafında ve sabit dalgaboylu ışın altında döndürülür.

Toz yönteminde incelenecek kristal polikristal yapıdadır ve çok ince toz haline getirilerek monokromatik x-ışınları içine yerleştirilir. Her toz parçası gelen demete göre keyfi bir şekilde yönlenmiş kristalciklerdir. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüp içine konulur. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme eksenini ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir. Çok büyük sayılardaki kristalcik taneleri tüpte rasgele yöneldiğinden, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Tüpün içindeki örnek tüple beraber tüpün eksenini etrafında döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Tozun tamamı ele alındığında, bir eksen etrafında değil fakat bütün mümkün eksenler etrafında döndürülen bir tek kristale denktir. Toz yönteminin en büyük avantajı analizi için tek kristal kullanmadan, polikristal yapıların kırınım desenlerini bulmayı mümkün kılmasıdır [39].

Bu tez çalışmasında CBD, SILAR, Sol- jel döndürerek kaplama ve ultrasonik püskürtme yöntemleriyle elde edilen nikel hidroksit /oksit filmlerin kristal yapıları, toz yöntemi ile oluşturulan XRD desenleri yardımıyla analiz edildi.

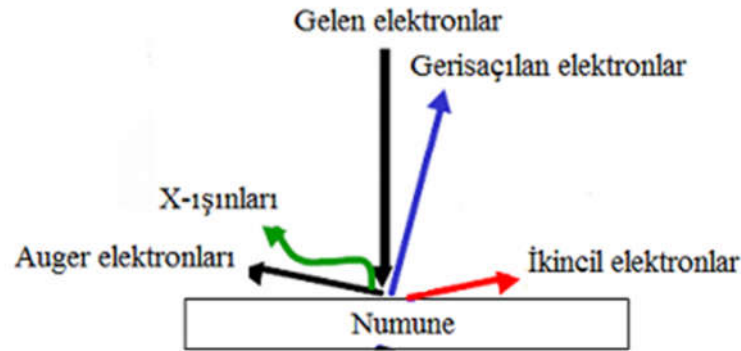
3.2. YüzeY Özelliklerinin İncelenmesi

Bir malzemenin yüzeysel, elektriksel ve optiksel parametreleri yarıiletken malzemelerin karakteristik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Malzemelerin yüzeY pürüzlülüğü ve kimyası malzeme üretim koşulları ve yüzeYe uygulanan çeşitli yüzeY işlemleri yardımı ile değiştirilebilir. Malzemenin yüzeY durumu malzemenin teknolojik uygulamalarda verimini etkileyen önemli bir faktördür. Bu nedenlerden dolayı üretilen filmlerin yüzeysel özelliklerinin detaylı olarak analiz edilmesi gerekmektedir. YüzeY analizleri için kullanılan en yaygın tekniklerden birisi taramalı elektron mikroskopudur (SEM). SEM'lerin çoğunda ayırma gücü 3-5 nm civarında olup, 15-1000k arasında büyötmeye sahiptir. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşimler numunenin bileşimi, topografisi, kristolografisi, morfolojisi ve yüzeY kusurları hakkında bilgi verir [40]. SEM ölçümlerinde genel olarak elektron enerjisi 200 eV - 100 keV aralığında değişen hızlandırılmış elektronlar kullanılır.

Bir taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeYi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Fiziksel etkileşimler iki türdür elastik ve inelastik etkileşimler. Şekil 3.2.'de gelen elektron demetinin numuneyle muhtemel etkileşimleri görölmektedir. Elastik etkileşimde gelen elektronlar aynı kinetik enerjiyle saçılırlar. İnelastik saçılmada gelen elektronlar çekirdek etrafındaki diğer elektronlarla etkileşir ve yerlerini değiştirir. Gelen elektron bir elektronu uyardığında, uyarılan elektron numunenin yüzeYine doğru elastik ve elastik olmayan çarpışmalar yaparak ilerler ve yeterli enerjisi kalırsa yüzeYi terkeder. Bunlar ikincil elektronlardır ve numunenin yüzeYine yakın yerlerde ortaya çıkarlar ve enerjileri en fazla 50 eV civarındadır [40]. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzeY görüntüsü elde edilir. Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeYindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılan elektronlardır. Geri saçılan elektronlar, yüzeYin derin bölgelerinden gelen daha yüksek enerjili elektronlardır ve şiddetleri atom numarasıyla doğru orantılıdır. İkincil elektronlar yüksek çözünürlükte topoğrafik görüntüler elde etmek için kullanılır. Geri saçılma elektronları bize numunedeki kompozisyon

değişiklikleri hakkında bilgi verir. Yüksek atom numarasına ait görüntüler daha parlak gözlenir [41].

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise, karakteristik x-ışınlarının çıktığı durumdur. Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama x-ışını yayar. Yayılan x-ışını her element için farklıdır. Ortaya çıkan karakteristik x-ışını, SEM’de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur. Numune içindeki elementlerin nicel analizine energy-dispersive x-ray spektroskopisi (EDS veya EDX) adı verilir. Etkileşim sonucu ortaya çıkan diğer bir elektron türü Auger elektronlarıdır. İç kabuktaki bir elektron yerinden ayrıldığında, yüksek enerjili bir elektron boşluğu doldurabilir. Bu işlem sırasında elektronun fazladan sahip olduğu enerji serbest kalır. Çoğu zaman enerji yayma işlemi foton şeklinde gerçekleşmesine rağmen, bazen bu enerji diğer bir elektronu uyarır ve numuneden koparılmasına sebep olur. Bu şekilde kopan elektronlara Auger elektronu denir. Auger elektron spektroskopisi yüzeye yakın kimyasalların analizinde kullanılan etkili bir yöntemdir [42].



Şekil 3.2. SEM’de elektron-numune etkileşimi

SEM analizi öncesinde numunelerin iletken ve yalıtkan olması ve alınacak görüntünün optik büyütmesine göre altın, altın- platin ya da karbon kaplama işlemlerine gerek duyulabilmektedir. Metal numunelerin iletkenlik değerlerinin yüksek olması sebebiyle yüzeylerin kaplama yapılmasına gerek yoktur. Metal olmayan yalıtkan ve iletkenliği düşük yarıiletken numunelerin yüzeyleri elektron demeti ile numune

arasındaki iletimi sağlamak amacıyla kaplanır. Böylece numunelerin elektriksel olarak yüklenmesi ve sebep olduğu şarjlanma önlenmiş olur. Kaplama yardımıyla yüksek çözünürlüğe sahip net görüntü elde edilebilir.

Bu çalışmada elde edilen tüm numunelerin SEM analizleri Üniversitemiz Fen Fakültesinde bulunan Zeiss Ultra Plus alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopi (FESEM) ile elde edildi. Görüntüler In-Lens detektör kullanılarak 10- 20 kV aralığında değişen çalışma gerilimleri altında alındı. FESEM analizleri için kaplama ihtiyacı duyulan numuneler altın ile kaplandı. Bu çalışmada yapılan kaplama işlemleri Üniversitemiz Fen Fakültesinde bulunan EMS marka sputter coater kaplama aleti ile gerçekleştirildi.

3.3. Optik Absorpsiyon

Absorpsiyon, yarıiletken gelen elektromanyetik dalga ile malzemedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybıdır. Absorpsiyon sürecinde, bilinen enerjiye sahip bir foton bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece, absorpsiyon spektrumunda enerji seviyeleri arasında mümkün olan geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verir. Yarıiletken materyaldeki kristal kusurlarını dikkate almazsak ışığın absorplanmasının başlıca nedenleri kristalde titreşimlerin olması, izinli bantlardaki elektron ve hollerin uyarılması, eksiton oluşturulması, yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması ve valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması olaylardır [43, 44].

Bir malzemenin soğurma özelliğini belirlemek için, malzemeye gelen ışın, malzemeyi geçen ışın ve malzeme kalınlığı arasında,

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.2)$$

bağıntısı vardır. Burada; x : malzeme kalınlığı, I : malzemedan geçen elektromagnetik dalganın şiddetini, I_0 malzemeye gelen elektromagnetik dalganın şiddetini, α lineer absorpsiyon katsayısını göstermektedir ve soğurucu malzemenin her birim kalınlıktan dolayı kaynaklanan ışık şiddetindeki azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Eşitlik (3.2) Lambert soğurma yasası olarak bilinir [45]. Yarıiletkenin bant yapısının gereği gelen ışının absorplanması farklı şekillerde gerçekleşebilir.

3.3.1. Temel absorpsiyon olayı

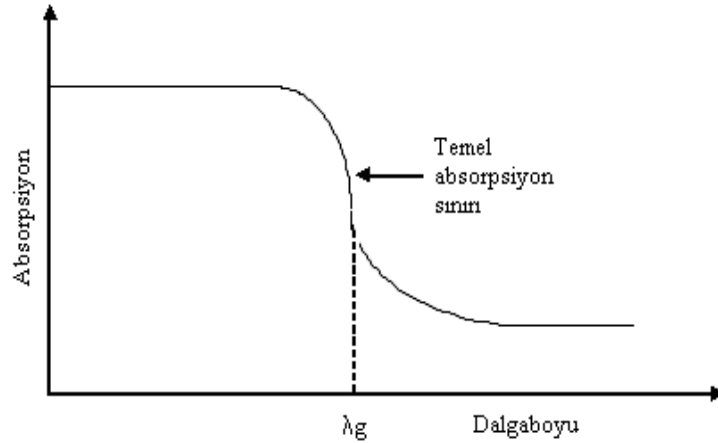
Bir yarıiletkenin valans bandındaki bir elektronun bir foton absorplayarak iletim bandına geçmesi temel absorpsiyon olarak tanımlanır. Bunun için yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisinin en az yasak enerji aralığına eşit veya yasak enerji aralığından büyük olması gerekir. Bu durumda gelen fotonun frekansı ν

$$\nu \geq E_g / h \quad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Gelen fotonun dalgaboyu λ_g

$$\lambda_g \leq hc / E_g \quad (3.4)$$

dir. Burada, h Planck sabitini, c ise ışık hızını göstermektedir. Şekil 3.3.'de görülen bir yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumunda λ_g dalgaboyuna yakın dalgaboylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir ve λ_g 'den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalgaboyundan küçük dalgaboylarında kuvvetli bir absorplayıcı, λ_g dalgaboyundan büyük dalgaboylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.



Şekil 3.3. Yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumu

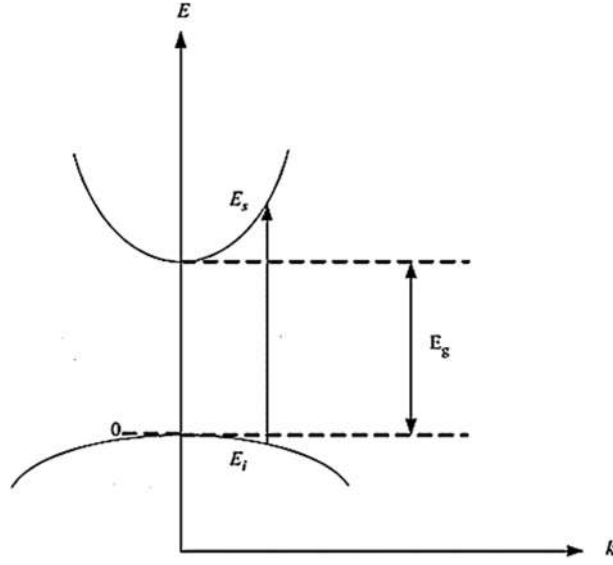
Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon olayının yanısıra, ışığın absorplanması şu şekillerde olabilir:

- a) eksitonların absorpsiyonu,
- b) serbest taşıyıcıların absorpsiyonu,
- c) katkı atomlarının (impurity) absorpsiyonu,
- d) sıcak elektron (hot electron) yardımıyla absorpsiyon,
- e) eş elektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı absorpsiyon,
- f) akseptör-donör arası geçişler,
- g) bant içi (intraband) geçişler,
- h) örgü absorpsiyonu

Bu absorpsiyon olaylarından bazıları yarıiletkende aynı anda birlikte gerçekleşebilir. Bir yarıiletkenin temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

3.3.2. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine sahipse bu tür bantlara direkt bant denir. Böyle bir materyalde valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçiş olarak adlandırılır (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. Direkt bant geçişi

E_{ilk} ilk durum, E_{son} son durum enerji seviyesi ise,

$$E_{son} = h\nu - E_{ilk} \quad (3.5)$$

olarak ifade edilir. Elektronun ilk enerji seviyesindeki enerjisi,

$$E_{ilk} = E_{son} - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (3.6)$$

hol için

$$E_{ilk} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (3.7)$$

ile verilir. Burada m_e^* elektronun etkin kütesini, m_h^* ise holün etkin kütesini göstermektedir. E_{son} ve E_{ilk} değerleri denklem (3.6)'de yerine yazıldığında,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (3.8)$$

bağıntısı elde edilir. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı α , gelen fotonun enerjisine

$$\alpha h\nu = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (3.9)$$

şeklinde bağlıdır. Bu eşitlikte n izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alır [44]. Burada A^* ,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (3.10)$$

ifadesiyle verilen bir sabittir.

3.3.3. İndirekt bant geçişi

Yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine karşılık gelmiyorlarsa bu tür bantlara indirekt bant denilmektedir (Şekil 3.5.). İndirekt bantlar arasında geçişlere indirekt bant geçişi denir. İndirekt bant geçişlerinde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Bu iki geçiş

$$h\nu_{em} = E_{son} - E_{ilk} + E_f \quad (\text{fonon emisyonu için}) \quad (3.11)$$

$$h\nu_{abs} = E_{son} - E_{ilk} - E_f \quad (\text{fonon absorpsiyonu için}) \quad (3.12)$$

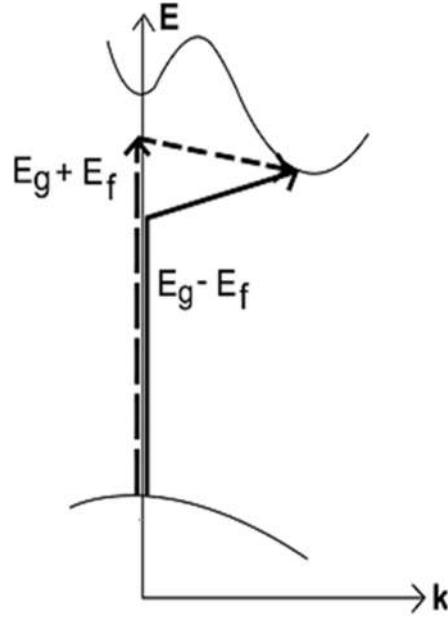
ile verilir. Burada E_f fononun enerjisidir. Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı ($h\nu < E_g - E_f$ için)

$$\alpha_{abs}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_f)}{\exp\left[\frac{E_f}{kT}\right] - 1} \quad (3.13)$$

ile verilir. Fonon emisyonlu geçişler için absorpsiyon katsayısı ($h\nu > E_g + E_f$ için)

$$\alpha_{em}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_f)}{1 - \exp\left[-\frac{E_f}{kT}\right]} \quad (3.14)$$

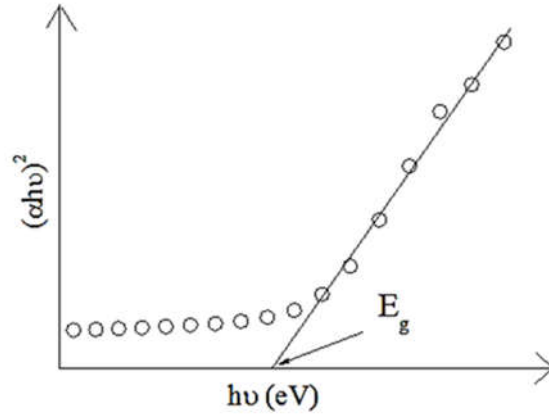
olarak ifade edilir. Denklem (3.15) ve (3.16) ile verilen ifadelerde, izinli indirekt geçiş için $n = 2$ ve izinsiz indirekt geçiş için $n = 3$ değerlerini alan bir sabittir [44].



Şekil 3.5. Bir yarıiletkende indirekt vadiler arası geçiş

3.3.4. Absorpsiyon yöntemi ile yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi

Yarıiletken filmlerin yasak enerji aralıklarının (E_g) ve yarıiletkenlerin bant yapılarının belirlenmesi için yaygın olarak optik yöntem kullanılır. Kalınlığı d olan malzemenin yasak enerji aralığını bulmak için absorpsiyon spektrumundan faydalanılarak lineer soğurma katsayısı hesaplanır ve $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişimi grafiği çizilir (Şekil 3.6.). Bu denklemde n izinli direkt geçişler için $1/2$, izinsiz direkt geçişler için $3/2$, izinli indirekt geçişler için 2 , izinsiz indirekt geçişler için 3 değerini alır. Değişimin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $\alpha = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını verir.



Şekil 3.6. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi

3.4. Infrared (kızılötesi, IR) ve Raman Spektroskopisi

Geniş uygulama alanına sahip olan titreşimli spektroskopi, Kızılötesi spektroskopisi ve Raman spektroskopisi olarak ikiye ayrılır. Her iki yöntem de bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir. IR ve Raman spektroskopileri yapı tayininde kullanılan analitik hızlı ve güvenilir tekniklerdir.

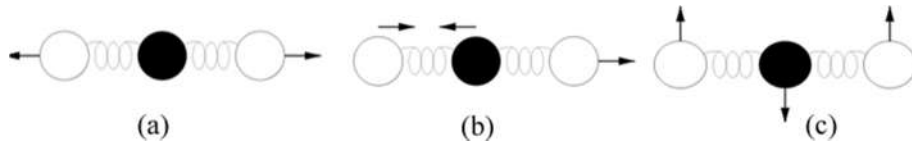
3.4.1. Infrared spektroskopisi (IR)

IR spektroskopisi bir molekülle kızılötesi ışımaların etkileşimini inceler. IR bölgesi kırmızı bölgenin hemen altında yer alır. Dalgaboyu aralığı 2,5-25 μm 'dir. Daha yaygın olarak "dalga sayısı" ($1/\text{dalgaboyu}=1/\lambda$) kullanılır ve birimi cm^{-1} . Dalga sayısı aralığı 4000- 400 cm^{-1} 'dir. N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ 'dir. Bunların 3 tanesi x, y ve z eksenlerindeki öteleme hareketi, 3 tanesi x, y ve z eksenlerindeki dönme hareketidir. Geri kalan $3N - 6$ serbestlik derecesi molekül içindek atomların titreşim mod sayılarıdır. Her mod, atomların denge durumlarındaki harmonik değişimleri ile ilgilidir [46].

IR spektrumu kuantize olmuş titreşim enerji durumları arası geçişler sonucunda oluşur. Bu tip bir geçişin olması için ν frekanslı bir ışının etkileşimi sonucunda, μ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri değişmesi gerekir.

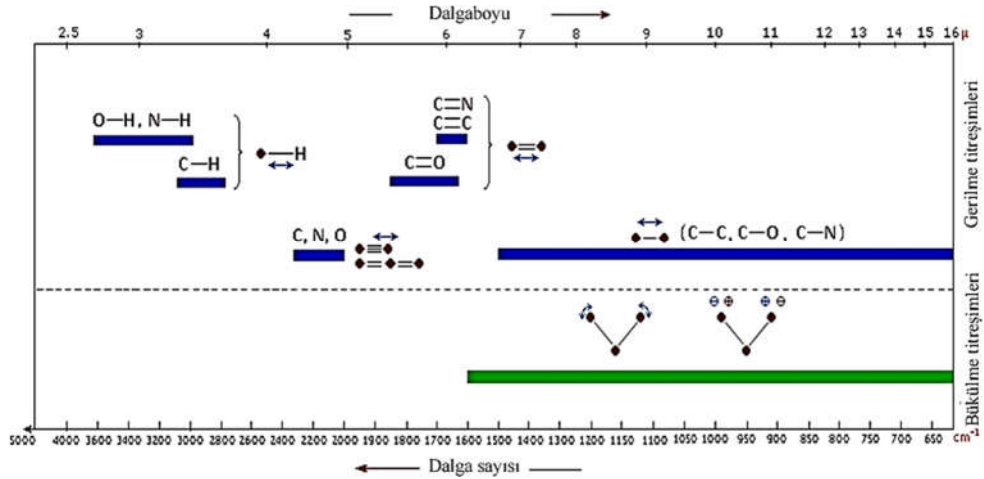
İki temel titreşim hareketi vardır. Şekil 3.7.'de bir molekülün temel titreşim hareketleri görülmektedir. Gerilme titreşimleri; bağ eksenini doğrultusunda bulunan atom,

molekül veya molekül gruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısılıyorsa asimetrik gerilme titreşimi olarak tanımlanır. Bükülme titreşimleri; iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir ve atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir.



Şekil 3.7. Moleküllerdeki (a) simetrik titreşim (b) asimetrik titreşim, (c) bükülme titreşimleri

Atomlar arası bağı bükmek, germekten daha kolay olduğu için gerilme titreşim frekansları bükülme titreşim frekanslarından daha büyüktür. Şekil 3.8.'de mavi bantlı bölüm gerilme titreşimlerini ve yeşil bantlı bölüm bükülme titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 3.8. Gerilme ve bükülme titreşimlerinin dalgaboyununun fonksiyonu olarak gösterilmesi

Şekil 3.8.'de görüldüğü gibi $1450 - 600 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge kesişim bölgesi olduğundan burada elde edilen IR spektrumları özeldir. Bu yüzden bu bölgeye parmak izi

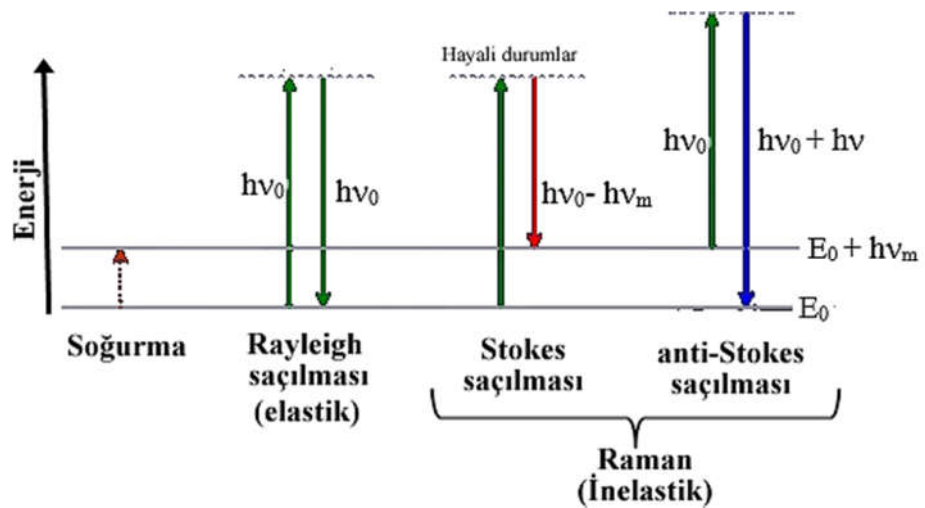
bölgesi denir. $4000 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki soğurma bantları genellikle gerilme titreşimlerine aittir ve grup frekans bölgesi olarak adlandırılır.

Kuantize olmuş titreşim enerji durumları arası geçişler elektriksel dipol moment değişimine neden oluyorsa molekül IR aktif, olmuyorsa IR inaktif demektir. Asimetrik gerilmeler ve bükülmeye sahip moleküller (C-O, N=H, O-H vb.) IR aktiftir. Simetrik bileşikler (C-C, H₂, N₂, Cl₂ vb.) IR inaktiftir.

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) katı, sıvı veya gaz numunelerden, IR spektrumu elde eden bir tekniktir. Bu spektrometrede monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları içeren bilgilerin zamanla değişimi incelenir ve kısa zamanda yüksek çözünürlüklü analiz yapılabilir. Bu teknik ile organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz örneklerin nitel ve nicel analizlerini çok hızlı bir şekilde yapmak mümkündür. FT-IR analizi için, öğütülen numune IR geçirgen KBr ile karıştırılıp ve peletler şeklinde preslenerek analiz edilebilmektedir [46].

3.4.2. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi IR spektroskopisine alternatif ve çoğunlukla tamamlayıcı bir tekniktir. Raman spektroskopisinde, numune üzerine lazer düşürülür. Gelen fotonlar numune ile etkileşime girerler. Şekil 3.9.'da olası etkileşimler gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Rayleigh saçılması, stokes ve anti-stokes saçılmalarının şematik gösterimi

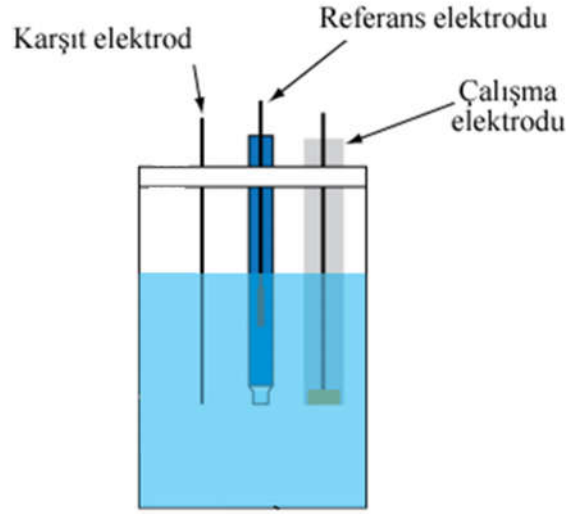
Etkileşim sırasında gelen ışın numune tarafından soğurulabilir. Işık soğurma olayı gerçekleşmiyorsa, elastik ve elastik olmayan ışık saçılma olayları meydana gelir. Gelen ışın bir atomu uyarır, çoğu zaman uyarılan atom tekrar ilk temel durumuna geri döner ve gelen ışının enerjisine eşit foton yayınlar. Gelen ve saçılan ışınların enerjileri birbirine eşit olduğu bu tür esnek saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Saçılan ışığın çok az bir kısmı esnek olmayan şekilde saçılır. Bu durumda gelen ışınla saçılan ışının enerjileri farklı olur. Elastik olmayan bu saçılma olayında, saçılan ışının enerjisi az ise Stokes Raman saçılması eğer saçılan ışının enerjisi gelen ışından fazla ise anti-Stokes Raman saçılması denir. Saçılan ışığın enerjisindeki artış veya azalış ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır [46].

Bir taneciğin IR absorpsiyon ve Raman saçılma spektrumları birbirine çok benzer. Bu iki teknik birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir, IR aktif bir grup Raman inaktif veya Raman aktif bir grup IR inaktif olabilir. Bazı durumlarda IR yöntemi, bazen de Raman yöntemi avantajlıdır.

3.5. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry, CV)

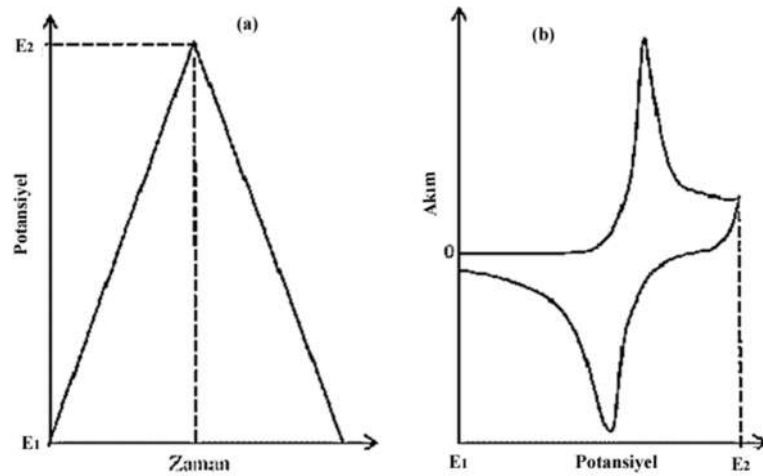
Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. Özellikle, kararsız bir ara ürün veya ürün içeren elektrot reaksiyonlarının incelenmesinde faydalıdır. Elde edilen voltamogramlar incelenerek reaksiyon mekanizmaları tahmin edilebilir ve kararsız türlerin termodinamik ve kinetik özellikleri belirlenebilir. Potansiyel aralığı, tarama hızı, sıcaklık, elektrodun cinsi, çözeltinin bileşimi gibi çeşitli parametreleri değiştirerek bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı alınır ve voltamogramlar uygun bir şekilde analiz edilirse, elektrot reaksiyonu ile ilgili bilgi edinilebilir [47].

CV deneyleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.10.). Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değiştirilen çalışma elektrodudur (W). İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur (R). Referans elektrot olarak genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot kullanılır. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle platin tel kullanılmaktadır.



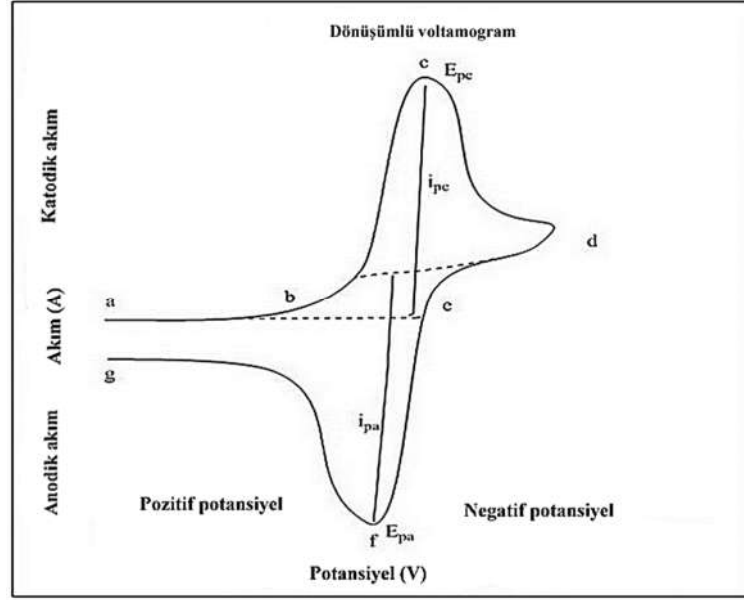
Şekil 3.10. Dönüşümlü voltametrde kullanılan üçlü elektrot sistemi

Potansiyometre deney parametrelerini kontrol ettiğimiz cihazdır. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 3.11.(a)'da verilmiştir. Potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa metod doğrusal taramalı voltametri adını alır. Eğer E_2 potansiyeline ulaştıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metod dönüşümlü voltametri adını alır. CV analizlerinde uygulanan gerilime karşı çalışma elektrodundaki akım ölçülerek dönüşümlü voltamogram elde edilir (Şekil 3.11.(b)).



Şekil 3.11. (a) Dönüşümlü voltametri potansiyel taramasının zamanla değişimi (b) dönüşümlü voltamogram

Şekil 3.12.'de $M^+ + e^- \rightleftharpoons M$ şeklinde tersinir reaksiyonda bir elektronun indirgenme ve yükseltgenme olaylarını gösteren dönüşümlü voltamogram görülmektedir.

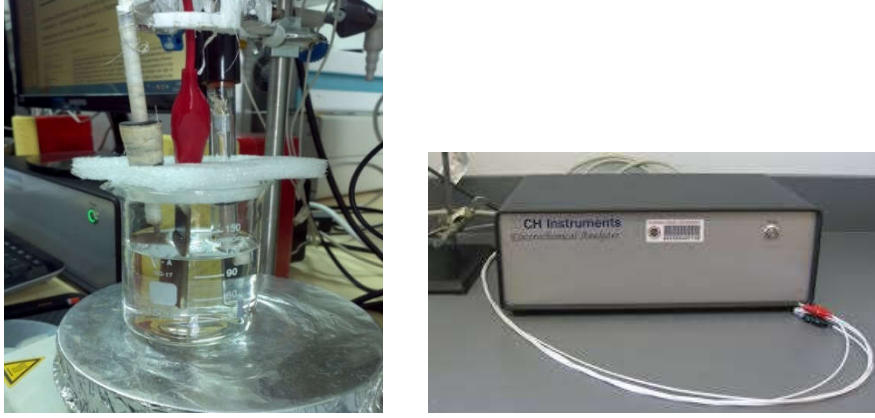


Şekil 3.12. Dönüşümlü akım gerilim grafiğinin parametrelerini gösterir voltamogram

Şekil 3.12.'de potansiyel (a) noktasından (d) noktasına geçişirken, indirgenme reaksiyonu gerçekleşmiştir. Bu bölgede tarama negatif yönde yapılmıştır. İndirgenme sonucunda oluşan akıma anodik akım (i_{pc}) denir. İndirgenmenin olduğu potansiyel değerinde pik gözlenir (c) ve katodik pik potansiyeli (E_{pc}) olarak adlandırılır. E_{pc} değerinde numune indirgenmiş olur. Potansiyel (d) değerine ulaştığında, potansiyel (d) noktasından (g) noktasına ters taramaya başlar. Bu sırada yükseltgenme olur. Yükseltgenme sonucu oluşan akıma anodik akım (i_{pa}) denir. (f) noktasındaki pik potansiyeline anodik pik potansiyeli (E_{pa}) denir. E_{pa} değerinde elektrot üzerindeki numunenin tümü yükseltgenmiş demektir.

Yapılan CV analizlerinde, çalışma elektrodu olarak FTO kaplı cam iletken altlıklar üzerine üretilen NiO filmler kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak platinyum tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri ölçümleri 0,3 M KOH çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma aralığı ve tarama hızı çalışılan her numune için ayrı belirlenmiştir. Bu çalışmadaki tüm dönüşümlü voltamogramlar

Üniversitemiz Kimya Bölümündeki Electrochemical Quartz marka potansiyometre cihazı ile kaydedilmiştir. Şekil 3.13.'de bu çalışmada kullanılan üçlü elektrot sistemi ve potansiyometrenin fotoğrafları verilmiştir. Elde edilen veriler CHI440B Time programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

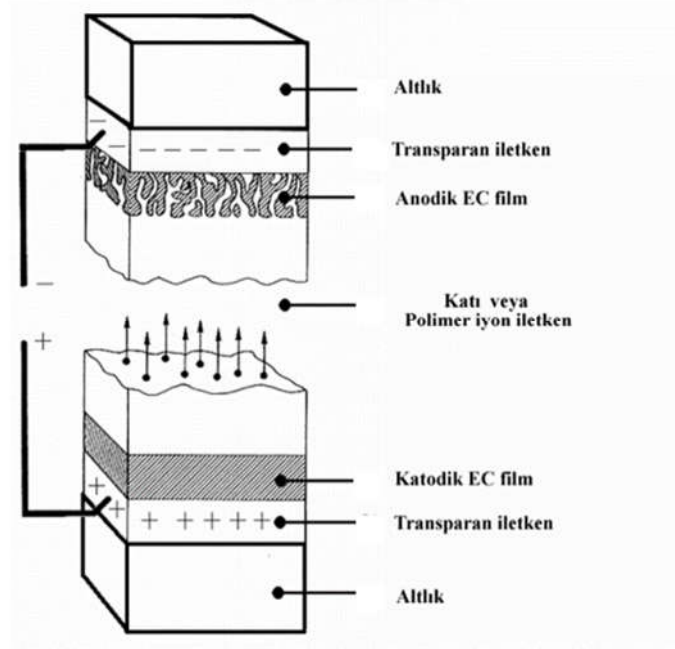


Şekil 3.13. Kullanılan elektrokimyasal hücre ve Electrochemical Quartz Potansiyometre cihazının fotoğrafları

3.5.1. Elektrokromizm

Elektrokromik (EC) filmler yük girişi ve çıkışı sonucu renklenmiş ve geçirgen hale gelebilen malzemelerdir. Yük girişi sonucu renklenmiş malzemeler katodik, yük çıkışı sonucu renklenmiş malzemeler anodik olarak isimlendirilir. W, Ti, Nb, Ta ve Mo gibi metal oksitler katodik elektrokromizm, Cr, Mn, Fe, Ir ve Ni gibi metal oksitler anodik elektrokromizm gösterirler. Bu materyallerle elde edilen EC aygıtlar, mimari tasarımlarda, gözlük, akıllı pencere gibi birçok uygulama alanına sahiptir [14]. NiO anodik renklenme gösteren metal oksit bir yarıiletkenidir. Yükseltgenme sırasında, yük transferi sonucu renklenmiş gözlenir. Transparan (Ni^{2+})'den kahverengimsi (Ni^{3+}) durumlara ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$) geçiş esnasında renklenme oluşur. Nikel oksit yüksek elektrokromik etki, iyi dönüşüm ve nispeten ucuz maliyetinden dolayı gözde bir geçiş metal oksittir. Göstermiş olduğu renklenme, smart window teknolojisi için uygundur. Şekil 3.14.'te "smart windows" aygıtın şematik gösterimi verilmiştir. Smart window aygıtta, altlık olarak cam ya da esnek polimer kullanılmaktadır. Altlık önce geçirgen metal oksitle kaplanır (ITO, FTO vb.). Anodik EC tabaka olarak NiO, IrO₂ vb. metal oksitler kullanılır. Ayrıca Cr, Mn, Co vb. gibi metallerle katkılanmış nikel hidroksit de kullanılmaktadır. İyon iletimi için geçirgen metal oksit filmler (Ta₂O₅, Vb₂O₅, vb.) veya polimer elektrolit (polietilen oksit) kullanılır. Katodik EC tabaka için, yüksek renklenme

etkisinden dolayı H, K, Na gibi metallere katkılanmış WO₃ tercih edilmektedir [48]. Bir elektrik alan uygulandığında iyonların hareketi sonucu camda renklenme olur ya da hemen hemen tam geçirgen hale gelir.



Şekil 3.14. “smart windows” aygıtın şematik gösterimi. (Oklar uygulanan elektrik alan altında hareket eden pozitif iyonların hareketini göstermektedir)

4. NiO FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

4.1. Giriş

Yarıiletken film büyötmek için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Filmlerin üretimi için kullanılan teknikleri iki ana başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar fiziksel teknikler ve kimyasal tekniklerdir. Fiziksel tekniklerde filmi oluşturacak malzeme, bir hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine doğru hareket eder. Kimyasal reaksiyonları içeren kimyasal tekniklerde ise çoğunlukla bileşenler altlık yüzeyinde veya çevresinde bir reaksiyona maruz kalmaktadır.

NiO en popüler geçiş metal oksitlerden biridir. Elektrokromik aygıtlarda, gaz sensörlerinde, şarj edilebilir pillerde ve yakıt hücrelerindeki kullanımından dolayı iyi çalışılmış bir yarıiletkendir [5-7]. Nikel hidroksit /oksit filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri kristal yapısı ve morfolojisine sıkı sıkıya bağlıdır. Özgöl yük alanını arttırmak ve performansını iyileştirmek için nano boşluklu NiO nanosheetlerin üretimi önemlidir [8]. Nikel oksit filmler farklı altlıklar üzerine kimyasal ve fiziksel birçok yöntemle üretilebilmektedir. Kullanılan başlıca kimyasal yöntemler: kimyasal banyo depolama [49], sol-jel daldırarak kaplama [50], sol-jel döndürerek kaplama [51], ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu [52, 53], ultrasonik püskürtme [54], elektrodepozisyon [55] şeklinde sıralanabilir. Başlıca fiziksel yöntemler: RF reaktif magnetron saçtırma [56], DC reaktif magnetron saçtırma [7], elektron ışın buharlaştırma [10], pulsed lazer büyütme [57] şeklinde sıralanabilir.

NiO yarıiletken filmlerin elde edilmesinde ekonomik olması ve büyüme boyunca zaman, kalınlık, daldırma sayısı, çözelti derişimi, sıcaklık ve çözelti pH'ı gibi deney parametrelerinin kolaylıkla kontrol edilebilmesine imkân verebilen kimyasal yöntemler kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal yöntemler sırasıyla:

- i. Kimyasal Banyo Depolama (Chemical Bath Deposition, CBD)
- ii. Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (Successive Ioinic Layer Adsorption and Reaction, SILAR)
- iii. Sol-Jel Döndürerek Kaplama (Sol-Gel spin coating)
- iv. Ultrasonik Püskürtme (Ultrasonic Spray Pyrolysis) yöntemleridir.

4.2. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi (CBD)

Kimyasal banyo depolama yöntemi metal, hidroksit, sülfür ya da selenit iyonlarının kaynağını içeren sulu çözeltiler içerisinde temizlenmiş altlıkların belirli bir zaman daldırılarak yarıiletken ince filmlerin bu altlıklar üzerine depolanması işlemine dayalı bir yöntemdir [58]. Çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. CBD yönteminde çözeltinin hazırlanışı süresince çözelti içerisinde (+) ile (-) iyonları arasında çeşitli dengeler kurulur. Temizlenmiş cam altlıklar hazırlanmış çözelti içerisinde belirli bir zaman daldırılarak ince filmler oluşturulur [59]. CBD yönteminin bazı avantajları şu şekilde sıralanabilir: i) Filmler düşük sıcaklıklarda elde edilir. ii) Film kalınlığı ve yüzey morfolojisi pH, sıcaklık, çözelti derişimi ve depolama zamanı gibi parametreler ile kontrol edilebilir.

Hurtado ve Galvan (2008, s. 33) NiO filmlerini nikel nitrat ve üre kullanarak kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle cam ve silikon altlıklar üzerine elde etmişlerdir. IR ve XRD analizleriyle elde edilen numnelerin α - Ni(OH)₂ olduğu belirlenmiştir. 300 C sıcaklıkta tavlama sonrası NiO film oluşumu gözlenmiştir [58].

Huang vd., (2011, s.,4281) tarafından CBD yöntemiyle ITO üzerine gözenekli yapıya sahip NiO film üretilmiştir. SEM analiziyle elde edilen filmlerin birbirine bağlı nanoflake yapıda olduğu belirlenmiştir. NiO filmlerin dönüşümlü voltametri ile susuz LiClO₄-PC elektrolit kullanarak elektrokromik performansını incelenmiştir. NiO filmlerin 550 nm dalgaboyunda 38,6% 'lık optik geçirgenlik değişimine sahip olduğunu ve kayda değer elektrokromik performans sergilediğini rapor edilmiştir [60].

Ristova, Velevska ve Ristov (2002, s., 219) NiO ince filmleri cam ve FTO kaplı cam altlıklar üzerine CBD yöntemiyle 200°C sıcaklıkta 10 dakika ısıl işleme tabii tutarak ürettirler. Filmlerin anodik elektrokromizm gösterdiğini belirttiler. Filmlerin beyazlama ve kararma döngülerine ait geçirgenlik değerlerini incelenmiş ve elde edilen filmlerin 24,3 cm²/C renklenme etkinliğine ve atmosfer ortamında optik hafızaya sahip olduğunu rapor ettiler [61].

4.2.1. CBD yöntemiyle NiO filmlerin elde edilmesi

Bu çalışmada Ni(OH)₂ filmler ultrasonik olarak temizlenmiş cam altlıklar üzerine üretildi. CBD yöntemiyle Ni(OH)₂ filmlerin elde edilmesi nikel nitrat banyosunun ısıtılması esasına dayanmaktadır. Alkali banyo için nikel kaynağı olarak 200 ml 0,5 M altı sulu nikel nitrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O) kullanıldı. Çözeltiye sulu amonyak eklendi. Sulu amonyak eklenmesindeki amaç Ni(OH)₂ oluşumu için ortama OH⁻ iyonlarını sağlamak ve hazırlanan çözeltilerin pH değerlerini kontrol etmektir. Bu çalışmada pH değerleri 8, 9, 10 ve 11 olan dört farklı banyo hazırlandı. Böylece pH değerinin Ni(OH)₂ ve NiO oluşumları üzerindeki etkileri araştırıldı. Cam altlıklar önceden 70°C de ısıtılmış çözeltilere daldırılarak 30 dakika bekletildi. Cam altlıklar üzerine nikel nitrat çözeltisinin yavaş hidrolizi ile Ni(OH)₂ oluşumu gerçekleşti. Şekil 4.1.'de kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.1. CBD deney düzeneğinin şematik gösterimi

Ni(OH)₂ film oluşumu aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşmiştir [62]:



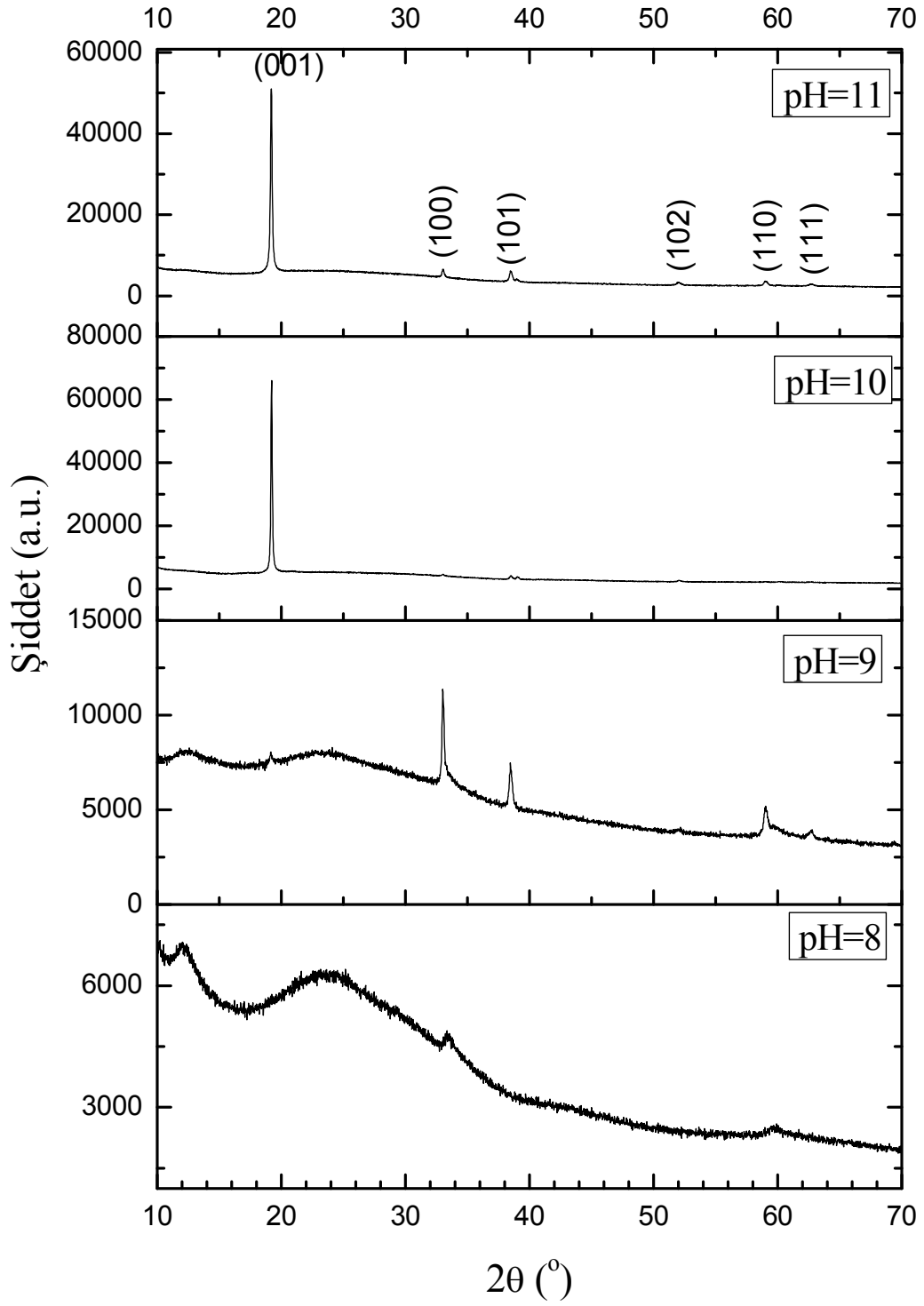
30 dakika depolama süresi sonunda cam altlıklar banyodan çıkarılarak deiyonize suyla yıkanmış ve kurutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen filmlerin yeşilin farklı tonlarında olduğu görülmüştür. Hidroksil fazlardan kurtulmak ve nikel oksit oluşumunu sağlamak için elde edilen filmler Protherm fırın kullanılarak hava ortamında 500°C sıcaklıkta 2 saat tavlansmıştır. Tavlama sonrası Ni(OH)₂'in NiO'e dönüşümü sağlanmıştır. Dönüşüm sırasında reaksiyon:



şeklinde gerçekleşmektedir. Tavlama sonrası filmlerin siyahımsı koyu gri renkte olduğu gözlenmiştir.

4.2.2. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi

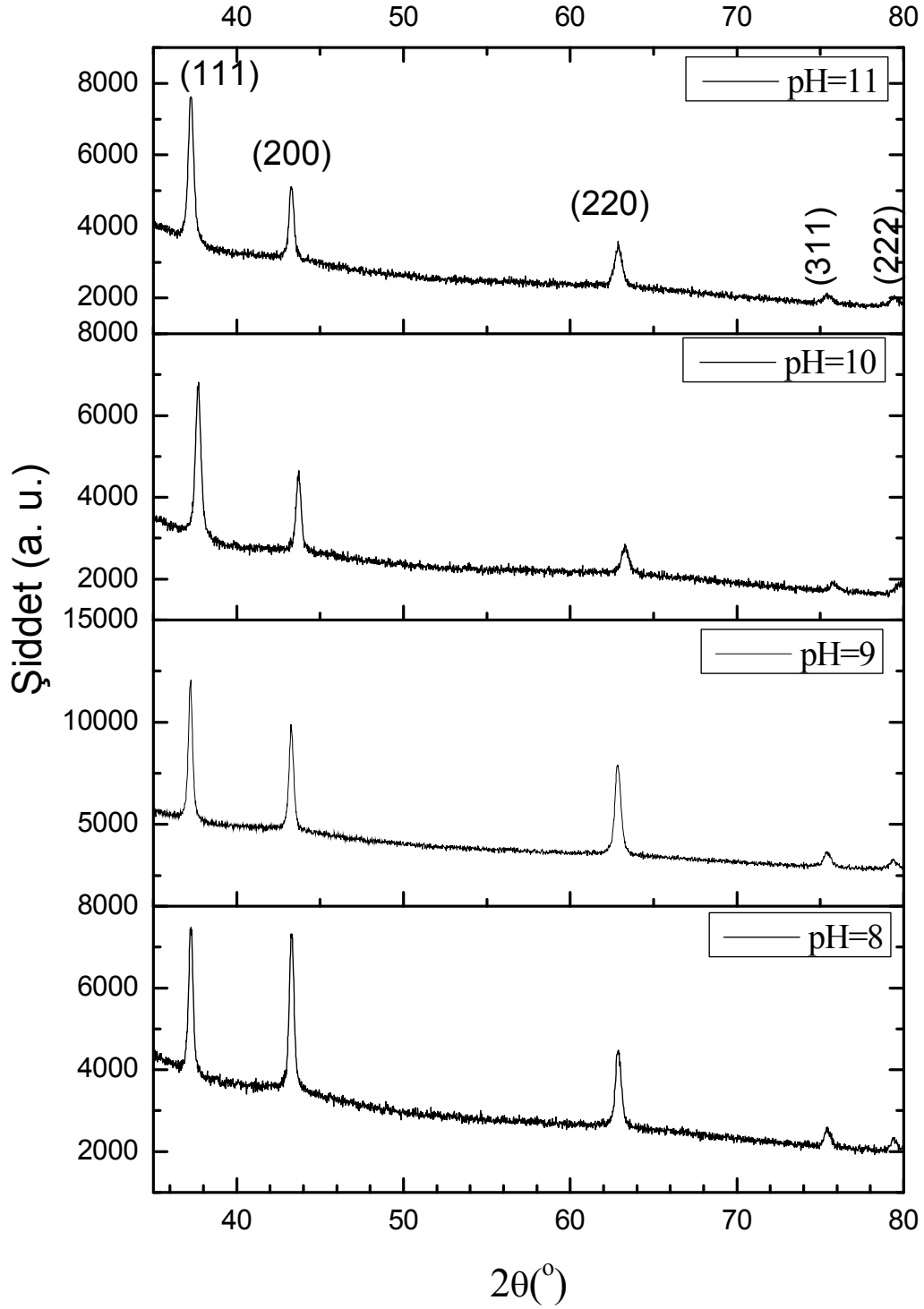
Elde edilen filmlerin yapısal özellikleri x- ışını kırınım desenleri yardımı ile incelendi. XRD analizleri Üniversitemiz Fen Fakültesinde bulunan CuK_α ışınmasına sahip (λ= 1,54 Å) Bruker D8 Advance X-ray Diffractometer ile yapıldı. X-ışını kırınım desenleri 35° ≤ 2θ ≤ 80° aralığında 0,1 derece/saniye tarama hızıyla alındı. Şekil 4.2.'de cam altlıklar üzerine farklı pH değerlerinde elde edilen filmlerin XRD desenleri görülmektedir. X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde pH=8 değerlikli banyoyla elde edilen filmin amorf olduğu görülmektedir. Düşük pH değerlerinde gözlenen kötü kristalleşmenin sebebi, çözeltilerin pH değerini ayarlamak için kullanılan sulu amonyak derişiminin az olmasıdır. Sulu amonyak eklenmesi ortama OH⁻ iyonu vererek Ni(OH)₂ oluşumunu desteklemektedir [49]. pH değeri arttıkça kristalleşmenin iyileştiği görülmektedir. pH=10 ve 11 değerlikli çözeltilerle elde edilen filmlerin çok iyi kristallenme gösterdikleri gözlenmiştir. Gözlenen (001), (100), (101), (102), (110) ve (111) kırınım piklerinin hegzagonal β- Ni(OH)₂ (Theophrastite, JCPDS 14-0117) yapıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. CBD yöntemiyle elde edilen β -Ni(OH)₂ filmlerin XRD desenleri

pH=10 ve 11 değerlikli çözeltilerle elde edilen β - Ni(OH)₂ filmlerin (001) tercihli yönelime sahip oldukları görüldü. Ayrıca pH=10 ve 11 değerlikli çözeltilerle elde edilen β - Ni(OH)₂ filmlerin (001) düzlemine ait düzlemler arası mesafeleri (d) Bragg yasası (Eşitlik 3.1) kullanılarak hesaplanmıştır. d değerleri sırasıyla 4,6155 ve 4,6202 Å bulunmuştur. Elde edilen değerlerin orijinal değeri olan $d = 4,605\text{Å}$ değerine yakın olduğu görülmüştür (JCPDS 14-0117). Filmlerin hazırlanma sırasında filmde oluşan yapısal kusurların sebep olduğu gerilmeden dolayı d değerinde farklılıklar gözlenmiştir.

CBD yöntemiyle elde edilen β - Ni(OH)₂ filmler 500°C sıcaklıkta 2 saat hava ortamında tavlannmıştır. Şekil 4.3.'de farklı pH değerlerinde üretilen numunelerin tavlandıktan sonraki XRD desenleri verilmiştir. Kırınım desenlerinde belirgin olarak gözlenen piklerin (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine ait yüzey merkezli kübik NiO (Bunsenite, JCPDS kart no, 47-1049) yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. pH= 8 değerlikli çözeltilerle elde edilen NiO filmin (111) ve (200) düzlemlerine ait baskın piklere sahip olduğu gözlenirken, pH değerindeki artışla beraber (200) pikinin şiddetinin azaldığı ve (111) düzlemine ait pikin daha baskın hale geldiği görülmektedir.



Şekil 4.3. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri

NiO filmlerin tanecik boyutları x-ışını kırınım deseninde gözlenen (111) pikinin yarı pik genişliğinden faydalanarak ve Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Debye-Scherrer formülünde tanecik boyutu [63]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

ifadesi ile verilir. Bu eşitlikte λ kullanılan x-ışınının dalgaboyu ($\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), β değeri radyan cinsinden yarı pik genişliğidir (full width at half maximum, FWHM) ve θ , Bragg açısıdır [63]. Numunelerin hesaplanan tanecik boyutları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

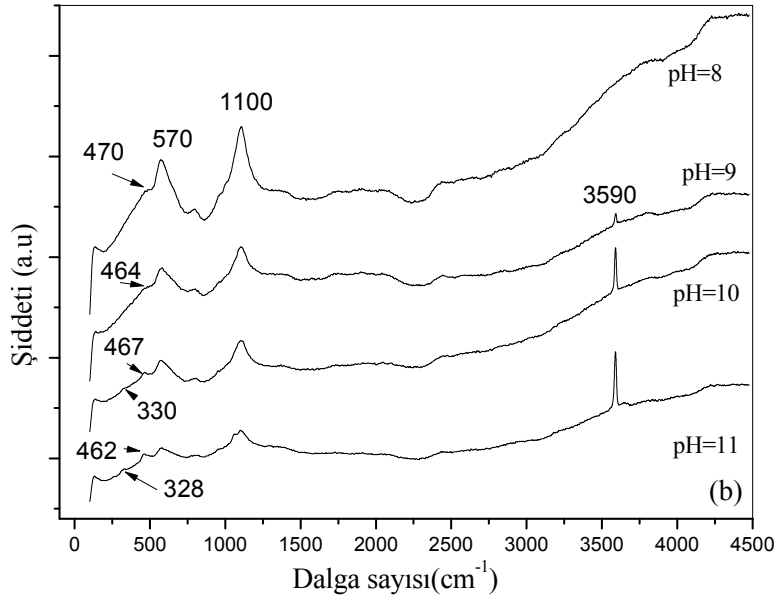
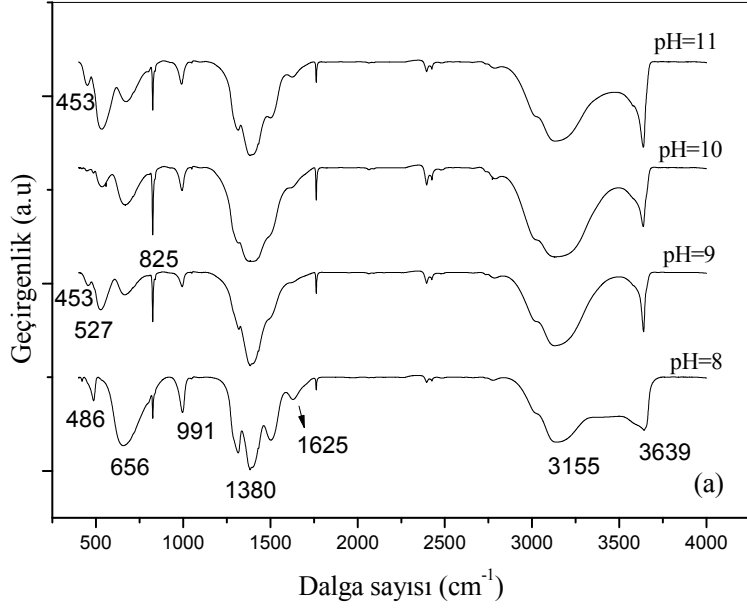
Çizelge 4.1. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerine ait yapısal parametreler

| pH | Kalınlık (nm) | Tanecik boyutu (nm) | E_g (eV) |
|----|---------------|---------------------|------------|
| 8 | 650 | 29 | 3,52 |
| 9 | 800 | 29 | 3,46 |
| 10 | 1800 | 28 | 3,52 |
| 11 | 1700 | 26 | 3,37 |

Nikel hidroksit/ oksit filmlerin yapılarını daha ayrıntılı incelemek için FT-IR ve Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. FT-IR spektrumları Üniversitemiz Fen Fakültesinde bulunan Bruker IFS 66 v/S Vacuum FT-IR spektrometre ile $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde 4 cm^{-1} çözünürlükte alındı.

Literatürde β -Ni(OH)₂'nin karakteristik FT-IR spektrumu 350, 452, 549 ve 3635 cm^{-1} 'deki dört pikle tanımlanır. Bu pikler sırasıyla; E_u örgü titreşimi, A_{1g} örgü titreşimi, A_{2u} örgü titreşimi ve $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimleridir [64].

Şekil 4.4.(a)'da nikel hidroksit filmlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda gözlenen 3639 cm^{-1} deki keskin pik $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimine aittir ve brusit yapıdaki β -Ni(OH)₂ faz oluşumunu desteklemektedir. Artan pH değeriyle $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimine ait pik daha keskin olarak kendisini göstermektedir. Bu durum XRD desenlerinde artan pH değeriyle gözlenen kristallenmedeki iyileşmeyi desteklemektedir. Benzer bir sonuç literatürde de görülmektedir [65].



Şekil 4.4. *Nikel hidroksit filmlere ait (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları*

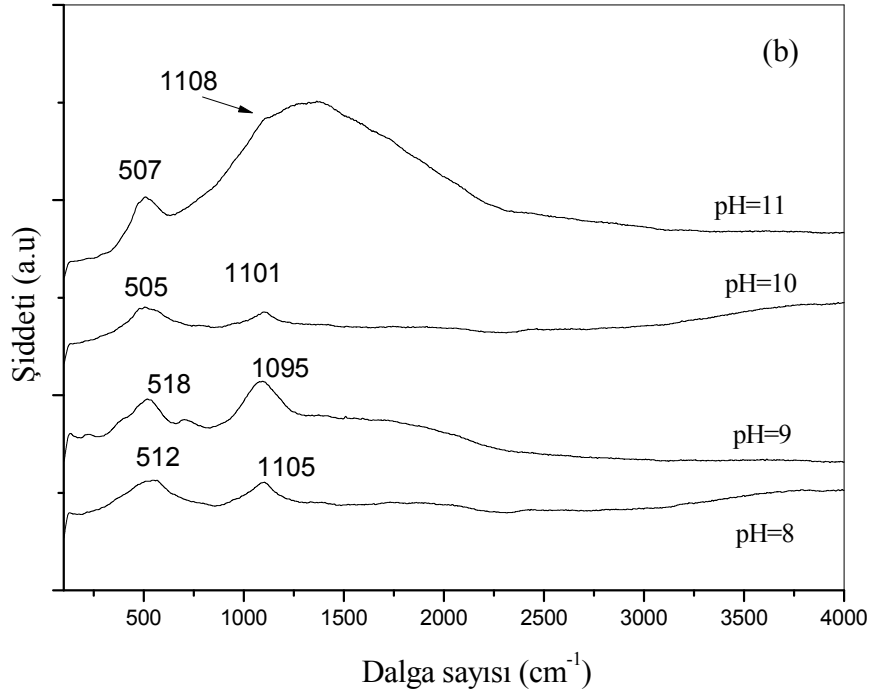
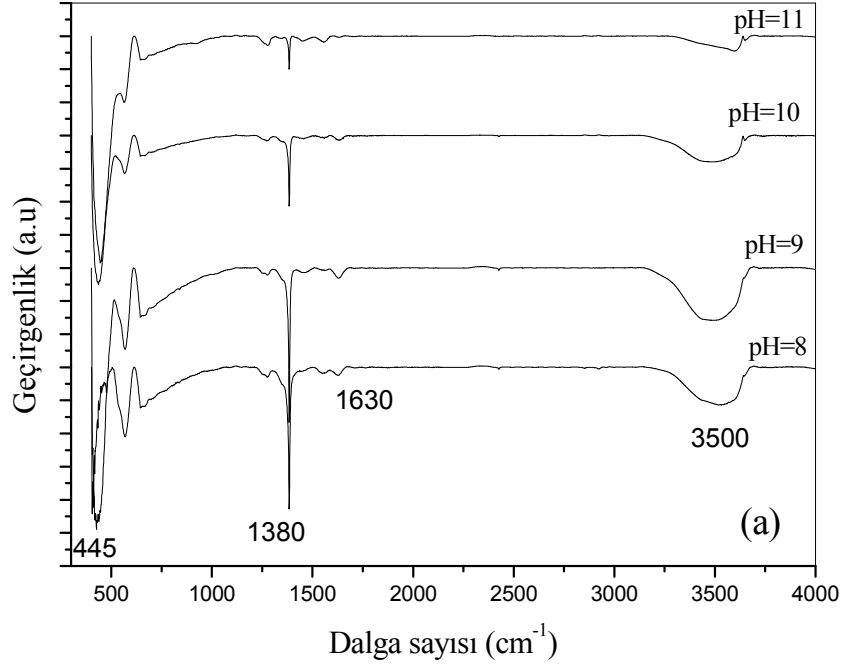
3155 cm^{-1} deki gözlenen geniş pik tabakalar arasındaki su moleküllerinin O–H gerilme titreşimi ve nikel hidroksitin OH^- iyonuna bağlanan H^+ iyonlarına aittir. 1625 cm^{-1} deki pik filme tutunmuş su moleküllerinin bükülüm titreşimlerine aittir. 656 ve 486 cm^{-1} deki pikler sırasıyla $\delta(\text{OH})$ ve $\nu(\text{Ni-OH})$ titreşimlerine aittir [66]. 800 -1800 cm^{-1} aralığında

gözlenen pikler filme tutunmuş nitrat ve karbonat iyonlarının gerilme titreşimleridir [67, 68]. 453 cm^{-1} ve 527 cm^{-1} deki pikler sırasıyla Ni–O–H bükülme titreşimi ve Ni–O gerilme titreşimine aittir [69].

Filmlerin Raman spektrumları Bruker Senterra Dispersive Raman Mikroskopi ile alındı. Analiz için 3 cm^{-1} çözünürlükte 10 mW gücünde A 3B diode lazer (532 nm) kullanıldı.

Literatürde $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 'nin karakteristik Raman spektrumu 3570 cm^{-1} , 445 cm^{-1} ve 310 cm^{-1} deki üç pikle tanımlanır. Bu pikler sırasıyla; yapıdaki hidroksil grupların simetrik titreşimi, Ni–O gerilme titreşimi ve Ni-OH örgüsünün E-tipi titreşimidir [70]. Şekil 4.4.(b)'de Nikel hidroksit filmlerin Raman spektrumları verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen nikel hidroksit filmlere ait 460 cm^{-1} ve 3590 cm^{-1} deki pik değerleri, literatürde belirtilen düzenli $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 'ye ait değerlerden yüksektir, bunun sebebi elde edilen filmlerdeki yapısal kusurlar olduğu düşünülmektedir. Spektrumda gözlenen diğer pikler film yüzeyine tutunmuş diğer türlerden dolayıdır [71].

Şekil 4.5.'te tavlama sonrası elde edilen NiO filmlerine ait FT-IR ve Raman spektrumları verilmiştir. Şekil 4.5.(a)'da FT-IR spekturumunda 3639 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimine ait pikin tavlama sonrası kaybolduğu gözlenmiştir. 445 cm^{-1} de gözlenen ve Ni–O gerilme titreşimine ait olan pik bize net olarak Ni(OH)₂ filmlerin tamamen dehidrasyona maruz kalarak NiO oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir [66, 72]. 3500 ve 1630 cm^{-1} deki pikler NiO yüzeyine tutunan su moleküllerinden dolayıdır. FT-IR numuneleri hava ortamında hazırlandığından dolayı nemden etkilenmektedir. 1380 cm^{-1} deki pik FT-IR için hazırlanan numunelerin KBr ile etkileşimi sonucudur.



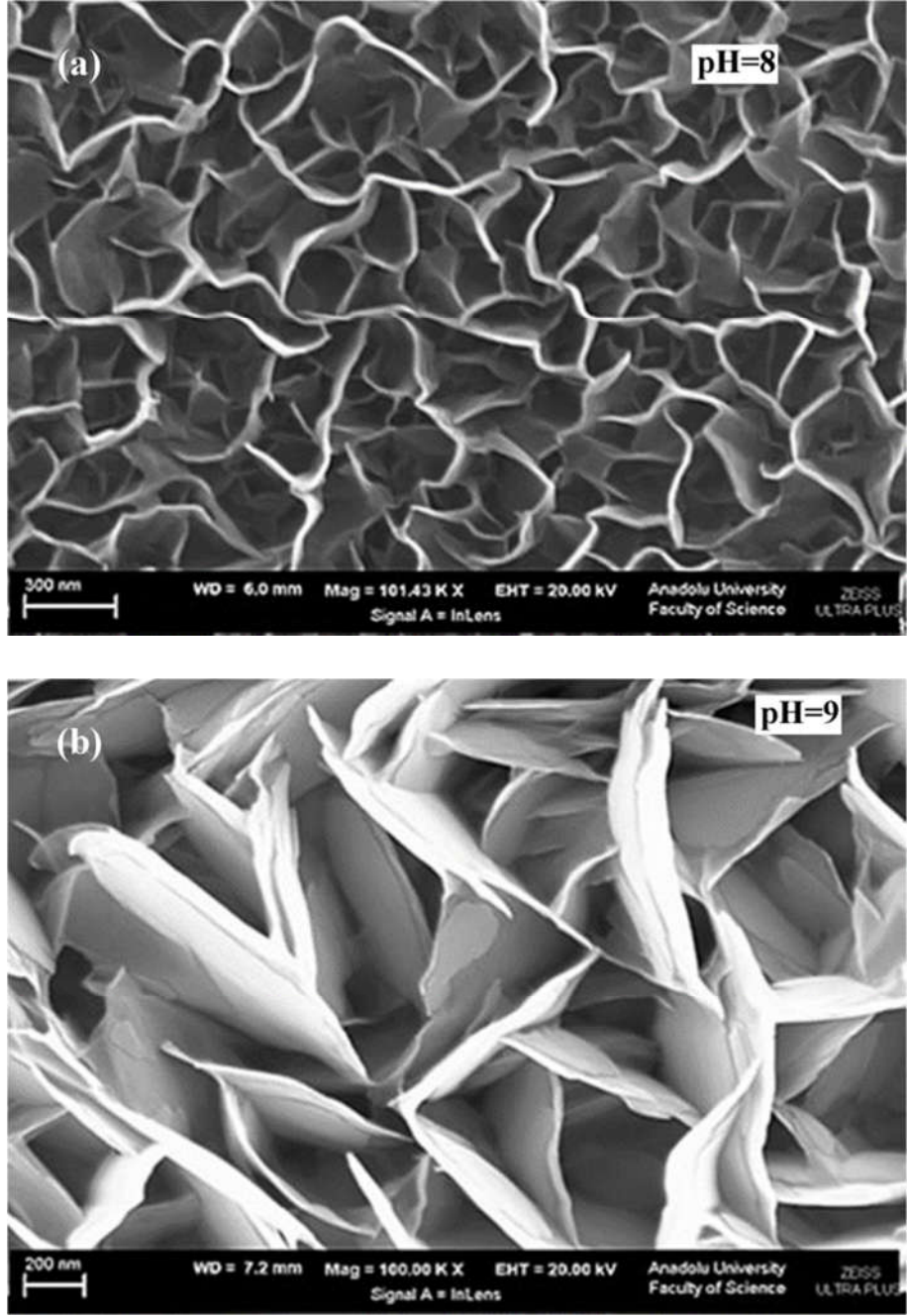
Şekil 4.5. Nikel oksit filmlere ait (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları

Şekil 4.5.(b)'de NiO filmlerin Raman spektrumları görülmektedir. NiO'in karakteristik Raman pikleri sırasıyla 525 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} deki birincil yatay optik (LO) ve ikincil yatay optik (2LO) fonon modlarıdır. Bütün numunelerde NiO'nun karakteristik Raman pikleri gözlenmiştir. 500 cm^{-1} deki LO modu kristal yapıdaki kusurların bir göstergesidir ve bu çalışmada LO modunun yapıdaki Ni boşluklarından dolayı oluşan kusurlardan kaynaklandığı düşünülmektedir [26].

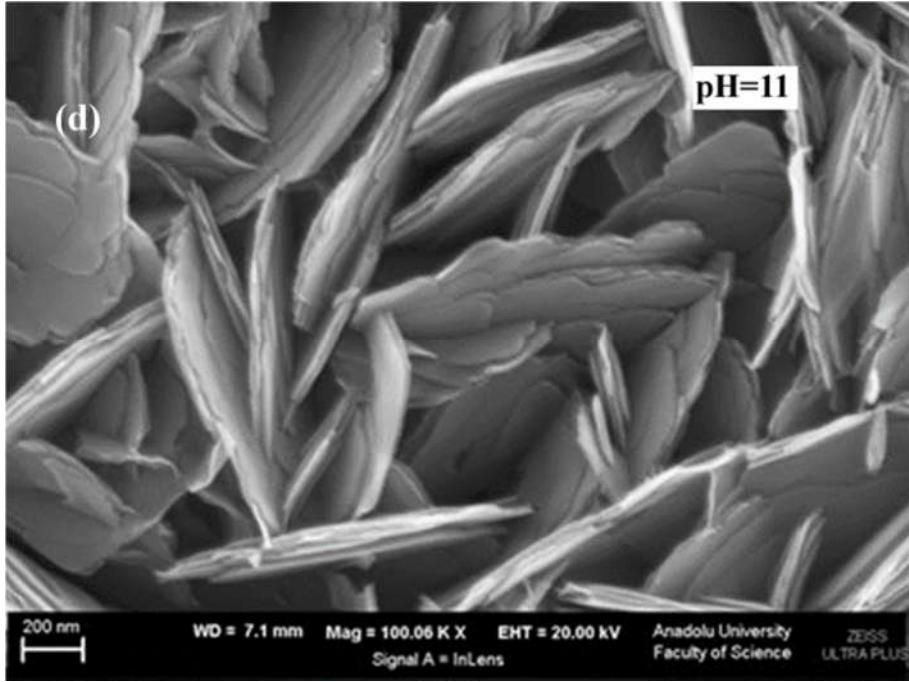
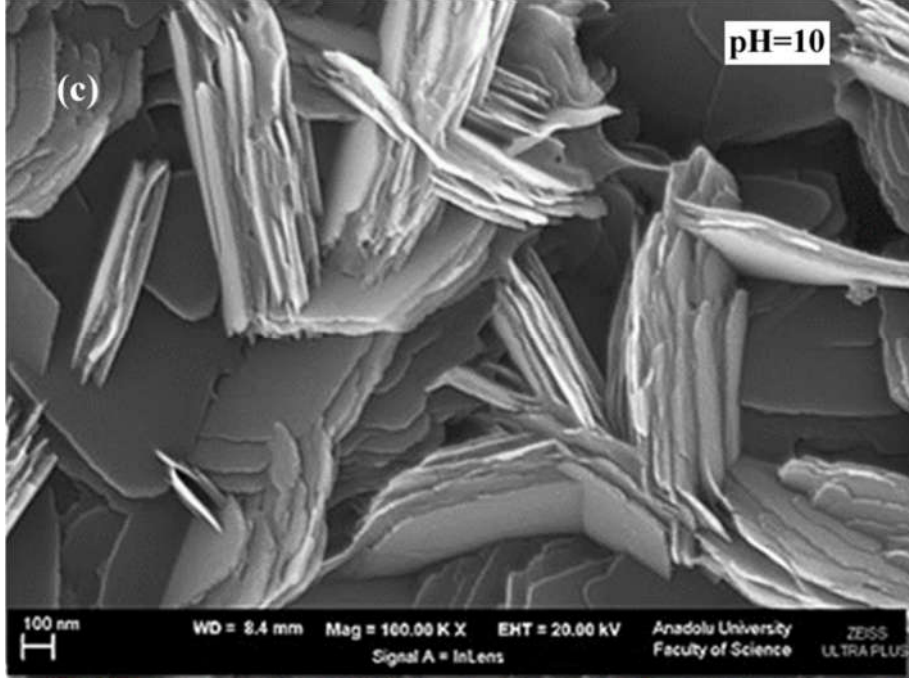
4.2.3. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi

Elde edilen Ni(OH)₂ ve NiO filmlerin yüzey görüntüleri Zeiss Ultraplus FESEM cihazı kullanılarak 20 kV çalışma geriliminde 100k× büyütmede In-Lens detektör ile alındı. SEM analizleri sırasında oluşacak şarjlanmayı önlemek için numunelere 50 mA akımda 50 saniye altın kaplama yapıldı. Kaplama işlemi EMS sputter coater cihazı ile yapıldı. Şekil 4. 6.'da Ni(OH)₂ filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir.

pH=8 ile elde edilen filmin birbirlerine bağlı yaklaşık 10 nm kalınlıklı duvarlara sahip nanoflake yapıda olduğu gözlenmiştir. pH=9 ile elde edilen filmin morfolojisinin nanoflake yapıdan hegzagonal nanosheet yapıya dönüştüğü görülmektedir. pH =10 ve 11 değerlikli banyolarla elde edilen filmlerin SEM analizinde pH değerindeki artışın, istiflenmiş düzenli ve iyi yönelimli Ni(OH)₂ tabakaların oluşmasına sebep olduğu gözlenmiştir. Oluşan tabakalar arasında nano boyutlu gözeneklerin olduğu görülmüştür.



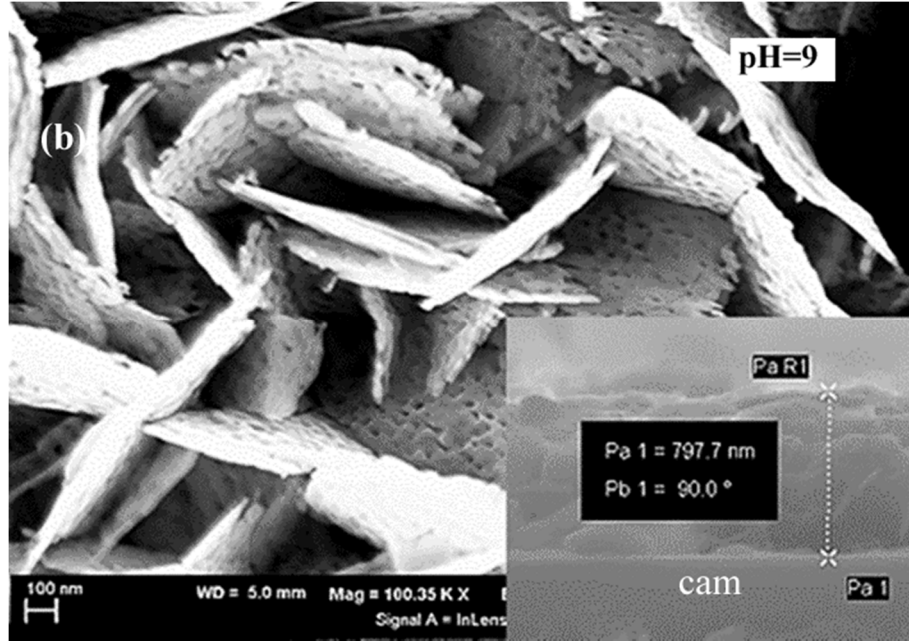
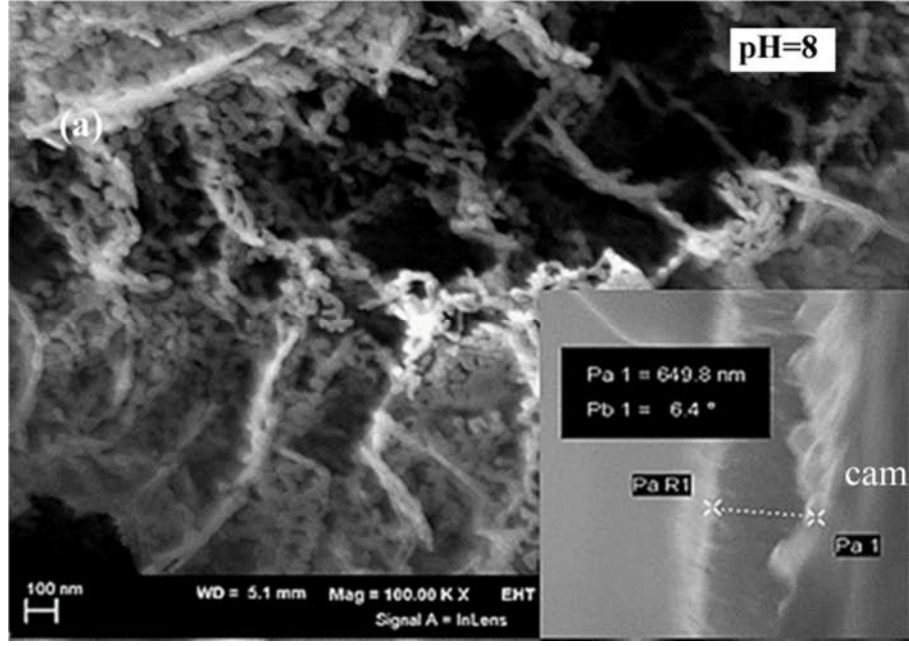
Şekil 4.6. (a) $pH=8$, (b) $pH=9$ değerlikli banyolarla elde edilen nikel hidroksit filmlerin SEM görüntüleri



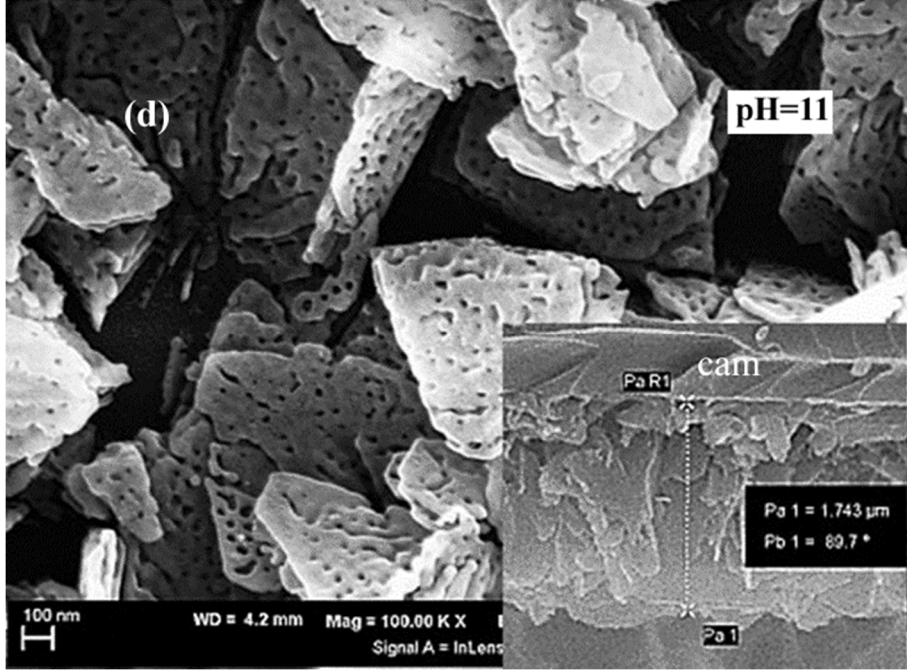
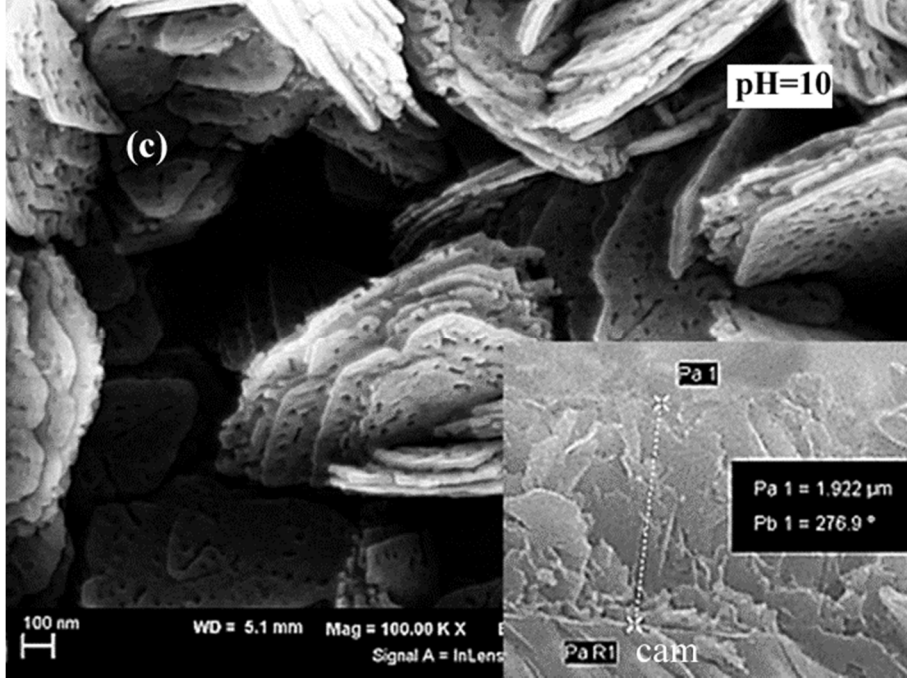
Şekil 4.6. (Devam) (c) pH= 10, (d) pH= 11 değerlikli banyolarla elde edilen nikel hidroksit filmlerin SEM görüntüleri

Şekil 4.7.'de NiO filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Nikel oksit filmlerin kalınlıkları filmlerin kesit alanlarının SEM görüntülerinden belirlenmiştir. Şekil 4.7.'de verilen iç resimler NiO filmlerin kesit alan görüntüleridir. Yapılan ölçümler sonucu filmlerin kalınlık değerleri 650- 1800 nm aralığında belirlenmiştir. Belirlenen kalınlık değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

SEM görüntülerinde NiO kristal yapıların morfolojisinin β - Ni(OH)₂ morfolojisiyle benzerlik gösterdiği görülmüştür. İki morfoloji arasındaki en belirgin farkın, ısıl işlem sırasında nikel hidroksit yapıdan ayrılan su moleküllerinin sebep olduğu gözenekler olduğu gözlenmiştir. Isıl işlem sırasında gerçekleşen su çıkışı aynı zamanda FT-IR analizleri ve optik spektroskopi ölçümlerinde de gözlenmiştir. Birbirine geçmiş gözenekli yapıların sahip olduğu büyük alan elektrot ile elektrolit arasındaki yük geçişini kolaylaştırmaktadır [73].

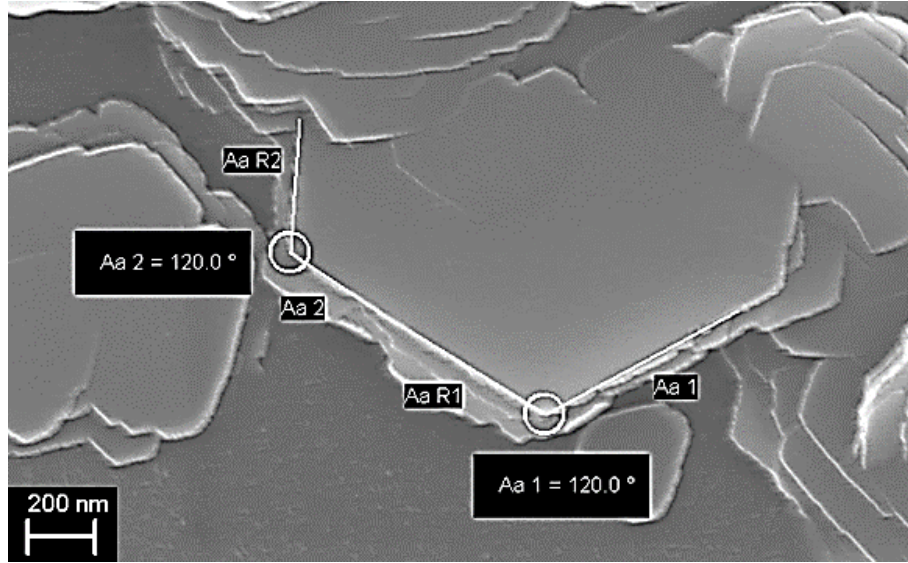


Şekil 4.7. (a) pH= 8, (b) pH= 9 değerlikli banyolarla elde edilen nikel oksit filmlerin SEM görüntüleri (iç resimler NiO filmlerinin kesit görüntüleridir)



Şekil 4.7. (Devam) (c) pH= 10, (d) pH= 11 değerlikli banyolarla elde edilen nikel hidroksit filmlerin SEM görüntüleri (iç resimler NiO filmlerinin kesit görüntüleridir)

Ayrıca pH=10 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filme ait hekzagonal β -Ni(OH)₂ oluşumu Şekil 4.8.'de görülmektedir.



Şekil 4.8. Hekzagonal nikel hidroksit oluşumunu gösteren SEM görüntüsü

4.2.4. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi

SEM görüntülerinde NiO filmlerin gözenekli yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Özgül yüzey alanı (specific surface area, SSA), gözeneklerin büyüklüğü ve hacmi, NiO filmlerin elektrokimyasal performansını etkileyen önemli parametrelerdir [74]. NiO filmlerin gözenekli yapısını analiz etmek için, NiO filmlerin SSA değerleri belirlenmiştir. SSA hesaplamaları BET tekniğiyle, azot adsorpsiyon izoterminden yararlanarak (77 K) Üniversitemiz Fizik Bölümünde mevcut olan NOVA 2200 Quanta Chrome cihazı ile elde edilmiştir. Analiz öncesinde NiO filmler 120°C sıcaklıkta 2 saat aktive edilmiş ve yapıdaki nem ve su buharı yapıdan uzaklaştırılmıştır.

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi veya basıncı arasındaki bağıntılara adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Adsorpsiyon olayının incelenmesi için çeşitli izoterm modelleri geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden en önemli modellerden biri BET izoterm denklemdir. Fiziksel adsorpsiyonda daha çok kullanılan bu çok tabakalı adsorpsiyon BET izotermi,

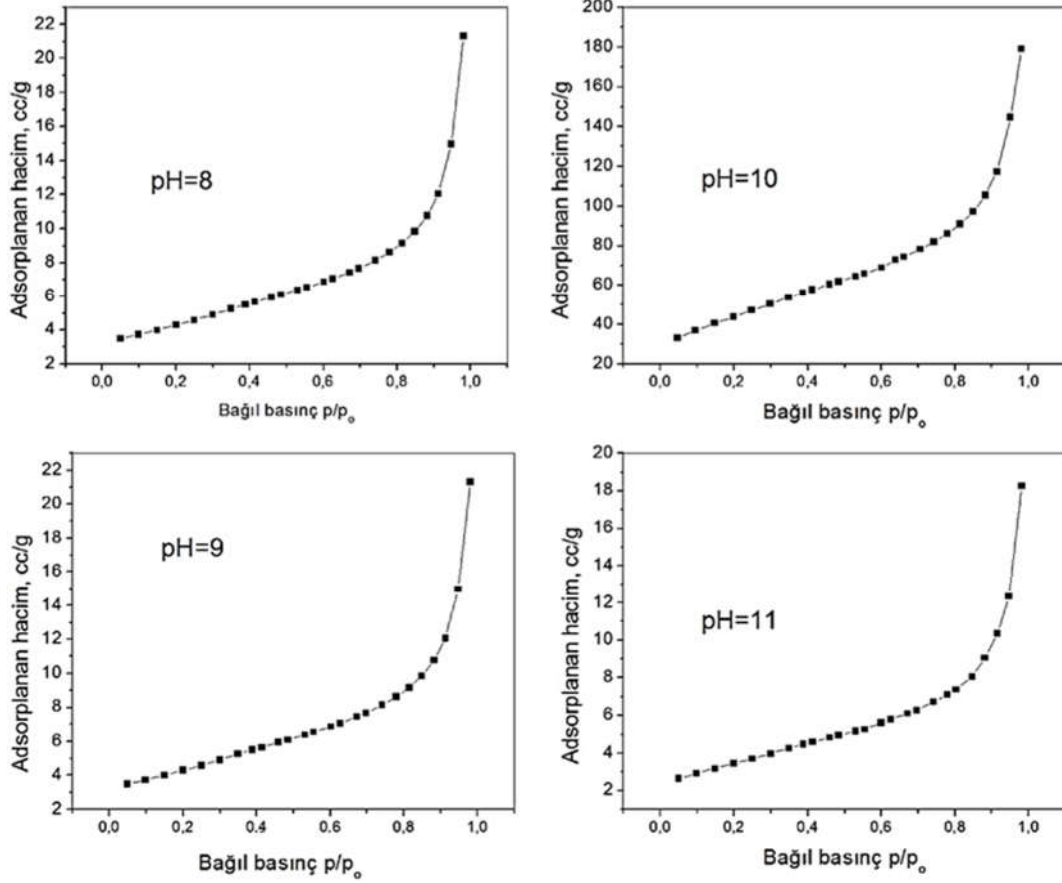
Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. BET denklemi aşağıda verilmiştir [75].

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cP}{(P_0 - P)[1 + (c-1)(P/P_0)]} \quad (4.4)$$

Burada P : denge basıncı, P_0 : Adsorplananın denge buhar basıncı, P/P_0 : bağıl basınç, V : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın hacmi, V_m : birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın tek tabaka hacmi c : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabittir. BET izoterm denklemi, gözenekli katıların özgül yüzey alanlarının hesaplanmasında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Eşitlik 4.4 kullanılarak P/P_0 'ın $\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)}$ 'a grafiği çizilerek adsorplayıcının SSA değeri hesaplanır.

Elde edilen NiO filmlerin 77 K'deki N₂ adsorpsiyon izotermi Şekil 4.9.'da verilmiştir. Elde edilen izoterm eğrileri International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) sınıflandırmasına göre mezo gözenekleri içeren izoterm tipine (type 3) karşılık gelmektedir [76]. Adsorpsiyon sırasında bağıl basınç yükseldikçe yüzey önce tek tabakalı olarak daha sonra küçük gözenekten büyük gözeneğe doğru kılcal yoğunlaşma başlamaktadır. Bağıl denge basıncının $P/P_0=1$ değerine ulaşması katı içindeki tüm gözeneklerin dolmuş olduğunu gösterir.

pH değerleri 8, 9, 10 ve 11 için elde edilen NiO filmlerin SSA değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. NiO filmlerin gözenek çapları ve hacimleri Brunauer–Joyner–Halenda tekniği kullanılarak elde edilmiştir [77]. NiO filmler için elde edilen gözenek çapı ve hacim değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. NiO filmlerin gözenekli yapısının pH değeriyle kontrol edilebileceği görülmektedir.



Şekil 4.9. NiO filmlerin 77 K sıcaklıkta N₂ adsorpsiyon izotermeleri

Çizelge 4.2. NiO filmlerin gözenekli yapısına ait parametreler

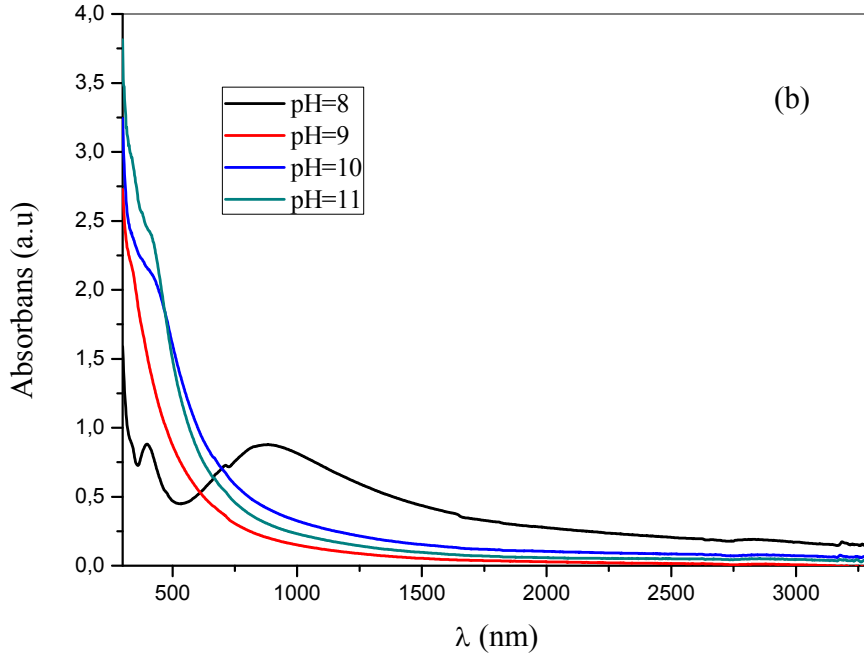
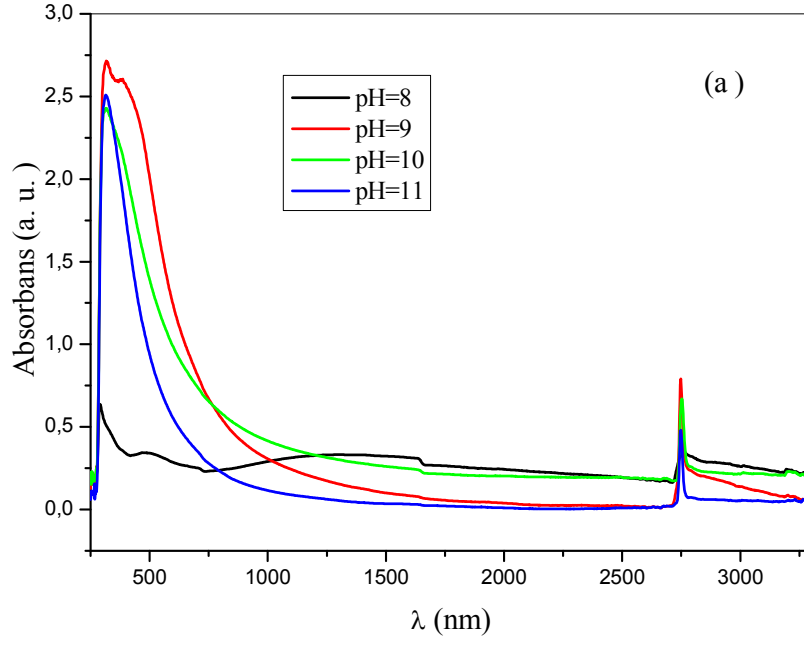
| pH | Gözenek hacmi (cm ³ /g) | Gözenek çapı (nm) | SSA (m ² /g) |
|----|------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| 8 | 0,038 | 11 | 14,2 |
| 9 | 0,033 | 8,8 | 15,0 |
| 10 | 0,028 | 7,1 | 156 |
| 11 | 0,028 | 9,2 | 12,3 |

4.2.5. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin optiksel özelliklerinin incelenmesi

Elde edilen numunelerin absorban ve geçirgenlik spektrumları Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarımızda bulunan Shimadzu SolidSpec 3700 DUV UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazı ile 200- 3300 nm aralığında incelenmiştir. Nikel hidroksit filmlerin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.10.(a)'da görülmektedir. β - Ni(OH)₂ filmlerin absorpsiyon spektrumlarında 2750 nm dalgaboyunda gözlenen pikin FT-IR analizinde 3639 cm⁻¹ de gözlenen ν (O-H) gerilme titreşimine ait olduğu bulunmuştur. Şekil

4.10.(b)'de farklı pH değerlerinde CBD yöntemiyle üretilen NiO filmlerin absorptans spektrumları görölmektedir. pH= 9, 10 ve 11 için elde edilen numunelerin absorptans değerleri yaklaşık 750 nm dalgaboyunda başlayarak 400 nm dalgaboyuna kadar hızlı bir şekilde artmıştır. 750 nm'den daha büyük dalgaboylarında numuneler geçirgen ve 750 nm'den küçük dalgaboylarında ise kuvvetli bir absorblayıcı tavrı sergilemektedir. Bununla birlikte pH=8 değerlikli numunenin absorptans spektrumunda temel absorpsiyon geçişinin yanı sıra dah düşük foton enerjilerinde optik geçişler gözlenmektedir. Bu geçişler numunenin absorpsiyon spektrumunda 400 nm ve 860 nm civarındaki dalgaboylarında gözlenmiştir. Ayrıca, tavlama işleminden sonra 2750 nm dalgaboyunda yer alan $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimine ait pikin kaybolduğu açıkça görölmektedir. Literatürde NiO filmin düşük enerji geçişleriyle ilgili benzer çalışmalar rapor edilmiştir [26, 49].

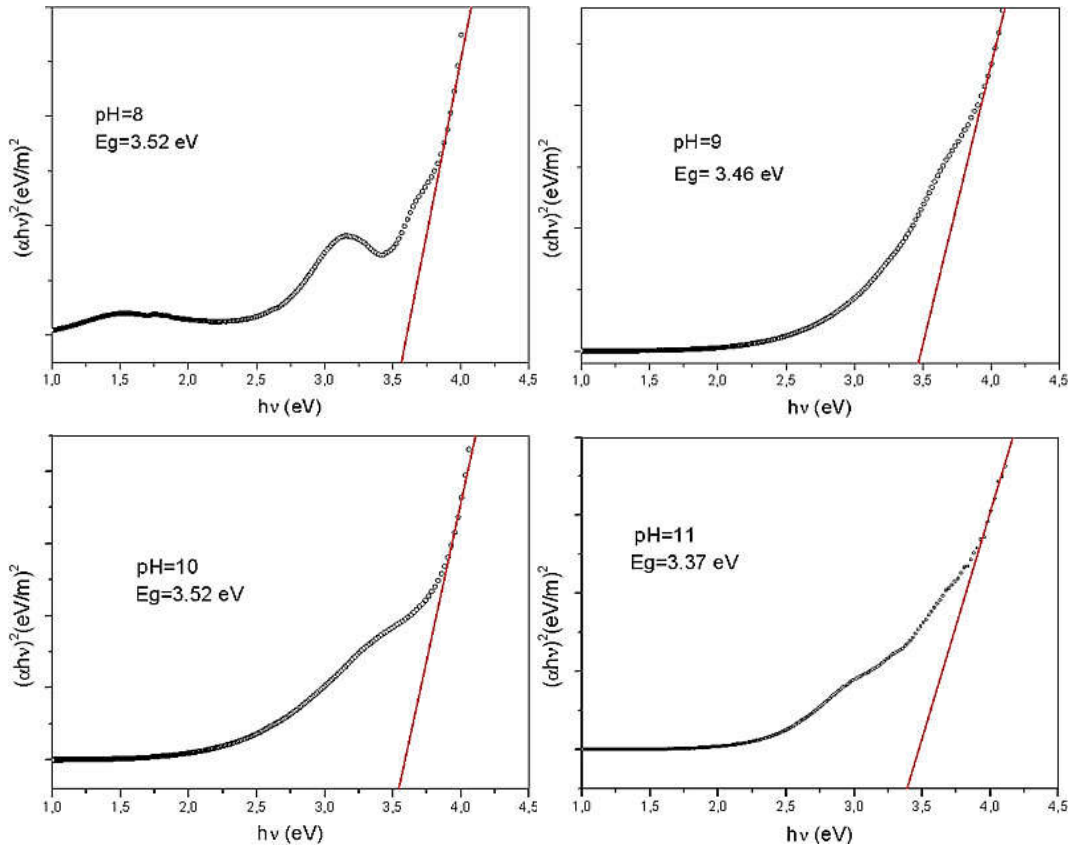
NiO filmlerin absorptans spektrumlarında düşük enerji seviyelerinde gözlenen optik geçişlerin sebebi yasak enerji aralığında Ni^{2+} boşluklarının sebep olduğu lokalize olmuş durumlardan kaynaklanmaktadır. Doymamış her Ni^{2+} boşluğu, iki tane Ni^{3+} iyonunun oluşumuna sebep olur ve böylece yük nötürlüğü sağlanmış olur. Ni iyonlarının oksidosyan durumundaki bu değişiklik ($\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3$) UV ve görünür bölgedeki absorpsiyonu etkiler. pH=8 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filme ait absorpsiyon spektrumunda 860 nm ve 400 nm civarında gözlenen pikler intra-3d band geçişlerinin sonucudur [26]. Ayrıca pH= 9, 10 ve 11 olan numunelerin spektrumları dikkatle incelendiğinde pH= 8 için 400 nm dalgaboyunda pik olarak gözlenen optik geçişin bu numunelerin spektrumlarında kendini omuz şeklinde gösterdiği görölmektedir.



Şekil 4.10. (a) Nikel hidroksit ve (b) nikel oksit filmlere ait soğurma spektrumları

Temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak NiO filmlerinin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak $n=1/2$,

3/2, 2 ve 3 değerleri için NiO filmlere ait $(\alpha h\nu)^{1/n} - h\nu$ değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısmının doğrultusunun, $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir. En iyi doğrusallığın $n=1/2$ değeri için elde edildiği ve NiO filmlerin direkt bant geçişine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen numunelerin yasak enerji aralıklarını belirlemek için, OriginPro 8 bilgisayar programından yararlanılmıştır. Şekil 4.11.'de pH=8, 9, 10 ve 11 değerlikli banyolarla elde edilen NiO filmlere ait $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri verilmiştir.



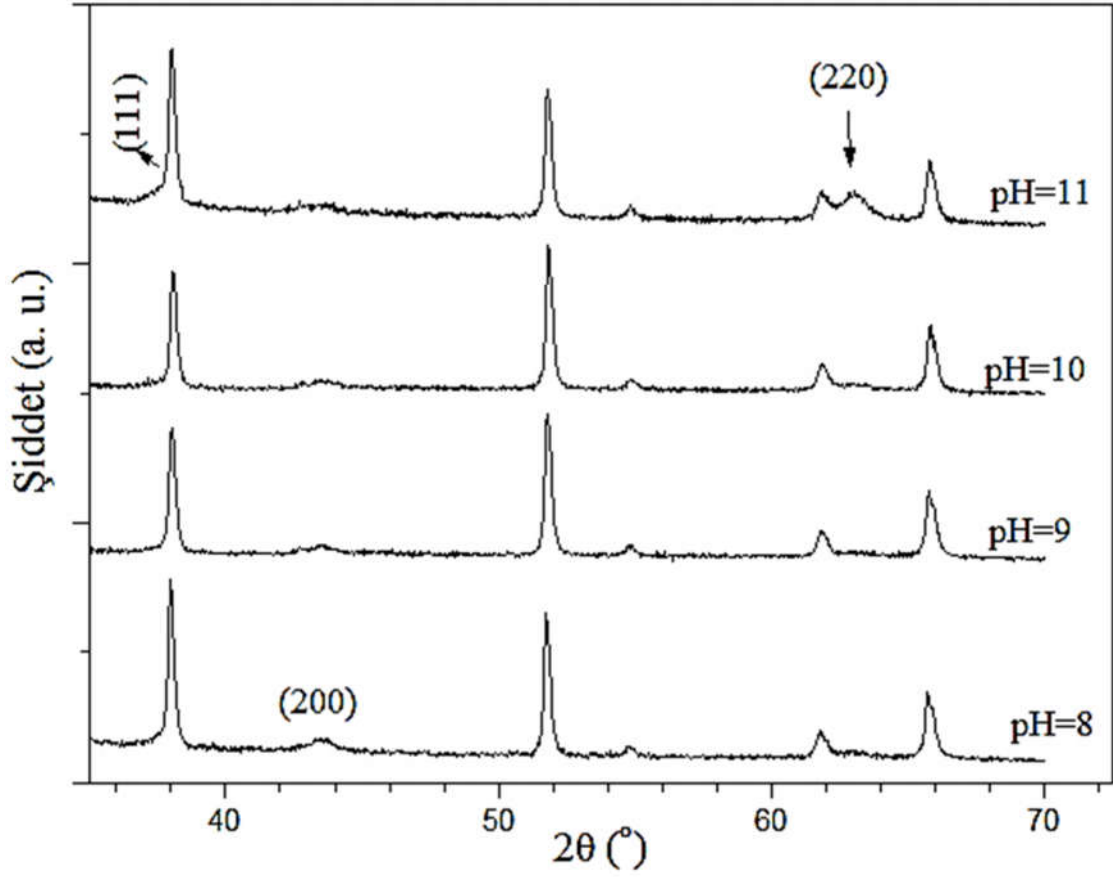
Şekil 4.11. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri

NiO filmlerinin belirlenen E_g değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. NiO filmlerin bant aralıklarının artan pH değeriyle 3,52 eV'den – 3,37 eV değerine azaldığı görülmüştür. Filmlerin hazırlanma sırasında filmde oluşabilecek yapısal kusurlar olasıdır. Oluşan bu yapısal kusurlar yasak enerji aralığında iletim bandına yakın izinli durumların oluşmasına sebep olur. Kalın filmlerde bu izinli durumlar iletim bandıyla birleşerek E_g 'nin azalmasına sebep olur [78]. Filmdeki yapısal kusurlar, Raman pik değerlerindeki

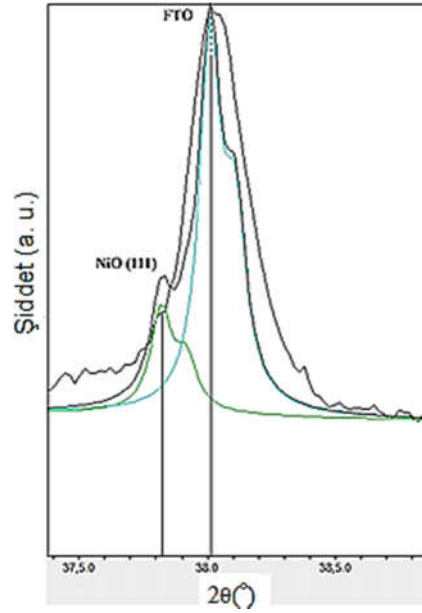
kaymalar ve absorpsiyon spektrumunda gözlenen düşük enerjili optik geçişler şeklinde de kendini göstermiştir. Elde edilen E_g değerlerinin literatürde verilen değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür [19, 22].

4.2.6. CBD yöntemiyle FTO üzerine NiO filmlerin elde edilmesi

NiO filmlerin elektrokimyasal özelliklerinin pH değerine bağlı olarak nasıl değiştiğini incelemek için NiO filmler FTO kaplı cam altlıklar üzerine CBD yöntemiyle üretildi. Kimyasal banyo için nikel kaynağı olarak 200 ml 0,5 M altı sulu nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi kullanıldı. Sulu amonyak kullanılarak hazırlanan çözeltilerin pH değerleri 8, 9, 10 ve 11 olarak ayarladı ve dört farklı banyo hazırlandı. FTO altlıklar önceden 70°C de ısıtılmış banyolara daldırılarak 30 dakika bekletildi. Beherlerden alınan altlıklar deiyonize su ile yıkanıp kurutulduktan sonra 500°C sıcaklıkta 2 saat hava ortamında tavlandı. Şekil 4.12.'de farklı pH değerlerinde üretilen numunelerin tavlandıktan sonraki XRD desenleri verilmiştir. Kırınım desenlerinde belirgin olarak gözlenen piklerin (200) ve (220) düzlemlerine ait yüzey merkezli kübik NiO (Bunsenite, JCPDS kart no, 47-1049) yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. XRD desenlerindeki diğer pikler FTO'ya aittir. $2\theta = 37,940^\circ$ değerindeki FTO yapının (200) pikiyle, NiO yapının $37,250^\circ$ değerindeki (111) piki çakıştığı için NiO fazına ait (111) piki net olarak gözlenmemiştir. Çakışan piklerin çözümlenmesi OriginPro 8 programı ile yapılmış ve NiO yapının (111) piki net olarak gözlenmiştir (Şekil 4.13.).



Şekil 4.12. CBD yöntemiyle FTO kaplı cam altlık üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri (Diğer pikler FTO'ya aittir)



Şekil 4.13. Çakışan FTO ve NiO (111) piklerinin çözülmesi

Elektrokimyasal özellikleri üç elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirildi.

Çalışma elektrodu olarak FTO kaplı iletken cam altlıklar üzerine elde edilen NiO filmler (FTO/NiO) kullanıldı.

Karşı elektrot olarak platin tel (Pt) kullanıldı. Platin burada elektron kaynağıdır ve dışarıdan akım taşıyarak devreyi tamamlar.

Referans elektrot (R) olarak gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl) kullanıldı. Gümüş klorür elektrot, gümüş klorür ile doymuş potasyum klorür çözeltisine daldırılmış bir gümüş elektrottur. Referans elektrot potansiyeli daldırıldığı çözümden etkilenmez ve potansiyeli sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır.

Elektrolit olarak 0,3 M KOH çözeltisi kullanıldı. İyonik hidroksit bileşiklerden olan KOH suda çözüldüğü zaman, ayrışarak ortama OH⁻ iyonlarını verir. Çözeltideki OH⁻ iyonlarının varlığı NiO filmlerin elektrokromik mekanizmasının açıklanması için önemlidir.

Dönüşümlü voltametri ölçümleri Electrochemical Quartz Potansiyometre (CHI Instruments) ile gerçekleştirildi. Tüm potansiyel değerleri referans elektrota göre kaydedildi. CV ölçümleri sırasında filmlerin bozunmaması, yükseltgenme/ indirgenme piklerinin belirgin bir şekilde elde edilebilmesi için çalışma gerilim aralığı ve tarama hızı parametreleri her çalışma için ayrı belirlendi.

Elektrokimyasal analiz için çalışma hücresi şu şekilde oluşturuldu:

FTO/NiO/0,3 M KOH/Pt; R

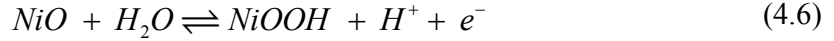
CV ölçümleri -0,1 - 0,6 V aralığında ve 100 mV/s tarama hızıyla, 50 döngü olacak şekilde alındı.

CV ölçümleri sırasında OH⁻ iyonlarının elektrolitten nikel oksit filme giriş ve çıkışıyla filmlerde karar ve beyazlanma gibi optik değişimler net olarak gözlenmiştir. İleri tarama sırasında oluşan yükseltgenme sonucu numunelerde karar oluştuğu gözlenirken. Ters tarama sırasında gerçekleşen indirgenme sonucu numunelerde beyazlama (bleaching) olduğu gözlenmiştir.

Elektrokromik NiO filmlerde iyon giriş ve çıkışı sonrası gerçekleşen optik değişimler aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleşmektedir. Yükseltgenme reaksiyonu ($Ni^{+2} \rightarrow Ni^{+3}$) sırasında;

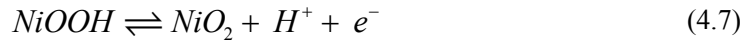


veya



reaksiyonları gerçekleşmektedir. Buna göre NiO filmi KOH içerisine daldırıldığında film yüzeyinde $Ni(OH)_2$ oluşur ve sonra reaksiyon yukarıda verilen Eşitlik 4.5 veya 4.6'ya göre devam eder. Bu reaksiyon sonucunda OH^- iyonlarının film yüzeyine girmesi sonucu filmde renklenme gözlenir [79]. Yükseltgenme sonucu NiO film yüzeyinde gerçekleşen faz dönüşümü sonucu oluşan NiOOH fazı 1,7 eV yasak enerji aralığına sahiptir. NiO ve $Ni(OH)_2$ geçirgen, NiOOH fazı ise geçirgen değildir. Renklenme filmin yüzeyinde gerçekleşir ve bulk yapıda bir değişikliğe sebep olmaz. Bu yüzden küçük grainlere sahip yapılar daha iyi elektrokromik özellik gösterirler [80].

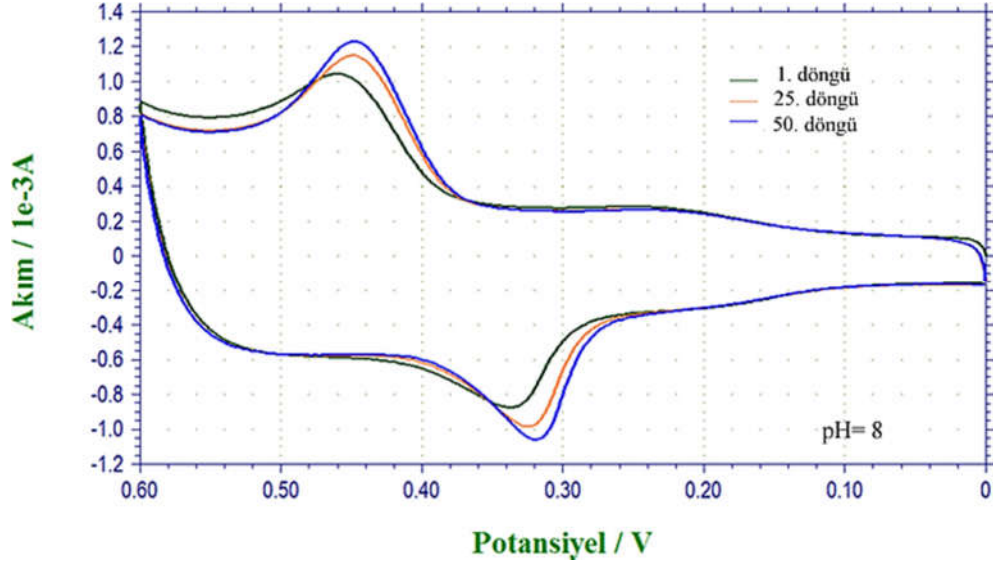
İndirgenme reaksiyonu ($Ni^{+3} \rightarrow Ni^{+2}$) sırasında;



şeklinde gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonla OH^- iyonları ve elektronların film yüzeyini terketmesi sonucu filmde beyazlama dediğimiz renk açılması gerçekleşir ve film daha geçirgen hale gelir [79].

CV analizlerinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonrası filmlerin karar ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik spektrumları 350 ile 1200 nm dalgaboyu aralığında Solid Spec-3700 DUV UV Vis NIR Spektrofotometre cihazı yardımıyla elde edilmiştir. Geçirgenlik eğrileri ölçümleri için, karar/beyazlama döngüsü sonrası filmler elektrolitten çıkarılmış, saf su ile durulandıktan sonra kurutularak spektrofotometreye yerleştirilmiştir. Analiz öncesi FTO kaplı cam taban kullanılarak baseline yapılmıştır. Böylece FTO altlıktan geçen ışınım % 100 olarak normalize edilmiş ve numuneler üzerinden okunacak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri kullanılan altlığın soğurmasından bağımsız hale getirilmiştir.

Şekil 4.14.' te pH= 8 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. CV döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. Elektrokromik NiO filmin elektrolit içinde dengeye gelmesi, elde edilmiş parametrelerine bağlı olarak bir kaç döngüyü bulabilmektedir. Bu yüzden ilk döngülerden elde edilen veriler çok sağlıklı değildir. Şekil 4.14.'te voltamogramların evrimi net olarak görülmektedir. Voltamogramlarda gözlenen belirgin pikler ve potansiyele bağlı olarak akımdaki büyük ve hızlı artış, yük girişlerinin hızlı olduğunu göstermektedir [81]. Artan tur sayısına bağlı olarak yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim değerlerinde kaymalar gözlenmiştir. Yükseltgenme ve indirgenme pik akım şiddetlerinin artması filmin yük kapasitesindeki artışın göstergesidir. Ayrıca voltamogramlarda yükseltgenme ve indirgenme piklerinin yanında daha zayıf pikler gözlenmiştir. Bu piklerin sebebi çözelti içerisindeki iyonların veya moleküllerin elektrot yüzeyine çeşitli şekillerde adsorbe olmasıdır. Elektrot reaksiyonunda doğrudan yer almayan iyon veya moleküllerin adsorplanması elektron aktarım hızını etkilediği gibi elektrot reaksiyonunun mekanizmasını değiştirerek farklı ürün oluşumuna yol açabilir. Bu sebeplerden dolayı, beklenmeyen elektrokimyasal davranışlar adsorpsiyon olayıyla ilişkilendirilmektedir [80, 82]. Film yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonu sırasında elektrolitten filme yük girişi (Q_a) ve indirgenme reaksiyonu sırasında filmde elektrolite yük çıkışı (Q_c) gerçekleşir. Q_a/Q_c (Coulombic efficiency) oranı dönüşümlü voltametri filmlerin tutarlılığı için önemli bir parametredir ve numunenin elektrokromik uygulamalar için tekrarlanabilirliği ve tutarlılığı hakkında bilgi verir. İdeal döngüler için $Q_a/Q_c = 1$, yani film yüzeyine giren ve çıkan yük miktarı aynı olmalıdır [79].



Şekil 4.14. pH=8 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait CV voltamogramları

1., 25. ve 50. döngülere ait pik gerilim (E_p), akım değerleri (I_p), Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.3.'te verilmiştir. Yükseltgenme pik akım değerlerinin indirgenme pik akım değerlerinden daha yüksek olması indirgenmiş filmin direncinin daha büyük olduğunu göstermektedir. Ayrıca artan döngüyle pik akım şiddetlerinin artması filmin yük kapasitesinde artışın göstergesidir. Filme giren yük miktarı analiz başında birden maksimum değerine ulaşmamakta birkaç döngü sonra gerçek değerine ulaşabilmektedir [81]. Hesaplanan Q_a/Q_c değerleri NiO filmin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.3. pH=8 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler

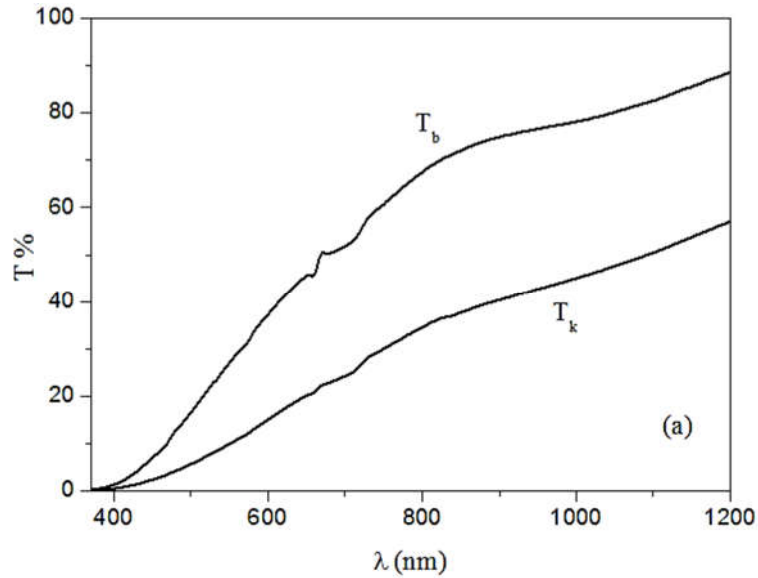
| pH=8 CBD-NiO | 1. Döngü | | 25. Döngü | | 50. Döngü | |
|----------------------|----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| E_p (V) | 0,454 | 0,336 | 0,444 | 0,303 | 0,447 | 0,301 |
| I_p (10^{-4} A) | 5,63 | -4,55 | 8,19 | -6,3 | 8,95 | -7,48 |
| Q (10^{-4} C) | 2,38 | -2,73 | 2,81 | -2,55 | 3,22 | -2,99 |
| Q_a/Q_c | 0,87 | | 1,10 | | 1,07 | |

pH=8 değerlikli banyoyla elde edilen NiO filminin kararlı ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri Şekil 4.15.(a)'da verilmiştir. Geçirgenlik eğrilerinden yararlanılarak, filmin optik yoğunluk değişimi (ΔOD) hesaplanmıştır. ΔOD

film yüzeyinde birim alanda gerçekleşen yük değişimi sonucu optik yoğunluktaki değişimi ifade eder ve

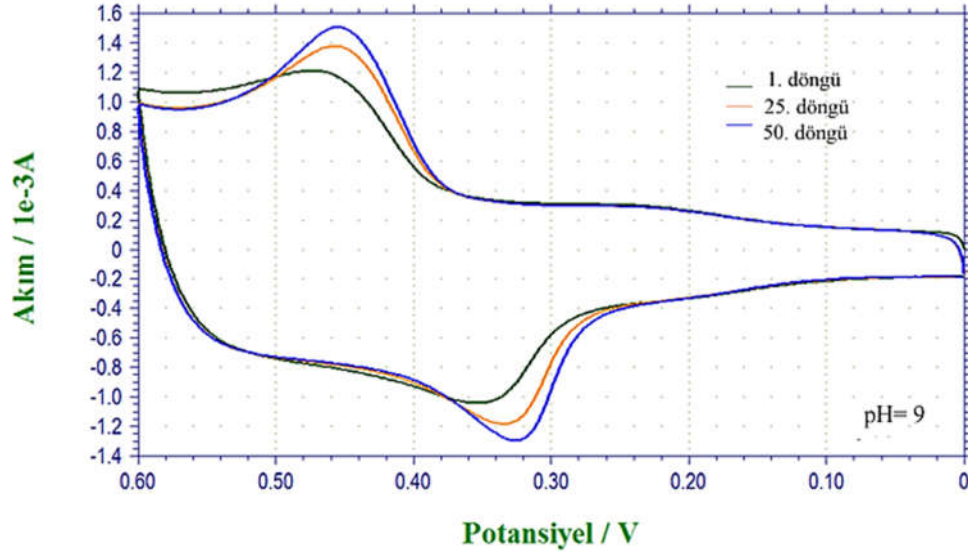
$$\Delta OD = \log \left[\frac{T_b}{T_k} \right] \quad (4.8)$$

şeklinde hesaplanır [79]. Burada T_b filmdeki beyazlama sonrası, T_k filmdeki kararma sonrası belirli bir dalgaboyuna ait geçirgenlik değerleridir. Bu çalışmada optik yoğunluk değişimleri 630 nm için hesaplanmıştır. T_b ve T_k değerleri sırasıyla 43% ve 19% ölçülmüştür. 630 nm dalgaboyunda geçirgenlik farkı 24% ve optik yoğunluk değişimi 0,35 elde belirlenmiştir. Şekil 4.15.(b)'de filmin KOH içersinde yer alan ve yükseltgenme sonucu sol tarafında oluşan kararma görülmektedir.



Şekil 4.15. (a) pH=8 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmin sol tarafında oluşan kararmayı gösteren fotoğraf

Şekil 4.16.'da pH= 9 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. CV döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlarda gözlenen belirgin pikler yük girişlerinin hızlı olduğunu göstermektedir. Artan tur sayısına bağlı olarak indirgenme pik gerilim daha düşük değerlere kaymıştır.



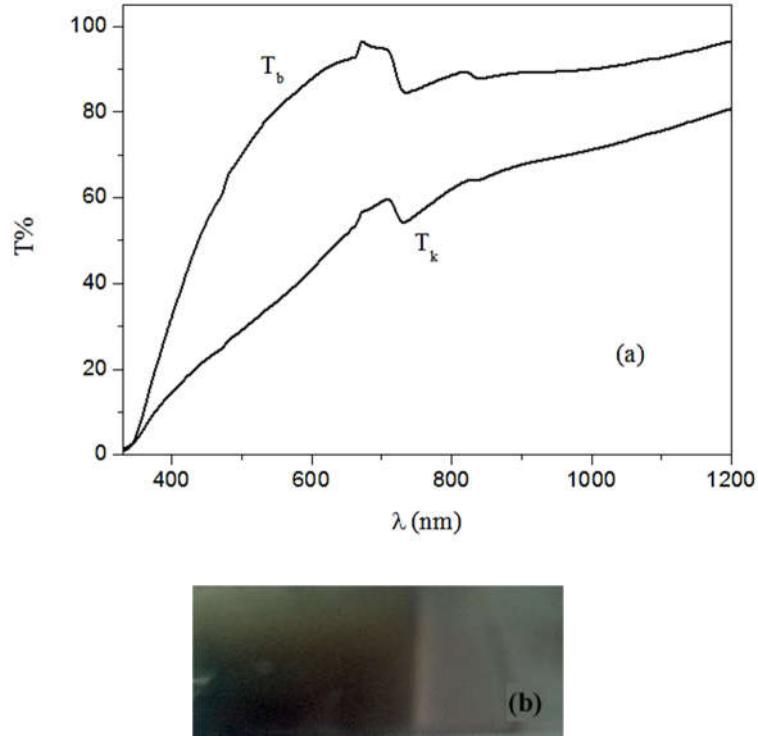
Şekil 4.16. pH=9 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar

Ayrıca 1., 25. ve 50. döngülere ait pik gerilim, pik akım değerleri, Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Yükseltgenme pik akım değerlerinin indirgenme pik akım değerlerinden daha yüksek olması indirgenmiş filmin direncinin daha büyük olduğunu göstermektedir. Hesaplanan Q_a/Q_c değerlerinin ideal değerinden uzak olduğu saptanmıştır. NiO filmin 0,3 M KOH içerisindeki tekrarlanabilirliğinin artan döngüyle daha iyi değerlere ulaştığı görülmüştür.

Çizelge 4.4. pH=9 değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler

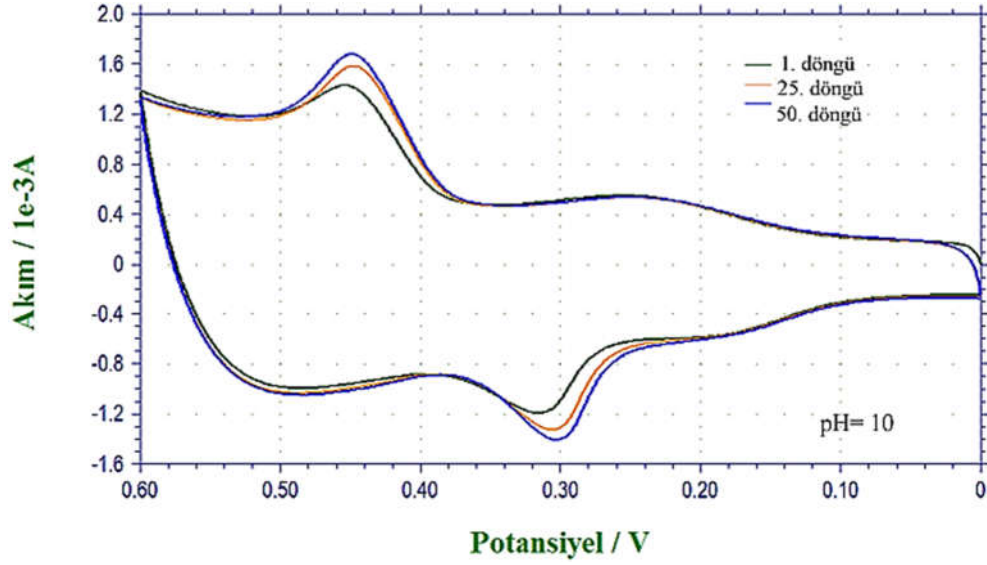
| pH=9 CBD-NiO | 1. Döngü | | 25. Döngü | | 50. Döngü | |
|----------------------|----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| E_p (V) | 0,462 | 0,347 | 0,45 | 0,331 | 0,451 | 0,323 |
| I_p (10^{-4} A) | 4,67 | -5,1 | 7,97 | -6,95 | 9,3 | -7,66 |
| Q (10^{-4} C) | 1,8 | -3,4 | 3,31 | -5,1 | 3,81 | -4,27 |
| Q_a/Q_c | 0,54 | | 0,65 | | 0,89 | |

Şekil 4.17.(a)'da NiO filmin kararma ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri görülmektedir. Optik yoğunluk değişimi 630 nm dalgaboyundaki kararma ve beyazlama geçirgenlik değerleri için hesaplanmıştır. T_b ve T_k değerleri sırasıyla 91% ve 49% ölçüldü. Geçirgenlik farkı 630 nm dalgaboyunda 42% olarak bulunmuş ve optik yoğunluk değişimi 0,26 elde edilmiştir. Şekil 4.17.(b)'de filmin elektrolit içerisinde yer alan ve yükseltgenme sonucu sol tarafında oluşan kararma görülmektedir.



Şekil 4.17. (a) $pH=9$ değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmin sol tarafında oluşan kararmayı gösteren fotoğraf

Şekil 4.18.'de $pH= 10$ değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filminin 1., 25. ve 50. CV döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlarda gözlenen belirgin pikler yük girişlerinin hızlı olduğunu göstermektedir. Artan tur sayısına bağlı olarak yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim değerlerinde hafif kaymalar gözlenmiştir. Çözelti içerisindeki iyonların veya moleküllerin elektrot yüzeyine adsorbe olmasından dolayı yükseltgenme ve indirgenme pikleriyle beraber hafif şiddetli pikler gözlenmiştir.



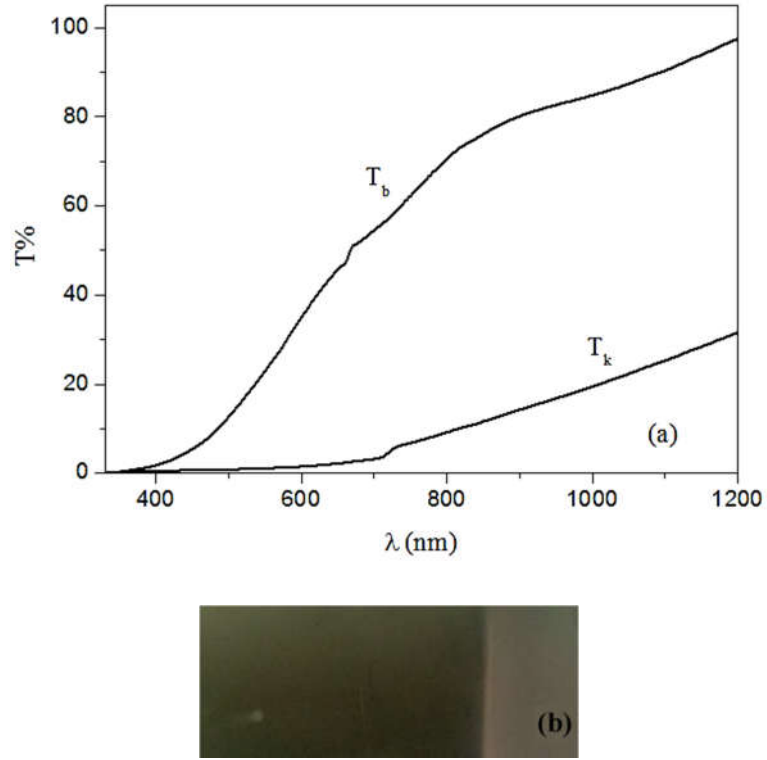
Şekil 4.18. $pH=10$ değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar

Ayrıca 1., 25. ve 50. döngülere ait pik gerilim, pik akım değerleri, Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.5.'te verilmiştir. Yükseltgenme pik akım değerlerinin indirgenme pik akım değerlerinden daha yüksek olması indirgenmiş filmin direncinin daha büyük olduğunu göstermektedir. Hesaplanan Q_a/Q_c değerlerinin ideal değerine yakın olduğu ve NiO filmin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.5. $pH=10$ değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler

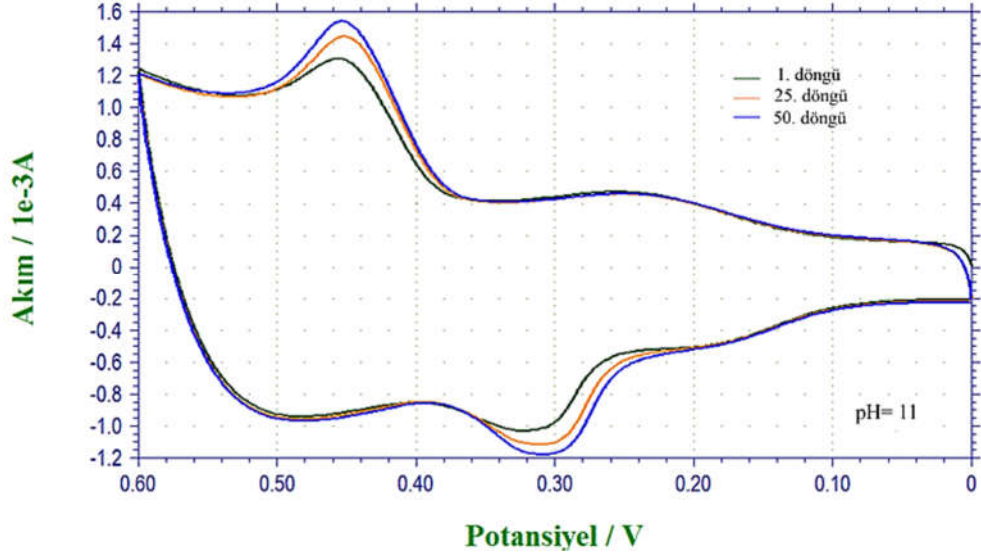
| pH=10 CBD-NiO | 1. Döngü | | 25. Döngü | | 50. Döngü | |
|----------------------|----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| E_p (V) | 0,449 | 0,313 | 0,444 | 0,305 | 0,447 | 0,301 |
| I_p ($10^{-4}A$) | 6,73 | -4,71 | 8,19 | -6,07 | 8,93 | -6,28 |
| Q ($10^{-4}C$) | 2,1 | -1,92 | 2,73 | -2,63 | 2,44 | -2,17 |
| Q_a/Q_c | 1,09 | | 1,03 | | 1,12 | |

NiO filmin karar ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri Şekil 4.19.(a)'da verilmiştir. Optik yoğunluk değişimi 630 nm dalgaboyundaki karar ve beyazlama geçirgenlik değerleri için hesaplandı. T_b ve T_k değerleri sırasıyla 44% ve 2,5% ölçüldü. Geçirgenlik farkı 630 nm dalgaboyunda 41% olarak bulundu. Optik yoğunluk değişimi 1,24 elde edildi. Şekil 4.19.(b)'de filmin KOH içerisinde yer alan ve yükseltgenme sonucu sol tarafında oluşan karar görülmektedir.



Şekil 4.19. (a) $pH=10$ değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmin sol tarafında oluşan kararmayı gösteren fotoğraf

Şekil 4.20.'de $pH= 11$ değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. CV döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlarda gözlenen belirgin pikler yük girişlerinin hızlı olduğunu göstermektedir. Artan tur sayısına bağlı olarak yükseltgenme ve indirgenme pik değerlerinde kaymalar gözlenmiştir. İyonların veya moleküllerin elektrot yüzeyine çeşitli şekillerde adsorbe olmasından dolayı hafif şiddetli pikler gözlenmiştir.



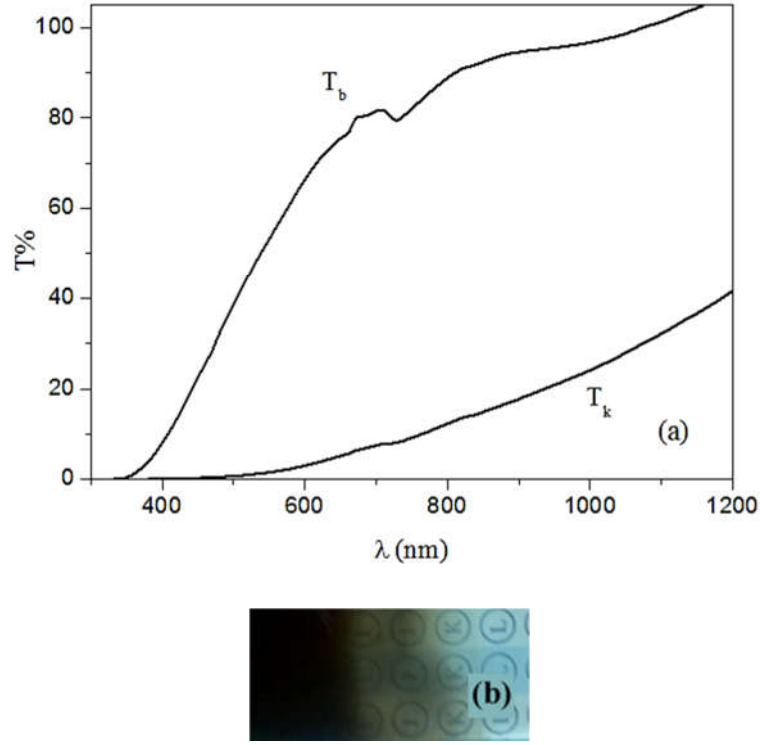
Şekil 4.20. $pH=11$ değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar

Ayrıca 1., 25. ve 50. döngülere ait pik gerilim, pik akım değerleri, Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Filmin yük kapasitesinin artan döngüyle arttığı görülmektedir. Yük kapasitesi genelde kalın filmlerde daha yüksektir. Yükseltgenme ve indirgenme pik akım değerleri karşılaştırıldığında, indirgenme pik akım değerlerinin daha küçük, indirgenmiş filmin direncinin daha büyük olduğunu görülmektedir. Hesaplanan Q_a/Q_c değerleri NiO filmin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.6. $pH=11$ değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler

| pH=11 CBD-NiO | 1. Döngü | | 25. Döngü | | 50. Döngü | |
|----------------------|----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| E_p (V) | 0,338 | 0,216 | 0,332 | 0,311 | 0,395 | 0,312 |
| I_p ($10^{-4}A$) | 13,3 | -7,15 | 5,46 | -3,53 | 5,73 | -3,64 |
| Q ($10^{-4}C$) | 8,41 | -1,37 | 6,42 | -6,0 | 7,27 | -6,45 |
| Q_a/Q_c | 0,61 | | 1,07 | | 1,12 | |

Şekil 4.21.(a)'da NiO filmlerin kararma ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri görülmektedir. 630 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri T_b ve T_k için sırasıyla 73% ve 4,5% ölçüldü. Geçirgenlik farkı 630 nm dalgaboyunda 68,5% ve optik yoğunluk değişimi 1,2 bulunmuştur. Şekil 4.21.(b)'de filmin elektrolit içerisinde yer alan ve yükseltgenme sonucu sol tarafında oluşan kararma görülmektedir.



Şekil 4.21. (a) $pH=11$ değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmin sol tarafında oluşan kararmayı gösteren fotoğraf

4.2.7. Sonuç

Nikel hidroksit filmler cam altlıklar ve FTO kaplı cam altlıklar üzerine CBD yöntemiyle elde edilmiştir. XRD analizleri banyonun artan pH değerinin β -Ni(OH)₂ kristallenmesi üzerinde etkili olduğunu ve [001] tercihli yönelime sahip büyümeyi tetiklediğini göstermiştir. Hekzagonal β -Ni(OH)₂ oluşumu aynı zamanda SEM, FT-IR ve Raman çalışmalarıyla desteklenmiştir. SEM görüntülerinde, β -Ni(OH)₂ filmlerin morfolojilerinin pH değerine bağlı olarak kontrol edilebileceği saptanmıştır. pH değerindeki artışın nanoflake yapının hekzagonal nanosheet yapıya dönüşmesine sebep olduğu belirlenmiştir. β - Ni(OH)₂ filmlerin 500°C sıcaklıkta 2 saat hava ortamında tavllanmasıyla yüzey merkezli kübik NiO filmler elde edilmiştir. Isıl işlem sonrası NiO morfolojisinin nikel hidroksite benzer olduğu ve en belirgin farkın ısıl işlem sırasında su çıkışının geride bıraktığı gözenekler olduğu gözlenmiştir. NiO filmlerin gözenekli yapısı BET analizi ile elde edilen verilerden hesaplanmış ve $pH= 10$ değerlikli çözeltiyle elde edilen NiO filmin $156 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ özgül yüzel alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Büyük yüzey

alanına sahip, gözenekli yapıdaki p-tipi NiO filmin gaz sensörü, kapasitör ve boya katkı güneş pil uygulamaları için ideal olduğu düşünülmektedir [83].

Nikel hidroksit filmlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen 3639 cm^{-1} deki $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimine ait pik şiddetinin artan pH değeriyle şiddetinin arttığı ve keskinleştiği gözlenmiştir. Benzer durum Raman spektrumlarında 3570 cm^{-1} de gözlenen hidroksil grupların simetrik titreşimine ait pik içinde gözlenmiştir. Optik analizler sonucu, NiO filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinin artan pH değeriyle $3,52\text{ eV}$ 'tan $3,37\text{ eV}$ değerine azaldığı belirlenmiştir. Ni^{2+} boşluklarından kaynaklı yasak enerji aralığında oluşan yeni enerji seviyeleri iletim bandının yakın izinli durumların oluşmasına sebep olur. Kalın filmlerde bu izinli durumlar iletim bandıyla birleşerek E_g 'nin azalmasına (red shift) sebep olduğu düşünülmektedir. Filmlerin elektrokimyasal analizi için FTO kaplı iletken cam altlıklar üzerine elde edilen NiO filmler kullanılmıştır. XRD analiziyle FTO kaplı cam üzerine elde edilen filmlerin yüzey merkezli kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. CV analizlerinde NiO filmlerin $0,3\text{ M KOH}$ içersinde tekrar edilebilirliğinin olduğu görülmüştür. Yükseltgenme ve indirgenme pik akım değerleri karşılaştırıldığında, indirgenmiş filmlerin direncinin daha büyük olduğu belirlenmiştir. Artan kalınlıkla beraber optik yoğunluk değişiminin arttığı ve $\text{pH}= 10$ ve 11 değerlikli banyoyla hazırlanan filmler için geçirgenlik modülasyonlarının ve optik yoğunluk değişim değerlerinin daha fazla olduğu görülmüştür. pH 'ın fonksiyonu olarak elde edilen NiO filmlerin optik yoğunluk değişimi $0,35- 1,24$ aralığında belirlenmiştir.

4.3. Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (SILAR) Yöntemi

4.3.1. Giriş

Geçtiğimiz son yirmi, otuz yıl süresinde SILAR yöntemi çeşitli bileşik malzemelerin film formunda depolanması için kullanılmaktadır. SILAR metodu ucuz, basit ve geniş bir aralıkta üretim yapmak için elverişlidir. SILAR yöntemi, nispeten yeni ve üzerinde az çalışılmış bir yöntemdir. Bu yöntem SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında verilmiştir [84].

Yarıiletken film depolamak için en yeni çözüm metotlarından bir tanesi olan SILAR metodu, modifiye edilmiş kimyasal banyo yöntemi olarak da bilinir. SILAR yöntemi avantajları şu şekilde sıralanabilir: (i) Yüksek kalitede altlık ve vakum gerektirmez. (ii) Filmin kalınlığı, depolama döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir. (iii) Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve polyester gibi sıcaklığa duyarlı çeşitli altlıklar kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda çalışılması nedeniyle kullanılan altlığın malzemenin yükseltgenmesi ve korozyonu da önlenir. (iv) Kullanılacak altlığın boyutları ve yüzey profili ile ilgili hiçbir sınırlama yoktur. (v) Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir.

Kimyasal banyo depolama yönteminde, metal kalkojenit yarıiletken filmlerin elde edilmesi, taban malzemenin metal ve kalojen iyonlar ihtiva eden sulandırılmış kimyasal banyoda bekletilmesi neticesinde meydana gelir. Film, iyonik ürünler çözünürlük ürünlerini aştığı zaman taban üzerinde oluşmaya başlar. Bununla birlikte bu durum çözelti içinde önlenmesi mümkün olmayan bir çökelmeye neden olur. Bu istenmeyen çökme olayından kurtulmak için kimyasal banyo depolama yöntemi değiştirilerek, SILAR yöntemine dönüştürülür. Bu modifikasyonda taban malzeme birbirinden ayrılmış katyonik ve anyonik çözeltiler içerisine ayrı ayrı daldırılır [85].

SILAR yöntemi adsorpsiyon ve reaksiyon şeklinde iki adımdan oluşur. Adsorpsiyon, altlık yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir yüzey işlemidir ve çözeltideki iyonlarla altlığın yüzeyi arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Bu kuvvetler bağlayıcı kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri veya kimyasal çekim kuvvetleri olabilir. Çözeltinin sıcaklığı, basıncı, altlığın doğası, çözeltinin derişimi ve altlığın yüzey alanı gibi etkiler adsorpsiyon işlemini etkiler. Önceden altlığın yüzeyine tutunan

katyonlar ile sonradan tutunan anyonlar arasında meydana gelecek reaksiyon, istenilen film oluşumunu sağlar [86].

Bu yöntem ile literatürde az sayıda çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazılarında aşağıda değinilmiştir:

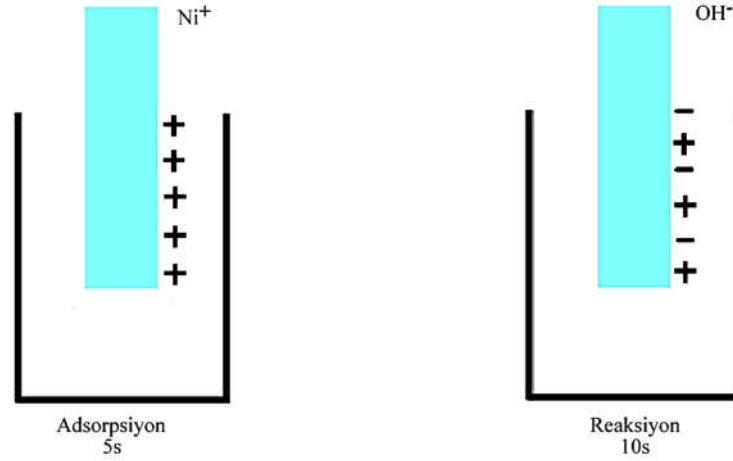
Korosec vd., (2008, s. 8264) NiSO_4 ve LiOH çözeltilerini kullanarak SILAR yöntemiyle nikel hidroksit filmler elde ettiler. 220°C sıcaklıktaki ısıl işlemde sonra nikel hidroksit fazın NiO fazına dönüştüğünü rapor ettiler. CV analizleri sonrası kararlı beyazlama durumlarına ait geçirgenlik değerleri arasındaki farkın ilk döngüler için 480 nm dalgaboyunda %13 iken. Artan döngüyle bu değerin %45'e çıktığını rapor ettiler [52].

Akaltun ve Çayır (2015, s. 144) NiO ince filmlerini SILAR yöntemiyle oda sıcaklığında cam altlıklar üzerine elde ettiler. Film kalınlığının NiO ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini incelediler. Kristallenmenin ve yüzey özelliklerinin artan film kalınlığıyla iyileştiğini rapor ettiler. Film kalınlığına bağlı olarak E_g değerinin 3,71 eV'den 3,67 eV değerine azaldığını buldular. Filmlerin kırıcılık indisini artan kalınlıkla beraber 2,12'den 2,33 değerine arttığını rapor ettiler [87].

4.3.2 SILAR yöntemiyle NiO filmlerin elde edilmesi

NiO filmler ultrasonik olarak temizlenmiş mikroskop cam altlıklar üzerine SILAR yöntemiyle elde edildi. Şekil 4.22.'de NiO filmlerinin SILAR yöntemi ile üretilmesinin şematik gösterimi verilmiştir. NiO filmlerin elde edilmesi için nikel kaynağı olarak 200 ml 0,1 M altı sulu nikel nitrat tuzu ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve oksitleyici olarak 200 ml 0,5 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasının ardından film elde etme işlemine geçilmiştir. SILAR yönteminde çözeltilerin derişimi, sıcaklığı adsorpsiyon ve reaksiyon için çözeltilere daldırma süreleri önemli parametrelerdir. Bir SILAR döngüsü iki aşamadan oluşur. Birinci adımda cam altlıklar nikel nitrat çözeltisine daldırılır ve 5 s bekletilir ve nikel iyonlarının cam yüzeyine tutunması sağlanır. İkinci adımda KOH çözeltisine daldırılır ve 10 s bekletilir. Böylece OH^- iyonlarının daha önce cam yüzeyine tutunan Ni^{2+} iyonlarıyla reaksiyona girerek $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tabakasının oluşumu sağlanır. Böylece tam bir SILAR döngüsü tamamlanmış olur. Her döngüde bir miktar $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tabakası oluşur ve bu işlem istenilen kalınlıkta film elde edilene kadar tekrarlanabilir. Bu çalışmada oda sıcaklığında gerçekleştirilen SILAR döngüleri 1, 3, 5 ve 7 olarak

seçilmiştir. Elde edilen filmler bir gün kurumaya bırakılmış ve daha sonra hidroksil fazdan kurtulmak ve NiO oluşumunu sağlamak için 400°C sıcaklıkta 2 saat süreyle hava ortamında tavlannmıştır.



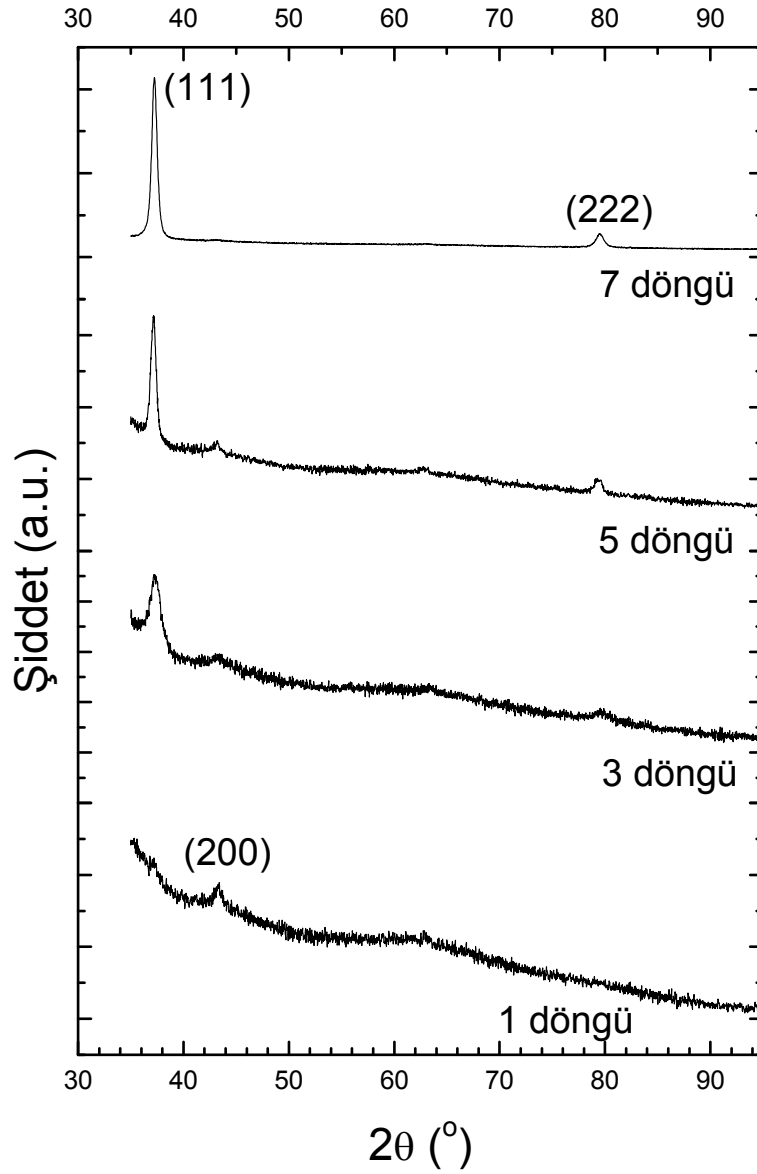
Şekil 4.22. NiO filmlerinin SILAR yöntemiyle büyütülmesinin şematik gösterimi

Tavlama sonrası diğer analizlere başlanmadan önce filmlerin kalınlıkları hesaplanmıştır. Film kalınlıkları elipsometri metodu ile tespit edilmiştir. Ölçümlerde Discrete Wavelength Ellipsometer PhE-101 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 20-70° aralığında ve 635 nm dalgaboylu ışın kullanılarak yapılmıştır. Bu ölçümler Cauchy metodu ile analiz edilmiş ve her bir film kalınlığı belirlenmiştir. Kırılma indisi literatürden 2 olarak alınmıştır [58]. NiO filmlerin kalınlık değerleri 1,3, 5 ve 7 SILAR döngüleriyle elde edilen filmler için sırasıyla 140, 200, 370 ve 400 nm olarak belirlenmiştir.

4.3.3. SILAR yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi

Elde edilen NiO filmlerin yapısal özellikleri x- ışını kırınım desenleri yardımı ile incelendi. X-ışını kırınım desenleri $35^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ aralığında $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) ışını kullanılarak 0,1 derece/saniye tarama hızıyla alındı. Şekil 4.23.'te 1, 3, 5 ve 7 SILAR döngüleriyle cam altlıklar üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri görülmektedir. XRD desenleri incelendiğinde 1 ve 3 SILAR döngüsüyle elde edilen

filmlerin pik şiddetlerinin oldukça az ve genişlikleri büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu numunelerin amorf yapıda oldukları belirlendi. Artan SILAR döngüsüyle birlikte amorf yapıdan polikristal yapıya doğru bir geçişin olduğu görülmektedir. 5 ve 7 SILAR döngüleriyle elde edilen numunelerde gözlenen kırınım piklerinin (111), (200) ve (222) düzlemlerine ait yüzey merkezli kübik yapıda oldukları belirlenmiştir (Bunsenite, JCPDS kart no, 47-1049). Artan SILAR döngüsüyle pik şiddetlerinin daha şiddetli ve keskin olduğu dolayısıyla kristalleşmenin arttığı gözlemlendi. 5 ve 7 SILAR döngüleriyle elde edilen filmlerin [111] doğrultusu boyunca tercihli yönelime sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.23. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin XRD desenleri

NiO filmlerin tanecik boyutları x-ışını kırınım deseninde gözlenen (111) düzlemi için Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır [63]. 1 SILAR döngüsüyle elde edilen film amorf olduğu için tanecik boyutu hesaplanamamıştır. Tanecik boyutunun SILAR döngüsüne bağlı olarak 10 - 16 nm aralığında değiştiği belirlenmiş ve hesaplanan değerler Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

NiO filmlerin örgü parametresi (111) düzlemi için

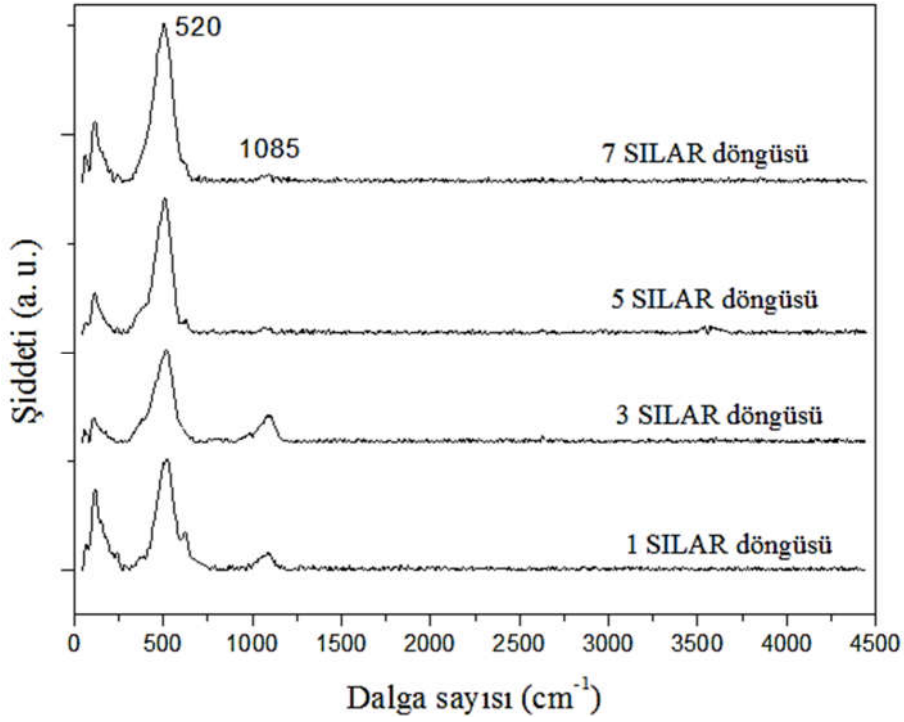
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (4.9)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır [63]. Burada d değeri düzlemler arası mesafe ve (hkl) ilgili düzlemin miller indisleri ve a örgü parametresidir. 5 ve 7 SILAR döngüsüyle elde edilen filmlerin örgü parametreleri $a = 4,179 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Yapısal sonuçlar için hesaplanan verilerin standart değeriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. (JCPDS kart no:47- 1049; $a_0 = 4,177 \text{ \AA}$).

Çizelge 4.7. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin tanecik boyutları ve E_g değerleri

| SILAR döngüsü | D (nm) | E_g (eV) |
|---------------|--------|------------|
| 1 | - | 3,79 |
| 3 | 10 | 3,64 |
| 5 | 16 | 3,56 |
| 7 | 16 | 3,47 |

Şekil 4.24.'te cam üzerine elde edilen NiO filmlerin Raman spektrumları görülmektedir. 520 cm^{-1} deki Ni-O gerilme titreşimine ait birincil yatay optik (LO) modu NiO filmlerin hemen hemen stokiometrik olduğunu göstermektedir. Ayrıca pik keskinliğin artması kristallenmedeki iyileşmeyi göstermektedir [88]. 1085 cm^{-1} civarındaki ikincil yatay optik (2LO) fonon modu NiO'in karakteristik Raman modudur [26].



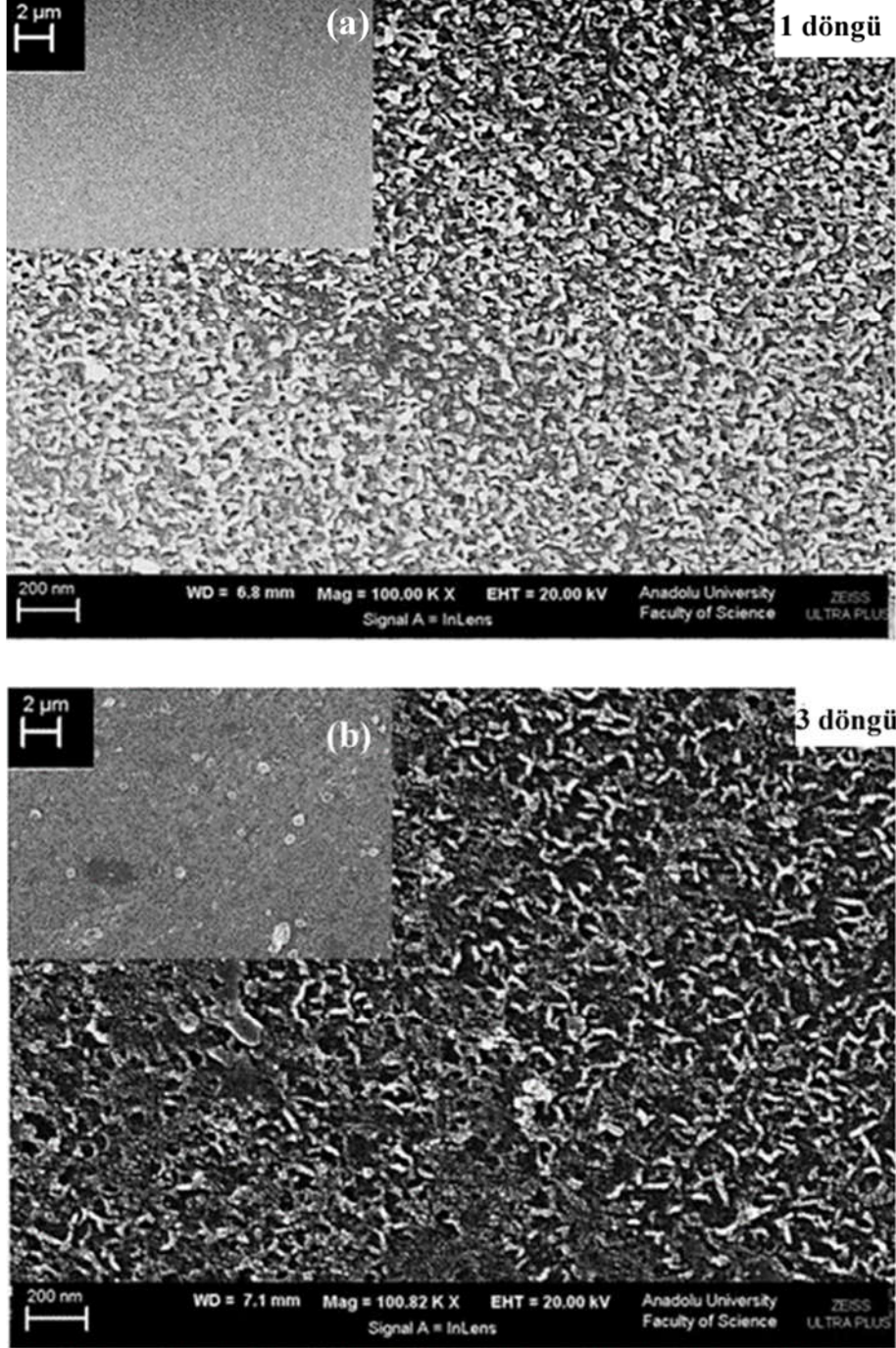
Şekil 4.24. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlere ait Raman spektrumları

4.3.4. SILAR yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi

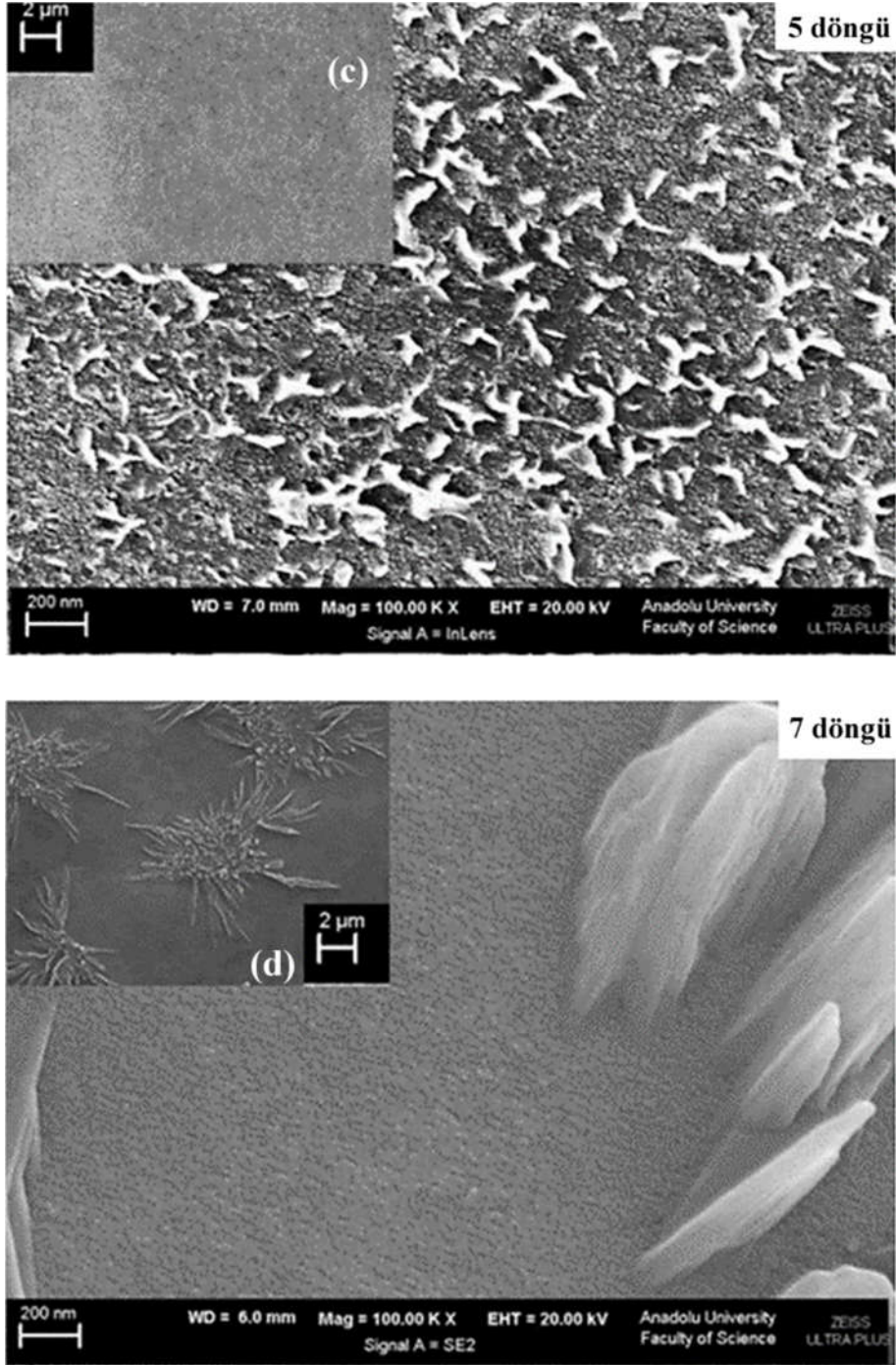
NiO filmlerin yüzey görüntüleri Zeiss Ultra Plus FESEM cihazı ile alınmıştır. Numune yüzeyi incelenmeden önce şarjlanmayı önlemek ve daha net görüntüler elde etmek amacıyla numuneler altınla kaplanmıştır. Kaplama işlemi EMS sputter coater cihazı ile yapılmıştır.

Şekil 4.25.'te farklı SILAR döngüleriyle elde edilen NiO filmlerine ait yüzey görüntüleri verilmektedir. FESEM görüntüleri 10 kX (iç resimler) ve 100 kX büyütme oranlarında verilmektedir. SEM görüntülerinde yüzeylerin nanokristal partiküllerle homojen olarak kaplandığını gözlenmiştir. 1 ve 3 SILAR döngüleriyle elde edilen filmlerin gözenekli yapıya sahip oldukları görülmüştür. Artan SILAR döngüsüyle beraber film oluşumun arttığı ve gözeneklerde azalma olduğu gözlenmiştir. 5 SILAR döngüsüyle elde edilen filmin yüzeyinde fazladan büyüyen kristal yapılar belirmeye başlamıştır. 7 SILAR döngüsüyle elde edilen filmin daha homojen ve sıkı bir form aldığı gözlenmiştir.

Ayrıca artan SILAR döngüsüyle beraber film yüzeyinde oluşan kristalciklerin birleşerek daha büyük kümelenmeler oluşturduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.25. (a) 1 SILAR (b) 3 SILAR döngüsleriyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin SEM görüntüleri

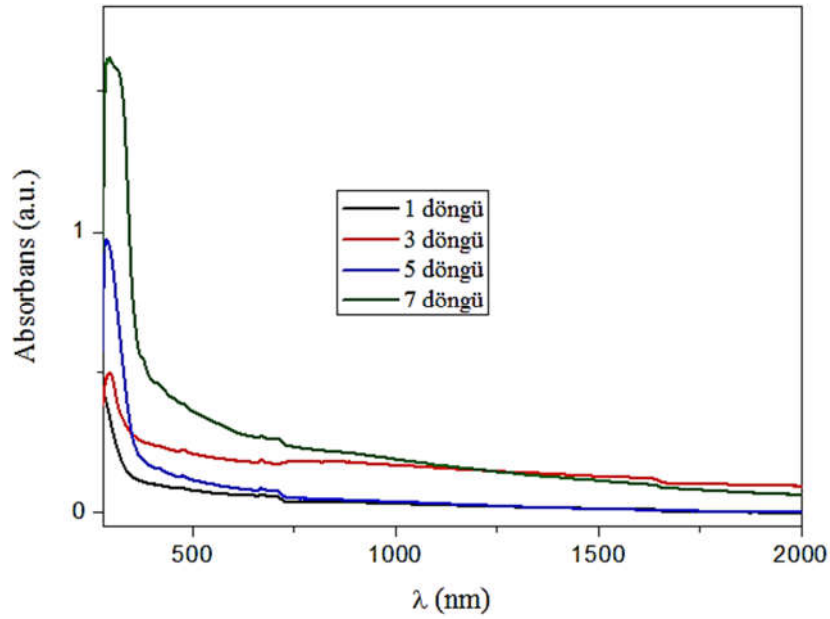


Şekil 4.25. (Devam) (c) 5 SILAR (d) 3 SILAR döngüsüyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin SEM görüntüleri

4.3.5. SILAR yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi

SILAR yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin temel absorpsiyon spektrumları Shimadzu SolidSpec DUV 3700 UV-VIS-NIR Spektrofotometre cihazı ile 190 - 3300 nm

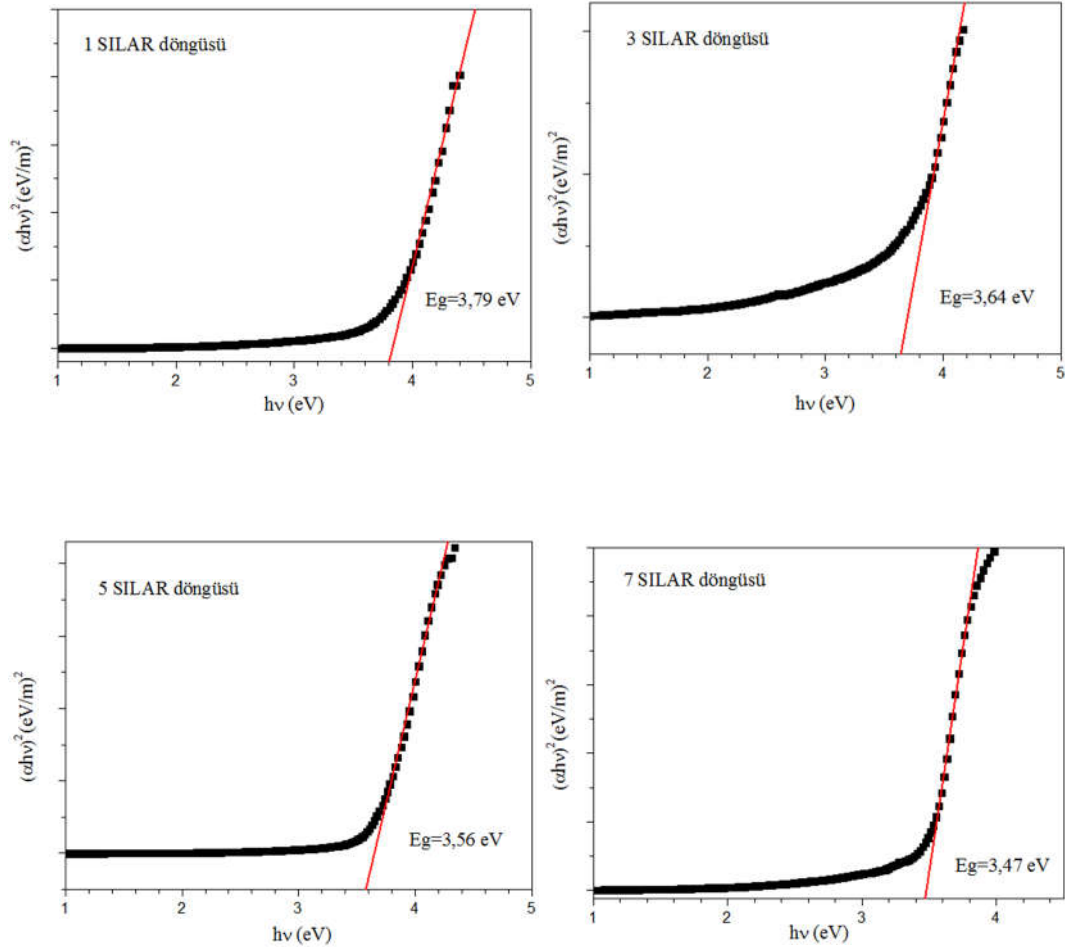
dalgaboyu aralığında elde edildi. Sistemin önce zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım % 100 olarak normalize edildi. Şekil 4.26.'da elde edilen NiO filmlere ait absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Artan SILAR döngüsüyle beraber temel absorpsiyon sınırının daha büyük dalgaboylarına kaydığı gözlenmiştir. Film kalınlığının artmasıyla foton absorblanması için uygun durumlar artar ve buda absorpsiyonun artmasına sebep olur [78]. Numuneler 440 nm civarından başlayarak 280 nm dalgaboyuna doğru kuvvetli bir absorblayıcı tavır göstermiştir.



Şekil 4.26. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin absorpsiyon spektrumları

Temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak NiO filmlerinin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak $n=1/2$, $3/2$, 2 ve 3 değerleri için NiO filmlere ait $(\alpha h\nu)^{1/n} - h\nu$ değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısmının doğrultusunun, $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir. En iyi doğrusalığın $n=1/2$ değeri için elde edildiği ve NiO filmlerin direkt bant geçişine sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.27.'de 1, 3, 5 ve 7 SILAR döngüleriyle elde edilen NiO yarıiletken filmlerin oda sıcaklığında $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi görülmektedir. Bu çalışmada yasak enerji aralığının artan kalınlıkla birlikte 3,79 eV'tan 3,47 eV değerine azaldığı belirlenmiştir. Artan SILAR döngüsüyle birlikte kristallenmedeki iyileşmenin ve artan tanecik boyutunun E_g 'de azalmaya (red shift) sebep olduğu düşünülmektedir [89]. Ayrıca 1 SILAR

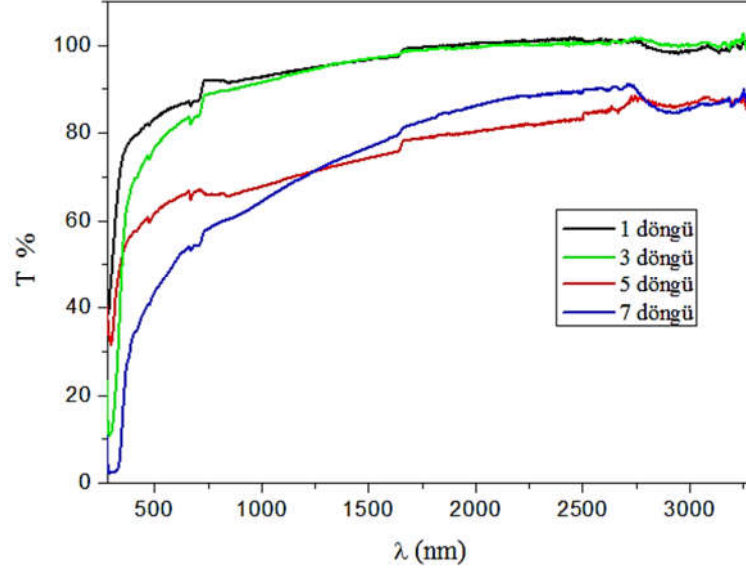
döngüsüyle elde edilen filmin ince olmasından dolayı kuantum büyüklük etkisini de göz önüne almak gerekir. Eğer film kalınlığı taşıyıcıların De-Broglie dalgaboyu ortalama serbest yol değerine yakınsa, taşıyıcıların quazi momentum bileşeni film kalınlığından dolayı quantize olarak, E_g değerinde genişlemeye sebep olduğu düşünülmektedir [90].



Şekil 4.27. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlere ait $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri

Farklı SILAR döngüleriyle elde edilen NiO filmlerin geçirgenlik spektrumları Şekil 4.28.'de verilmiştir. Yaklaşık 300 nm'den sonra geçirgenlikte hızlı bir artış gözlenmiştir. Geçirgenlik numunenin gözeneklilik, kristallenme, yüzey pürüzlüğüne ve kalınlığına bağlı bir özelliktir. 1 ve 3 SILAR döngüsüyle elde edilen filmlerin görünür bölgede geçirgenlikleri sırasıyla %87 ve 83% civarında elde edilmiştir. Ayrıca artan döngüyle birlikte film kalınlığının artmasıyla geçirgenlik değerinin %53 değerine gerilediği

belirlenmiştir. Ayrıca SEM analizlerinden 1 ve 3 SILAR döngüleriyle elde edilen filmlerin gözenekli yapıya sahip oldukları ve artan döngüyle film oluşumun arttığı ve gözeneklerde azalma olduğu gözlenmiştir. Geçirgenlikte azalma, yapıdaki gözeneklerin azalması sonucu da gerçekleşebilmektedir [91].

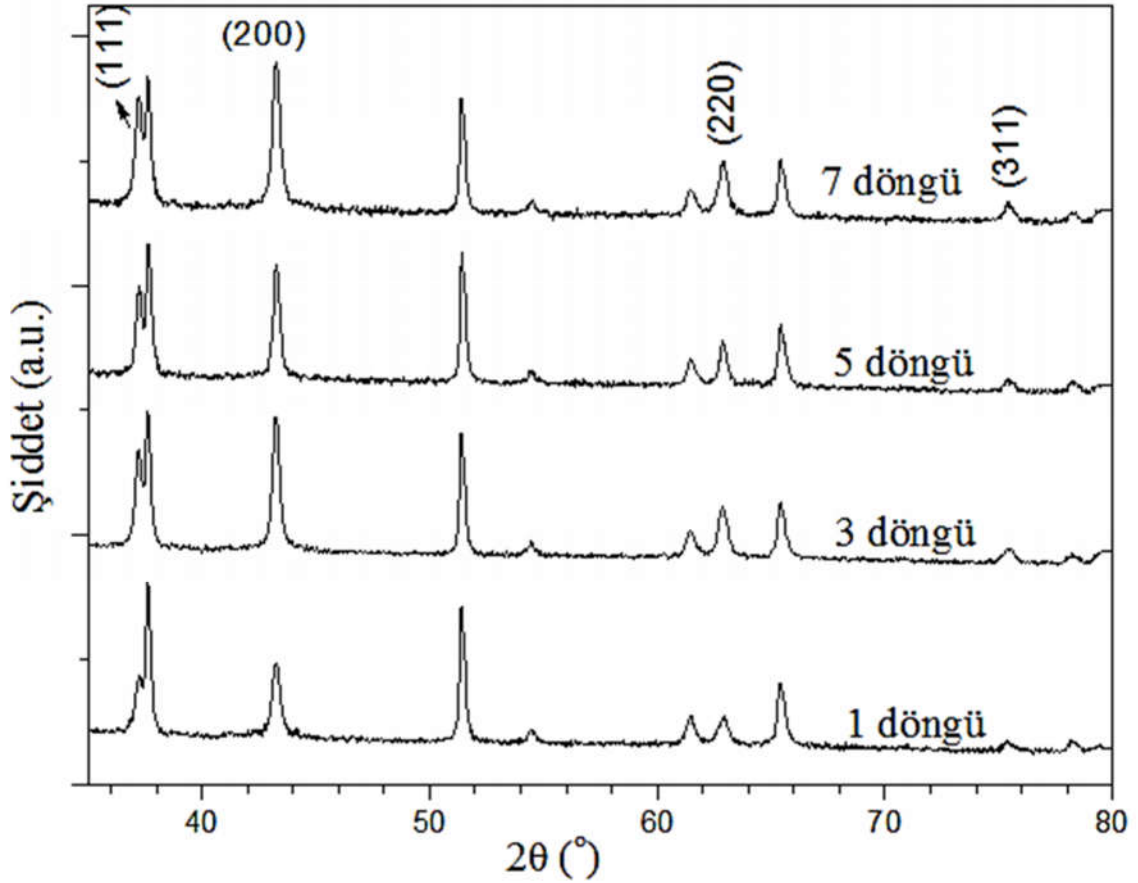


Şekil 4.28. SILAR yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin geçirgenlik spektrumları

4.3.6. SILAR yöntemiyle FTO üzerine NiO filmlerin elde edilmesi

SILAR yöntemiyle üretilen NiO filmlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenebilmesi için NiO filmler FTO kaplı iletken cam altlıklar üzerine elde edildi. Numunelerin üretilmesinde, nikel kaynağı olarak 200 ml hazırlanan 0,1 M nikel nitrat tuzu ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 0,5 M 200 ml KOH çözeltisi kullanıldı. FTO altlıklar önce nikel nitrat çözeltisine 5 s süreyle daldırıldı ve nikel iyonlarının FTO yüzeyine tutunması sağlandı. İkinci adımda nikel nitrat çözeltisinden alınan altlıklar 10 s süreyle KOH çözeltisine daldırılarak OH^- iyonlarının daha önce FTO yüzeyine tutunan Ni^{2+} iyonlarıyla reaksiyona girerek $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tabakasının oluşumu sağlandı. Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmış oldu. Bu çalışmada oda sıcaklığında gerçekleştirilen SILAR döngüleri 1, 3, 5 ve 7 olarak seçildi. Elde edilen filmler bir gün kurumaya bırakılmış ve daha sonra hava ortamında hidroksil fazdan kurtularak NiO oluşumunu sağlamak için 400°C sıcaklıkta 2 saat tavlandı.

Şekil 4.29.'da FTO üzerine 1, 3, 5 ve 7 SILAR döngüleriyle elde edilen NiO filmlerinin XRD desenleri verilmiştir. Kırınım desenlerinde belirgin olarak gözlenen piklerin (111), (200), (222) ve (311) düzlemlerine ait yüzey merkezli kübik NiO (Bunsenite, JCPDS kart no, 47-1049) yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. XRD deseninde gözlenen diğer pikler FTO'ya aittir.



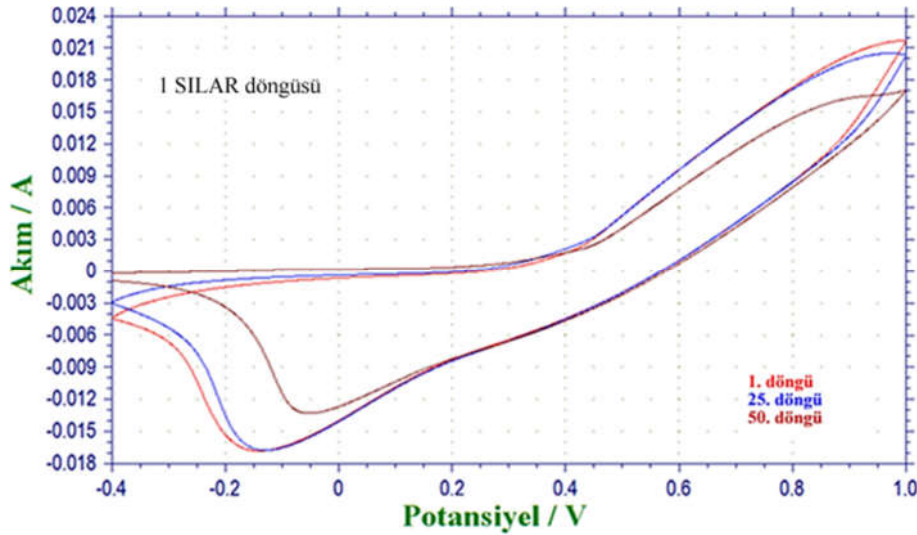
Şekil 4.29. SILAR yöntemiyle FTO üzerine elde edilen NiO filmlerinin XRD desenleri (Diğer pikler FTO'ya aittir)

Elektrokimyasal özellikleri üç elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. FTO kaplı cam üzerine elde edilen NiO filmler çalışma elektrotu (FTO/NiO) olarak kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot (R) olarak Ag/AgCl çözeltisi ve elektrolit olarak 0,3 M KOH çözeltisi kullanıldı. Tüm potansiyel değerleri referans elektrota göre kaydedildi. CV ölçümleri için çalışma hücresi şu şekilde oluşturuldu:

FTO/NiO/0,3 M KOH/Pt; R

CV ölçümleri 100 mV/s tarama hızıyla, 50 döngü olacak şekilde alındı. CV analizlerinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonrası filmlerin kararlı ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik spektrumları 350 ile 1200 nm dalgaboyu aralığında Solid Spec-3700 DUV-UV-VIS-NIR Spektrofotometre cihazı yardımıyla elde edildi. Geçirgenlik eğrileri ölçümleri için, kararlı/ beyazlama döngüsü sonrası filmler elektrolitten çıkarılmış, saf su ile durulandıktan sonra kurutularak spektrofotometreye yerleştirilmiştir.

Şekil 4.30.'da 1 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin -0,4- 1V çalışma aralığında 1., 25. ve 50. CV döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlarda indirgenme pikinin daha belirgin olduğu, yük çıkışının daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Artan döngü sayısı ile yükseltgenme ve indirgenme pik değerlerinde kaymalar gözlenmiştir.



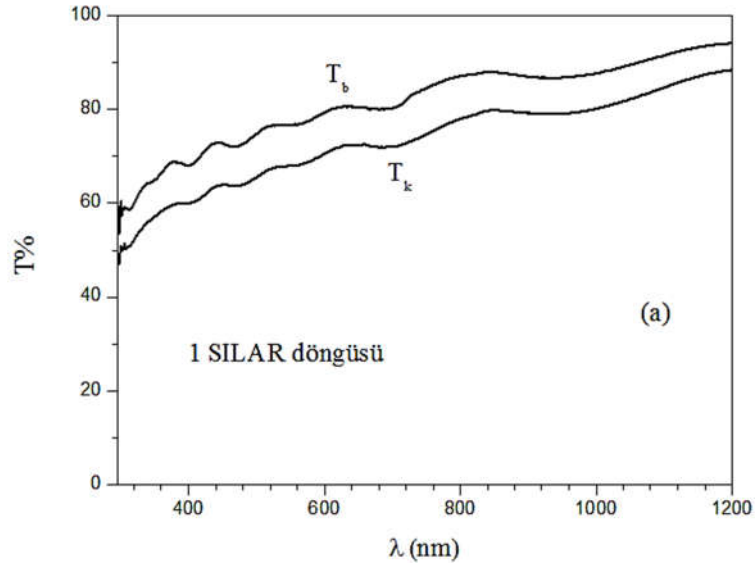
Şekil 4.30. 1 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar

Ayrıca 1., 25. ve 50. döngülere ait pik gerilim, pik akım değerleri, Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Artan döngüyle beraber pik gerilim değerlerinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Pik akım değerleri karşılaştırıldığında, yükseltgenmiş filmin direncinin daha büyük olduğu anlaşılmaktadır. Elektrokromik NiO filmin elektrolit içinde dengeye gelmesi, elde edilmiş parametrelerine bağlı olarak birkaç döngüyü bulabilmektedir. Bu yüzden ilk döngülerden elde edilen veriler çok sağlıklı değildir. Hesaplanan Q_a/Q_c değerleri 0,3 M KOH elektrolit içerisinde NiO filminin tekrar edilebilirliğinin olmadığı göstermiştir.

Çizelge 4.8. 1 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler

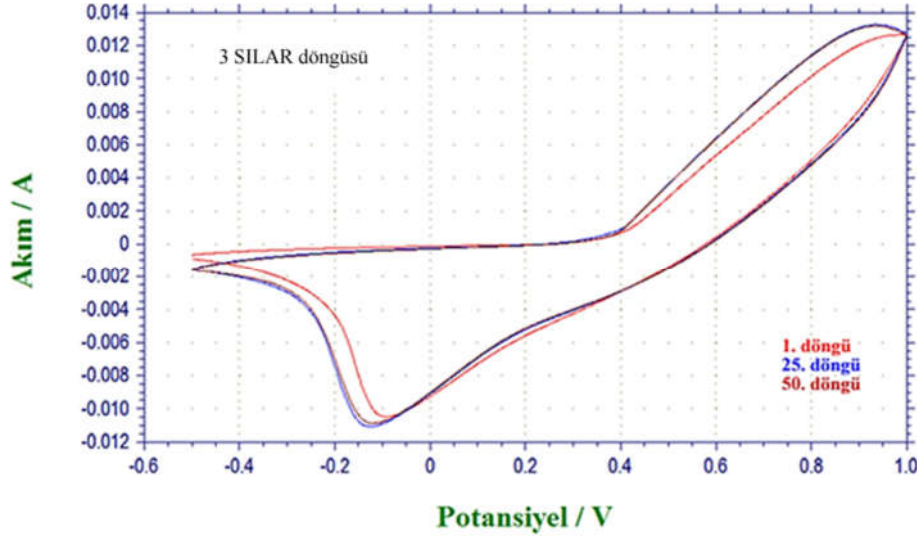
| 1 SILAR Döngüsü | 1. Döngü | | 25. Döngü | | 50. Döngü | |
|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| E_p (V) | 0,799 | -0,065 | 0,804 | -0,151 | 0,814 | -0,163 |
| I_p ($10^{-3}A$) | 2,64 | -8,65 | 3,02 | -8,88 | 2,43 | -8,4 |
| Q (C) | $5,12 \cdot 10^{-3}$ | $-1,252 \cdot 10^{-2}$ | $6,78 \cdot 10^{-3}$ | $-1,16 \cdot 10^{-2}$ | $5,72 \cdot 10^{-3}$ | $-2,08 \cdot 10^{-2}$ |
| Q_a/Q_c | 0,41 | | 0,58 | | 0,27 | |

Şekil 4.31.(a)'da 1 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri görülmektedir. Optik yoğunluk değişimi 630 nm dalgaboyundaki kararma ve beyazlama geçirgenlik değerleri için hesaplanmıştır. T_b ve T_k değerleri sırasıyla 81% ve 72% ölçülmüştür. Geçirgenlik farkı 630 nm dalgaboyunda 9% olarak bulunmuş ve optik yoğunluk değişimi 0,05 elde edilmiştir. Şekil 4.31.(b)'de filmin elektrolit içerisinde yer alan sol ucu görülmektedir. Yükseltgenme sonucu filmde gerçekleşmesi beklenen kararma net olarak gözlenmemiştir.



Şekil 4.31. (a) 1 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filminin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmde oluşan kararmayı gösteren fotoğraf

Şekil 4.32.'de 3 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. CV döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlarda indirgenme pikinin daha belirgin, yük çıkışının daha hızlı olduğu gözlenmiştir. İlk döngü göz önüne alınmazsa elde edilen voltamogramlarda anodik ve katodik eğriler altında kalan alanların hemen hemen benzer olması ve voltamogramların şeklinde bozunma olmaması tekrar edilebilirliğin iyi olduğunun göstergesi olarak değerlendirilmiştir [92, 93].



Şekil 4.32. 3 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filminin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar

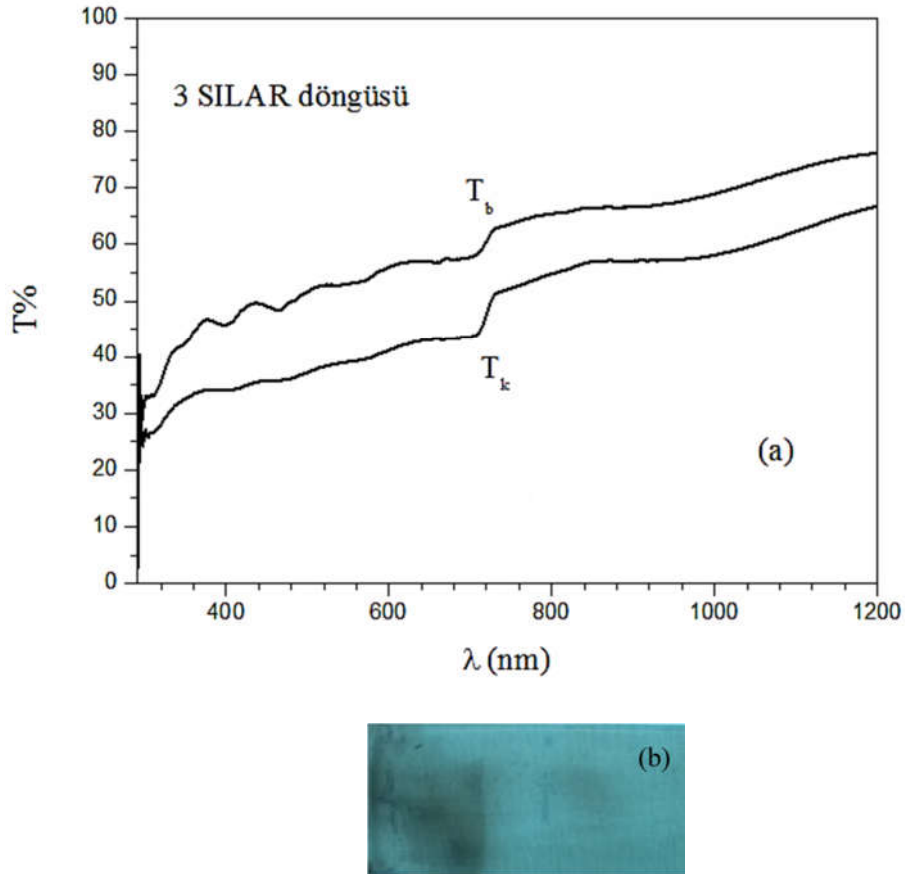
Ayrıca 1., 25. ve 50. döngülere ait pik gerilim, pik akım değerleri, Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.9.'da verilmiştir. Pik akım değerleri karşılaştırıldığında, yükseltgenmiş filmin direncinin daha büyük olduğu anlaşılmaktadır. Artan döngü sayısı ile sistem dengeye gelmiş ve filmin yük kapasitesi (Q_a) artmıştır. Hesaplanan Q_a/Q_c değerleri NiO filmin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.9. 3 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler

| 3 SILAR Döngüsü | 1. Döngü | | 25. Döngü | | 50. Döngü | |
|----------------------|----------|--------|-----------|--------|-----------|-------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| E_p (V) | 0,839 | -0,106 | 0,825 | -0,140 | 0,816 | -0,13 |
| I_p (10^{-3} A) | 1,58 | -5,31 | 2,65 | -6,0 | 2,63 | -5,98 |
| Q (10^{-3} C) | 3,60 | -5,56 | 6,7 | -7,26 | 6,54 | -6,87 |
| Q_a/Q_c | 0,65 | | 0,92 | | 0,95 | |

Şekil 4.33.(a)'da 3 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin kararlı ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri görülmektedir. Optik yoğunluk değişimi

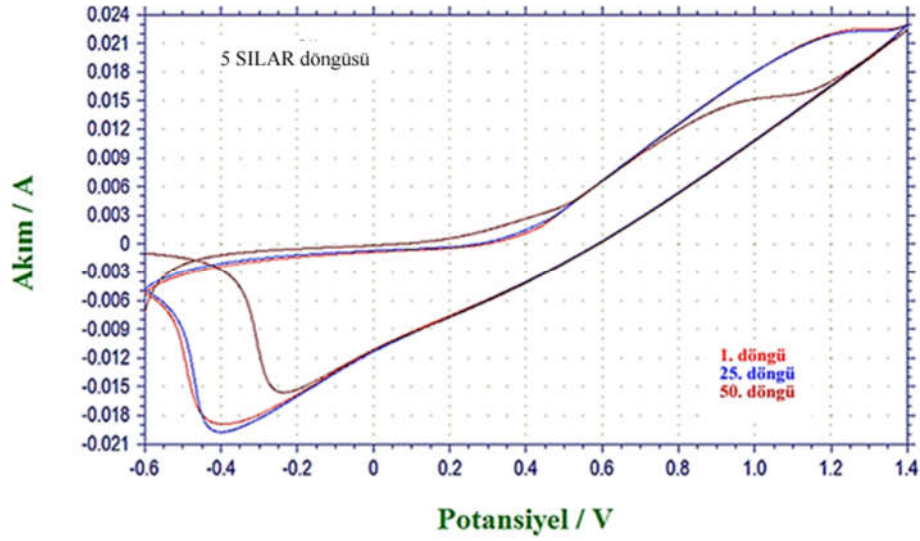
630 nm dalgaboyundaki kararırma ve beyazlama geçirgenlik değerleri için hesaplanmıştır. T_b ve T_k değerleri sırasıyla 57% ve 42% ölçülmüştür. Geçirgenlik farkı 630 nm dalgaboyunda 15% olarak bulunmuş ve optik yoğunluk değişimi 0,13 elde edilmiştir. şekil 4.33.(b)'de filmin elektrolit içerisinde yer alan sol ucu ve yükseltgenme sonucu filmde gerçekleşen kararırma görülmektedir.



şekil 4.33. (a) 3 SILAR dngşyle elde edilen NiO filminin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmde oluşan kararırmayı gösteren fotoğraf

şekil 4.34.'te 5 SILAR dngşyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. CV döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. Yükseltgenme sırasında potansiyeldeki değişime bağlı olarak yk girişinin zor olduğu, indirgenme sırasında ise yk girişinin daha kolay olduğu görülmektedir. Artan döngü sayısıyla yükseltgenme ve indirgenme pik değerlerinde ufak kaymalar gözlenmiştir. İlk döngü dikkate alınmazsa, elde edilen voltamogramlarda anodik ve katodik eğriler altında kalan alanların hemen hemen benzer

olması ve voltamogramların şeklinde bozunma olmaması tekrar edilebilirliğin iyi olduğunu göstermektedir [92, 93].



Şekil 4.34. 5 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar

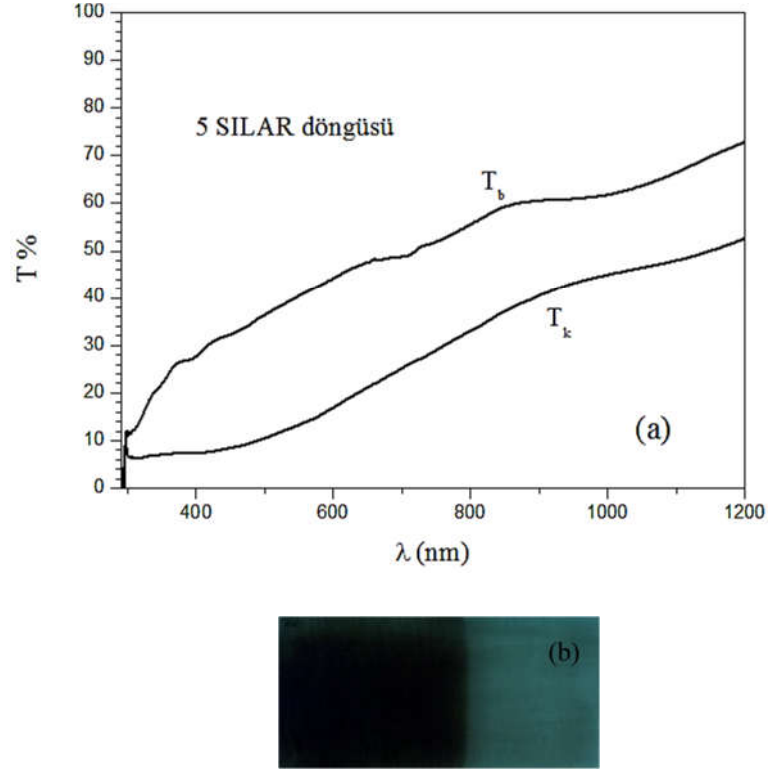
Ayrıca 1., 25. ve 50. döngülere ait pik gerilim, pik akım değerleri, Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.10.'da verilmiştir. Pik akım değerleri karşılaştırıldığında, yükseltgenmiş filmin direncinin daha büyük olduğu anlaşılmaktadır. Filmin yük kapasitesinin artan döngüyle beraber arttığı görülmüştür. Hesaplanan Q_a/Q_c değerleri NiO filmin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.10. 5 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler

| 5 SILAR Döngüsü | 1. Döngü | | 25. Döngü | | 50. Döngü | |
|-----------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| E_p (V) | 0,879 | -0,249 | 1,07 | -0,423 | 1,08 | -0,427 |
| I_p (A) | $2,61 \cdot 10^{-3}$ | $-1,1 \cdot 10^{-2}$ | $3,97 \cdot 10^{-3}$ | $-1,06 \cdot 10^{-2}$ | $3,92 \cdot 10^{-3}$ | $-1,05 \cdot 10^{-2}$ |
| Q (C) | $5,52 \cdot 10^{-3}$ | $-2,05 \cdot 10^{-2}$ | $1,39 \cdot 10^{-2}$ | $-1,61 \cdot 10^{-2}$ | $1,45 \cdot 10^{-2}$ | $-1,98 \cdot 10^{-2}$ |
| Q_a/Q_c | 0,28 | | 0,86 | | 0,73 | |

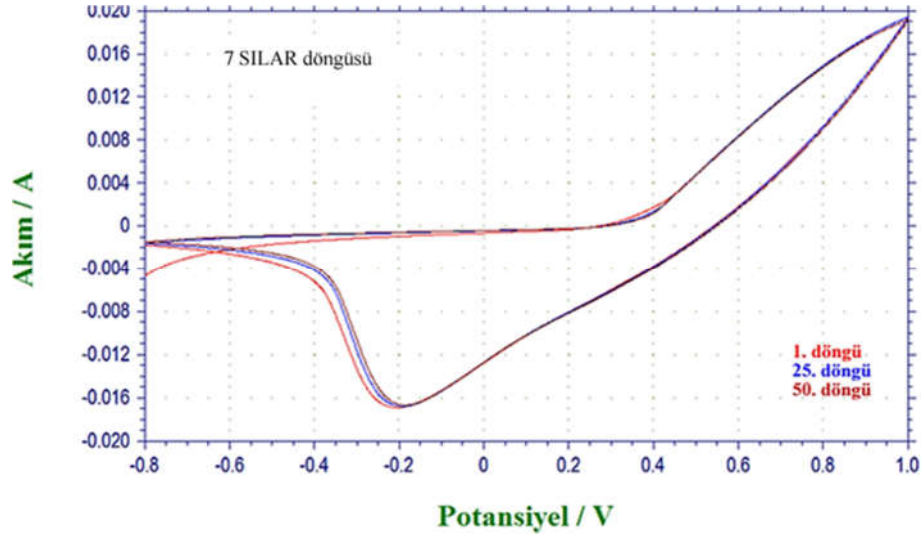
Şekil 4.35.(a)'da 5 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri görülmektedir. Optik yoğunluk değişimi 630 nm dalgaboyundaki kararma ve beyazlama geçirgenlik değerleri için hesaplanmıştır. T_b ve T_k değerleri sırasıyla 46% ve 19% olarak ölçülmüştür. Geçirgenlik farkı 630 nm dalgaboyunda 27% olarak bulunmuş ve optik yoğunluk değişimi 0,38 olarak elde

edilmiştir. Şekil 4.35.(b)'de filmin elektrolit içerisinde yer alan sol ucu ve yükseltgenme sonucu filmde gerçekleşen kararına net olarak görülmektedir.



Şekil 4.35. (a) 5 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmde oluşan kararımı gösteren fotoğraf

Şekil 4.36.'da 7 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. CV döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. Birinci döngü dikkate alınmazsa, artan döngü sayısı ile yükseltgenme ve indirgenme pik değerlerinde kayma gözlenmemiştir. Yükseltgenme sırasında potansiyeldeki değişime bağlı olarak yük girişinin zor olduğu, indirgenme sırasında ise yük girişinin daha kolay olduğu görülmektedir. Ayrıca elde edilen voltamogramlarda anodik ve katodik eğriler altında kalan alanların hemen hemen benzer olması KOH içerisinde filmin bozunmadığının göstergesi olarak değerlendirilmiştir [92, 93].



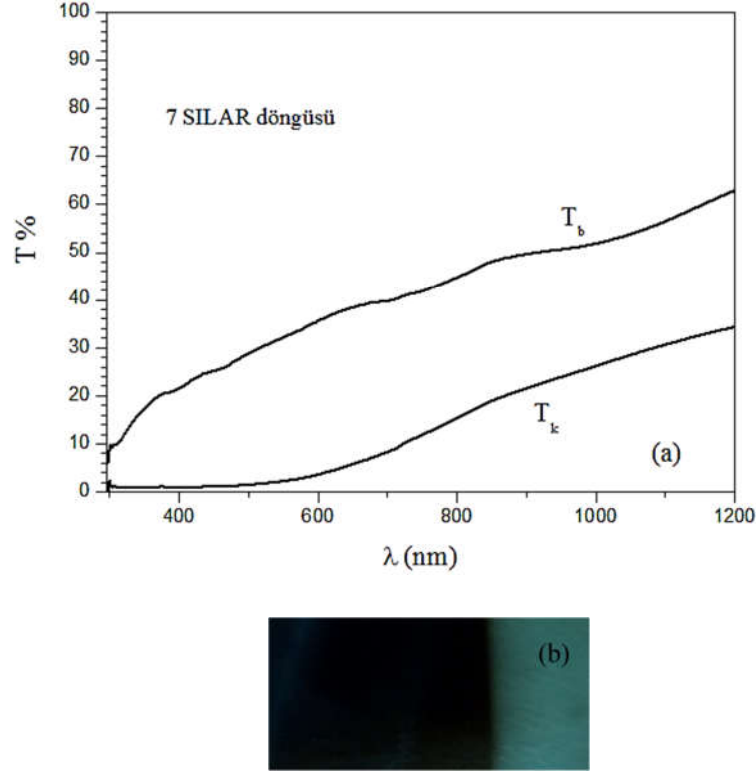
Şekil 4.36. 7 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar

Ayrıca 1., 25. ve 50. döngülere ait elde edilebilen pik gerilim, pik akım değerleri, Q_a ve Q_c yük değerleri ve Çizelge 4.11.'de verilmiştir. Hesaplanan Q_a/Q_c değerleri NiO filmin 0,3 M KOH elektrolit içerisinde tekrar edilebilirliğinin olmadığını göstermiştir.

Çizelge 4.11. 7 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler

| 7 SILAR Döngüsü | 1. Döngü | | 25. Döngü | | 50. Döngü | |
|-----------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| E_p (V) | 0,520 | -0,22 | 0,764 | -0,196 | 0,766 | -0,202 |
| I_p (A) | $1,65 \cdot 10^{-3}$ | $-1,13 \cdot 10^{-2}$ | $1,61 \cdot 10^{-3}$ | $-1,02 \cdot 10^{-2}$ | $1,65 \cdot 10^{-3}$ | $-2,54 \cdot 10^{-2}$ |
| Q (C) | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | $-2,44 \cdot 10^{-2}$ | $3,45 \cdot 10^{-3}$ | $-1,75 \cdot 10^{-2}$ | $3,12 \cdot 10^{-3}$ | $-2,15 \cdot 10^{-2}$ |
| Q_a/Q_c | 0,14 | | 0,2 | | 0,15 | |

Şekil 4.37.(a)'da 7 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri görülmektedir. Optik yoğunluk değişimi 630 nm dalgaboyundaki kararma ve beyazlama geçirgenlik değerleri için hesaplanmıştır. T_b ve T_k değerleri sırasıyla 38% ve 5% ölçülmüştür. Geçirgenlik farkı 630 nm dalgaboyunda 33% olarak bulunmuş ve optik yoğunluk değişimi 0,88 elde edilmiştir. Şekil 4.37.(b)'de filmin elektrolit içerisinde yer alan sol ucu ve yükseltgenme sonucu filmde gerçekleşen kararma net olarak görülmektedir.



Şekil 4.37. (a) 7 SILAR döngüsüyle elde edilen NiO filmin yükseltgenme ve indirgenme durumlarına ait geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmde oluşan kararmayı gösteren fotoğraf

4.3.7. Sonuç

Nikel oksit filmler SILAR yöntemiyle oda sıcaklığında cam ve FTO kaplı cam altlıklar üzerine elde edilmiştir. Farklı SILAR döngülerinin NiO filmlerin yapısal, optik ve yüzeysel özellikleri üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Artan SILAR döngüsünün filmin yapısal özellikleri üzerindeki yapıcı etkileri XRD, Raman ve FESEM analizleriyle incelenmiştir. XRD analizleriyle filmlerin (111) tercihli yönelime sahip yüzey merkezli kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. Filmlerin (111) düzlemi için hesaplanan tanecik boyutunun artan SILAR döngüsüyle 10 nm'den 16 nm'ye arttığı belirlenmiştir. Raman spektrumlarında 520 cm^{-1} de gözlenen LO modu filmlerin hemen hemen stokiometrik olduğunun göstergesi olarak değerlendirilmiştir. SEM analizlerinde artan SILAR döngüsüyle filmdeki gözenekli yapının kaybolduğu ve filmin daha sıkı bir form aldığı gözlenmiştir. NiO filmlerin direkt yasak enerji aralığına sahip olduğu ve artan SILAR döngüsüyle birlikte E_g değerinin 3,79 eV'tan 3,47 eV değerine azaldığı belirlenmiştir. Kristallenmedeki iyileşme ve tanecik boyutundaki artışın filmlerin E_g değerinde

azalmaya (red shift) sebep olduğu düşünölmektedir [89, 94]. Filmlerin geçirgenlik değeriinin görünür bölgede %87'den %53 değeriine azaldığı belirlenmiştir. Filmlerin elektrokimyasal analizi için FTO kaplı cam altlıklar üzerine elde edilen NiO filmler kullanılmıştır. CV analizleri elde edilen filmlerin 0,3 M KOH içersinde bozunmaya uğramadığını göstermiştir. 3 ve 5 SILAR döngüleriyle elde edilen filmlerin 0,3 M KOH elektrolit içinde tekrar edilebilirliğinin olduğu görölmüştür. Filmlerin yük kapasitelerinin film kalınlığıyla birlikte arttığı görölmüştür. 630 nm dalgaboyundaki optik yoğunluk değışimlerinin artan SILAR döngüsü ve kalınlıkla beraber 0,05 değeriinden 0,88 değeriine arttığı belirlenmiştir.

4.4. Sol-Jel Döndürerek Kaplama Yöntemi

4.4.1. Giriş

Sol-jel döndürerek kaplama yöntemi, kimyasal bir yöntemdir. Başlangıç malzemesi olarak içerisindeki katı partiküllerin kolloidal süspansiyonunu kullanılarak jel elde edildiği için “sol-jel yöntemi” olarak tanımlanmıştır. Bu yöntem, cam, seramik, metal gibi çok çeşitli altlıklar kullanılarak malzemenin yüzey özelliklerini iyileştirmek, malzemeye optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi yeni özellikler kazandırmak amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir. Döndürerek kaplama yönteminin ilk uygulamaları 50 yıl öncesine dayanmaktadır [95].

Sol- jel, kolloid denilen çok küçük katı parçacıkların sıvı içerisinde asılı kalarak homojen bir dağılım gösterdiği denge durumudur. Sol içerisinde yerçekimi kuvveti, moleküller arası Van der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisine göre ihmal edilebilir düzeyde olduğundan solü meydana getiren kolloidal parçacıklar dibe çökmezler. Jel oluşumunun en önemli adımı, boşluklarda bulunan sıvının jelde çatlak oluşturmayacak şekilde buharlaştırılmasıdır. Sol-jel yönteminde, çözelti derişimi, tavlama sıcaklığı ve süresi, değişik malzemelerde katkılama gibi parametreler değiştirilerek farklı kalınlık ve fiziksel özelliklerde ince film elde etmek mümkün olmaktadır. İnce filmlerde, kırılma indisi ve film kalınlığının kontrol edilmesi, optik ve elektriksel uygulamalar için çok önemlidir. Sol-jel yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir: i) Düşük maliyetli ve hızlı üretime olanak sağlar. ii) Nano boyutlu kristal materyallere ulaşılabilir. iii) Yüzeğe birden çok kaplama yapılabilir. iv) Çeşitli elementlerin uygun şartlarda katkılanmasıyla yapısal, kimyasal, optik ve elektriksel özellikleri değiştirilmiş yeni malzemeler elde edilebilir. v) Reaksiyonlar atmosferik ortamda gerçekleşir.

Literatürde bu yöntem ile birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazılarına aşağıda değinilmiştir:

Al-Gahmdi vd., (2009, s. 9) sol–jel döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen numuneyi 600°C sıcaklıkta tavlarken NiO ince film ürettir. NiO filmin 25 nm tanecik boyutuna sahip kübik yapıda olduğunu rapor ettiler. Filmin yasak enerji aralığının izinli direkt geçişli ve değerinin 3,44 eV buldular. Filmin görünür bölgedeki geçirgenliğini 95–98% aralığında ve kırıcılık indisini 2,3 – 1,95 aralığında rapor ettiler [96].

Jlassi vd., (2014, s. 7) NiO filmleri sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle cam altlıklar üzerine ürettir. Filmleri 275 °C sıcaklıkta 15 dakikalık ara ısıl işlem uygulayarak elde ettiler ve sonunda elde edilen filmleri hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavladılar. En iyi p- tipi iletkenliğe ve yüksek geçirgenliğe sahip filmlerin 600°C sıcaklıktaki tavlama ile gerçekleştirildiğini bildirdiler. En iyi tavlama sıcaklığını belirledikten sonra NiO filmleri farklı atmosferlerde tavladılar. Film yüzeylerinin tavlama sıcaklığıyla değiştiğini ve artan kalınlıkla geçirgenliğin düştüğünü rapor ettiler. Elektriksel ölçümler sonucunda en iyi iletkenliğin 600°C sıcaklıkta N₂ ortamında tavlanan filme ait olduğunu rapor ettiler [51].

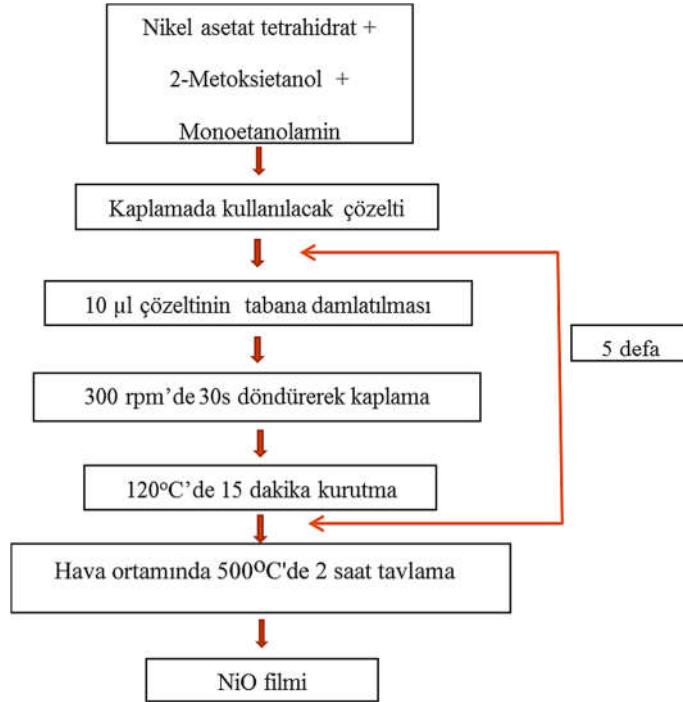
4.4.2. NiO filmlerin sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilmesi

Bu çalışmada NiO filmler cam altlıklar üzerine sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle elde edildi. NiO filmlerini elde etmek için kullanılacak sol-jel çözelti nikel asetat ($C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$) 2- metoxyethanol ($C_3H_8O_2$) ve monoetanolamin (C_2H_7NO , MEA) ile hazırlandı. Nikel asetat öncelikle 2 ml 2- metoxyethanol içerisinde çözüldü ve sonra MEA eklenerek çözelti 10 ml'ye tamamlandı. Elde edilen çözeltinin derişimi 1 M olarak ayarlandı. Elde edilen çözelti 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Şekil 4.38.'de deneyde kullanılan düşük maliyetli ev yapımı döndürerek kaplama sistemi görülmektedir. Deney düzeneğinde 80 W ve 3000 devir/dakika (rpm) dönme hızına sahip AC motor kullanıldı.



Şekil 4.38. Sol- jel döndürerek kaplama yöntemi için kullanılan deney düzeneği

Kullanılan altlıklar çift taraflı bant yardımıyla motora bağlı disk üzerine sabitlenmiştir. Altlıklar üzerine mikrometre yardımıyla 10 mikrolitre çözelti bırakıldıktan sonra 3000 rpm dönüş hızında 30 saniye süreyle döndürülmüştür. Her döndürme sonrasında numuneler fırında 120°C sıcaklıkta 15 dakika kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi yüzeyde tutunan çözeltiyi buharlaştırmak ve içerisindeki organik bileşiklerin yüzeyden uzaklaşmasını sağlamak için yapılmıştır. Böylece 1 kat kaplama yapılmış olur. Bu şekilde kaplama ve kurutma işlemi 1, 3 ve 5 kat tekrarlanmıştır. Filmler son olarak 500°C de 2 saat hava ortamında Protherm tüp fırında tavlama yapılmıştır. Tavlama sonrası oluşan filmler oda sıcaklığına kadar soğutulularak analizlerinin yapılabilmesi için hazır hale gelmiştir. Şekil 4.39.'da döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen NiO filmlerinin üretim şeması adım adım görülmektedir.

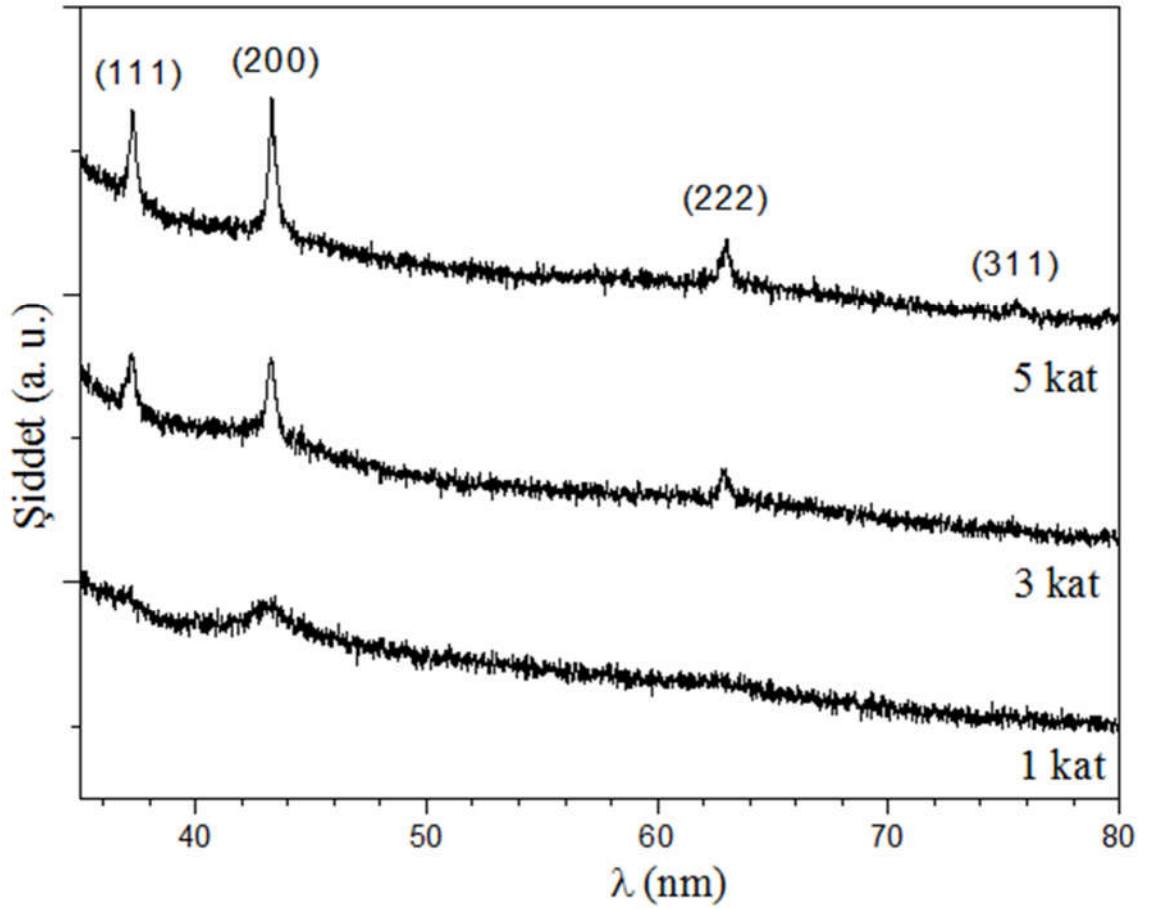


Şekil 4.39. Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen NiO filmlerinin üretim şeması

Elde edilen NiO filmlerin kalınlıkları elipsometri metodu ile tespit edilmiştir. Ölçümlerde Discrete Wavelength Ellipsometer PhE-101 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 20-70° aralığında ve 635nm dalga boylu ışın kullanılarak yapılmıştır. Bu ölçümler Cauchy metodu ile analiz edilmiş ve her bir film kalınlığı belirlenmiştir. Film kalınlıkları 1, 3 ve 5 kat kaplamayla elde edilen filmler için sırasıyla 90, 240 ve 380 nm olarak belirlenmiştir.

4.4.3. Sol- jel döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi

Elde edilen NiO filmlerin yapısal özellikleri x- ışını kırınım desenleri yardımı ile incelendi. X-ışını kırınım desenleri $35^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) ışını kullanılarak 0,1 derece/saniye tarama hızıyla alındı. Şekil 4.40.'da cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin XRD desenleri görülmektedir.



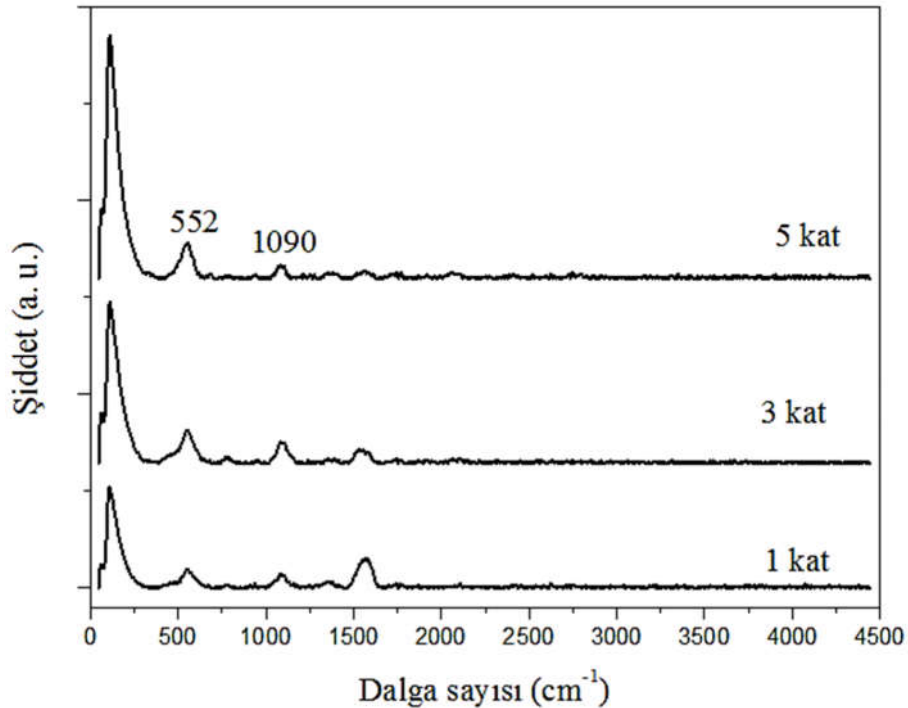
Şekil 4.40. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin XRD desenleri

XRD desenleri incelendiğinde artan kaplama sayısı ile kristallenme iyileşme olduğu görülmektedir. 1 kat kaplamayla elde edilen filmin pik şiddetinin oldukça az ve genişliği büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu numunenin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Artan kaplama sayısı ile birlikte amorf yapıdan polikristal yapıya doğru bir geçişin olduğu görülmektedir. 3 kat kaplamayla elde edilen numunede gözlenen kırınım piklerinin (111), (200) ve (222) düzlemlerine ait yüzey merkezli kübik yapıya ait olduğu

belirlenmiştir. 5 tur kaplamayla elde edilen numunenin iyice belirgenleşen (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine ait kırınım pikleriyle yüzey merkezli kübik yapıda olduğu tespit edilmiştir (Bunsenite, JCPDS kart no, 47-1049).

NiO filmlerin tanecik boyutları XRD deseninde gözlenen (200) pikinin yarı pik genişliğinden faydalanarak Eşitlik 4.3 ile hesaplanmıştır. Cam üzerine elde edilen filmlerin tanecik boyutları 1, 3 ve 5 kat kaplamayla elde edilen filmler için sırasıyla 14, 21 ve 23 nm olarak hesaplanmıştır. Kristallenmedeki iyileşmeye bağlı olarak tanecik boyutunun arttığı görülmektedir. Ayrıca (200) pikine ait FWHM değerlerinin de 0,590 değerinden 0,422 ve 0,381 değerine azaldığı gözlenmiştir.

Şekil 4.41.'de 1, 3 ve 5 kat kaplamayla cam üzerine elde edilen NiO filmlerin Raman spektrumları görülmektedir. 552 cm^{-1} civarındaki gözlenen pik Ni-O gerilme titreşimine ait birincil yatay optik (LO) modudur. 552 cm^{-1} civarında gözlenen LO modu kristal yapıdaki kusurların bir göstergesidir. 1090 cm^{-1} civarındaki ikincil yatay optik fonon (2LO) modu NiO'in karakteristik Raman modudur [26]. Spektrumdaki diğer pikler cam altlıktan gelmektedir.



Şekil 4.41. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin Raman spektrumları

4.4.4. Sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi

Cam üzerine elde edilen NiO filmlerin yüzey görüntüleri Zeiss Ultraplus FESEM cihazı kullanılarak 20 kV çalışma gerilimiyle 100k× büyütmede In-Lens detector ile alındı. Analiz öncesinde filmler EMS sputter coater cihazı ile 30 mA akımda 1 dakika süreyle altınla kaplandı. Kaplama işlemi, şarjlanmayı önleyerek daha net görüntü elde etmek için yapıldı.

Şekil 4.42.'de cam üzerine elde edilen NiO filmlerin yüzey görüntüleri görülmektedir. 1 kat kaplamayla elde edilen filmin yüzeyinin küçük kristalciklerle homojen kaplandığı görülmektedir. 3 kat kaplamayla elde edilen filmin yüzeyindeki yapılar daha belirgin görülmeye başlamıştır. Gözlenen kusurların ısıl işlemde kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca filmin gözenekli yapıda olduğu görülmüştür. 5 kat kaplamayla elde edilen film yüzeyinin daha homojen olduğu, daha yoğun kaplandığı gözlenmiştir. Ayrıca film yüzeyinde daha büyük kristalciklerin oluştuğu gözlenmiştir.

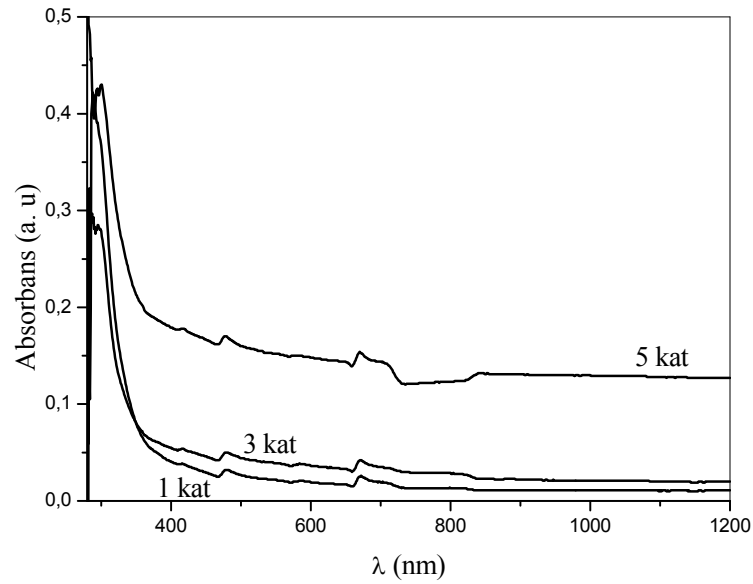


Şekil 4.42. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin SEM görüntüleri

4.4.5. Döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin optiksel özelliklerinin incelenmesi

Bu çalışmada elde edilen NiO filmlerinin absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları SolidSpec 3700 DUV UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazı ile oda sıcaklığında 200 ile 1200 nm dalgaboyu aralığında elde edildi.

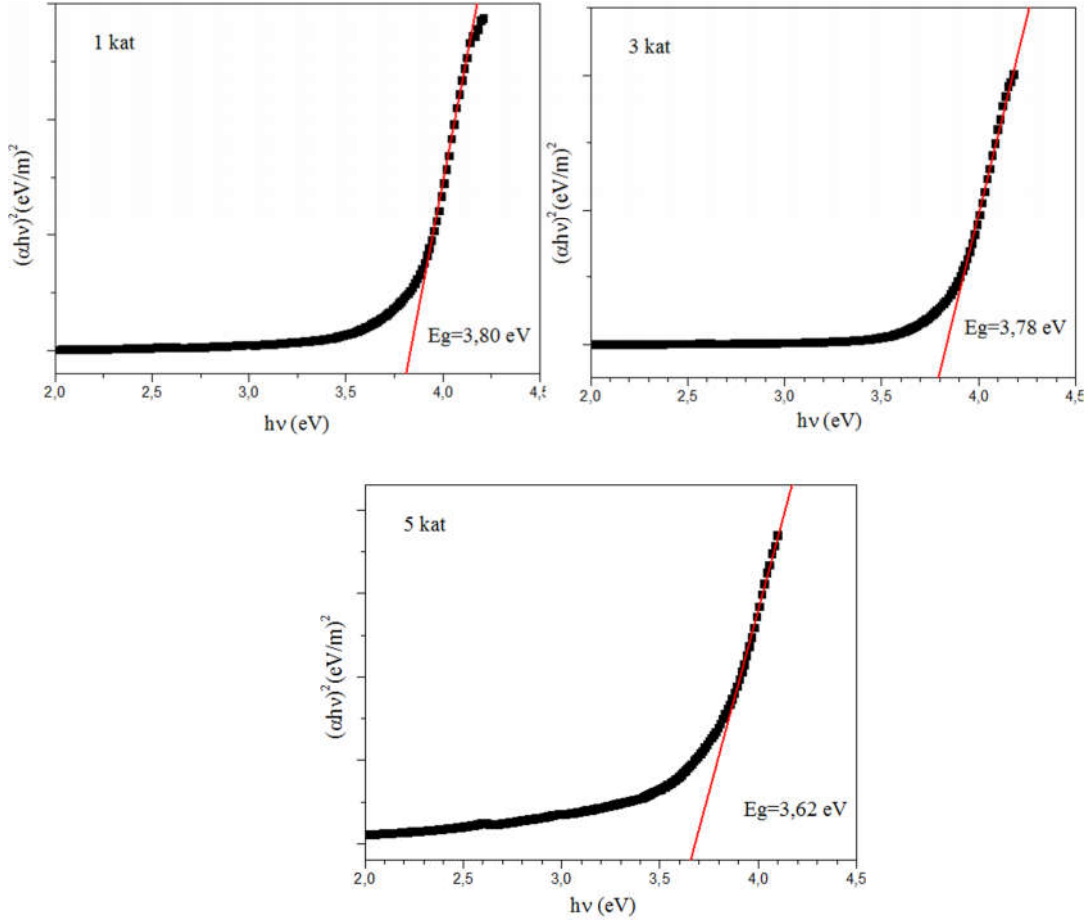
Şekil 4.43.'te cam üzerine elde edilen NiO filmlerin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Elde edilen numunelerin absorpsiyon değerleri yaklaşık 360 nm dalgaboyunda başlayarak 280 nm dalgaboyuna kadar hızlı bir şekilde artmıştır. Numuneler 280 - 360 nm dalgaboyu aralığında kuvvetli bir absorblayıcı tavır sergilemektedir. Temel absorpsiyon sınırının film kalınlığındaki artışla daha büyük dalgaboylarına kaydığı gözlenmiştir. Kayma sebebinin daha büyük tanecik boyutu ve artan yüzey pürüzlülüğünden dolayı artan saçılmalar olduğu düşünülmektedir [97].



Şekil 4.43. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin absorpsiyon spektrumları

Temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak NiO filmlerinin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak $n=1/2$, $3/2$, 2 ve 3 değerleri için NiO filmlere ait $(\alpha h\nu)^{1/n} - h\nu$ değişim grafikleri çizilmiştir. NiO filmlerin direkt bant geçişine sahip olduğu belirlenmiştir.

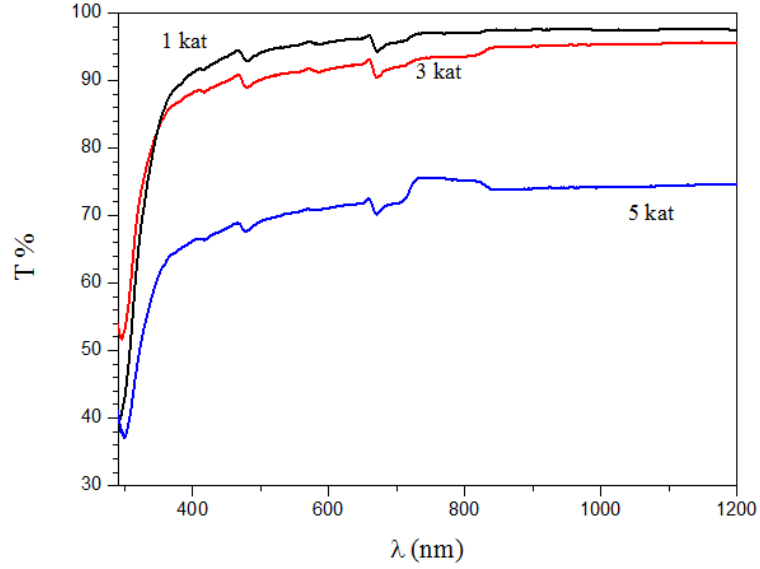
Şekil 4.44'te 1, 3 ve 5 kat kaplama sonucu elde edilen NiO filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimleri görülmektedir. E_g değerleri 1, 3 ve 5 kat kaplamayla elde edilen filmler için sırasıyla 3,80 eV; 3,78 eV ve 3,62 eV olarak belirlenmiştir. Elde edilen E_g değerlerinin literatürle uyum içerisinde olduğu görülmüştür [19]. Kristallenmedeki iyileşme ve tanecik boyutundaki artışın NiO filmlerin E_g değerlerinin daha düşük değerlere kaymasına (red shift) sebep olduğu düşünülmektedir [89].



Şekil 4.44. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafikleri

Şekil 4.45.'te NiO filmlerin geçirgenlik spektrumları görülmektedir. 1 ve 3 kat kaplamayla elde edilen NiO filmlerin geçirgenlik değerlerinin görünür bölgede 90 % civarında olduğu gözlemlendi. Film kalınlığındaki artışa bağlı olarak geçirgenlik değerinin düştüğü ve 5 kat kaplamayla elde edilen NiO filminin görünür bölgedeki ortalama geçirgenliğinin 70% olduğu belirlendi. Film kalınlığındaki artışa bağlı olarak geçirgenlikteki azalma, yüzeydeki ışık saçılmalarıyla ilişkilendirilmektedir [98]. Ayrıca,

SEM analizinde artan döngüyle beraber filmdeki gözeneklerin azaldığı gözlenmiştir. Artan SILAR döngüsüyle filmlerin daha yoğun olması ve gözeneklerin azalması sonucu da geçirgenlikte azalma gerçekleşebilmektedir [91].



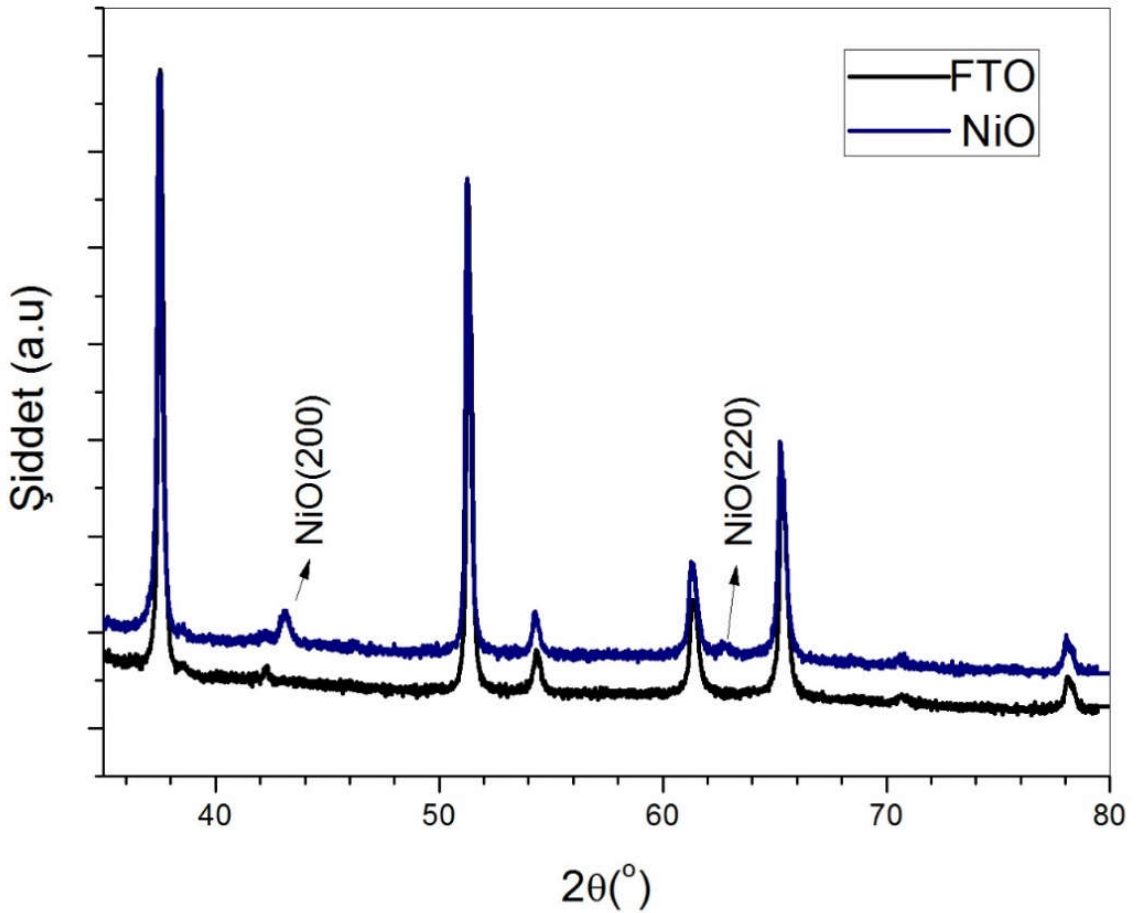
Şekil 4.45. Döndürerek kaplama yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin geçirgenlik spektrumları

4.4.6. Döndürerek kaplama yöntemiyle FTO üzerine NiO filmin elde edilmesi

Sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen filmin elektrokimyasal özelliklerini incelemek için FTO kaplı cam altlık üzerine elde edilen numune kullanıldı. Sol-jel çözelti nikel asetat ($C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$) 2- metoxyethanol ($C_3H_8O_2$) ve monoetanolamin (C_2H_7NO , MEA) ile hazırlandı. Nikel asetat öncelikle 2- metoxyethanol ve MEA karışımında çözüldü. Elde edilen çözeltinin derişimi 1 M olarak ayarlandı. Karışım 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. FTO üzerine üzerine mikrometre yardımıyla 10 mikrolitre çözelti bırakıldıktan sonra 3000 rpm dönüş hızında 30 saniye süreyle döndürüldü. Her döndürme sonrasında numuneler fırında $120^{\circ}C$ sıcaklıkta 15 dakika kurutulmaya bırakıldı. FTO kaplı iletken cam altlık üzerine 5 kat kaplama yapıldı. Elde edilen numune Protherm tüp fırında hava ortamında $500^{\circ}C$ sıcaklıkta 2 saat süreyle tavlandı.

Şekil 4.46.'da FTO altlık ve FTO üzerine elde edilen numunenin XRD desenleri verilmiştir. Boş FTO'nun XRD deseni NiO oluşumunu daha net tespit edebilmek için

alınmış ve FTO'nun tetragonal yapıda olduğu görülmüştür (JCPDS kart no, 41-1445). FTO kaplı cam üzerine elde edilen filmin XRD deseninde gözlenen (200) ve (220) düzlemlerine ait kırınım pikleri, filmin yüzey merkezli kübik yapıda NiO olduğunu göstermiştir (Bunsenite JCPDS kart no, 47-1049). XRD deseninde gözlenen yüksek şiddetli diğer pikler FTO'ya aittir. FTO yapının $2\theta = 37,940^\circ$ değerindeki (200) pikiyle, NiO yapının $37,250^\circ$ değerindeki (111) piki çakıştığı için NiO fazına ait (111) piki gözlenmemiştir.



Şekil 4.46. FTO altlık ve döndürerek kaplama yöntemiyle FTO üzerine elde edilen NiO filminin XRD desenleri

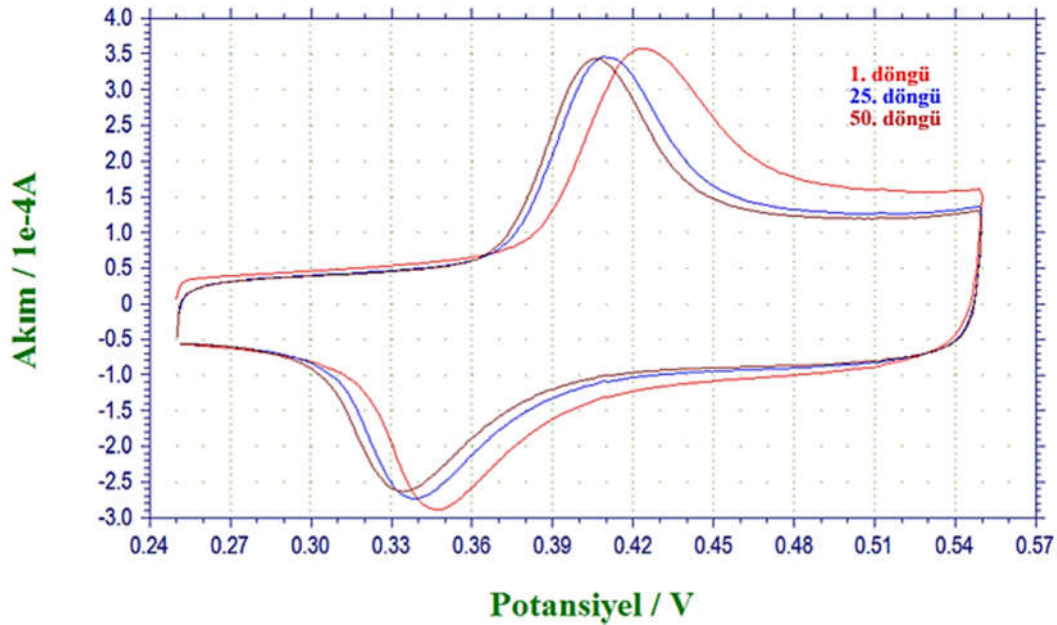
Elde edilen NiO'nin elektrokimyasal özellikleri üç elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. FTO kaplı cam üzerine elde edilen NiO film (FTO/NiO) çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot (R) olarak Ag/AgCl çözeltisi kullanıldı. Elektrolit olarak 0,3 M KOH çözeltisi kullanıldı.

CV ölçümleri Electrochemical Quartz Potansiyometre ile gerçekleştirildi. Tüm potansiyel değerleri referans elektroda göre kaydedildi. CV analizleri için çalışma hücresi şu şekilde oluşturuldu:

FTO/NiO/0,3 M KOH/Pt; R

CV ölçümleri 0,25 – 0,55 V aralığında 50 mV/s tarama hızıyla, 50 döngü olacak şekilde alındı. Akım yoğunluk değerleri uygulanan gerilime bağlı olarak 50 döngü süresince kaydedildi.

Şekil 4.47.'de FTO üzerine 5 kat kaplamayla elde edilen NiO filmin 1., 25. ve 50. CV döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. Belirlenen voltaj aralığında filmlerin tam bir tersinirlik gösterdiği gözlenmiştir. Voltamogramlarda gözlenen pikler analiz sırasında filmde oluşan yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına denk gelmektedir. CV analizi sırasında gözlenen belirgin pikler ve potansiyele bağlı olarak akımdaki büyük ve hızlı artış, yük giriş ve çıkışlarının hızlı olduğunu göstermektedir [81].



Şekil 4.47. Döndürerek kaplama yöntemiyle FTO üzerine elde edilen NiO filmlerin CV voltamogramları

Ayrıca 1., 25. ve 50. döngülere ait pik gerilim, pik akım değerleri, Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Yükseltgenme ve indirgenme pik akım değerleri

karşılaştırıldığında, indirgenmiş filmin direncinin daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca pik gerilim değerlerindeki kaymanın artan döngüyle azalmakta olduğu yani filmin daha kararlı hale geldiği gözlenmiştir. Hesaplanan Q_a/Q_c değerleri, NiO filmin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğunu göstermiştir [99].

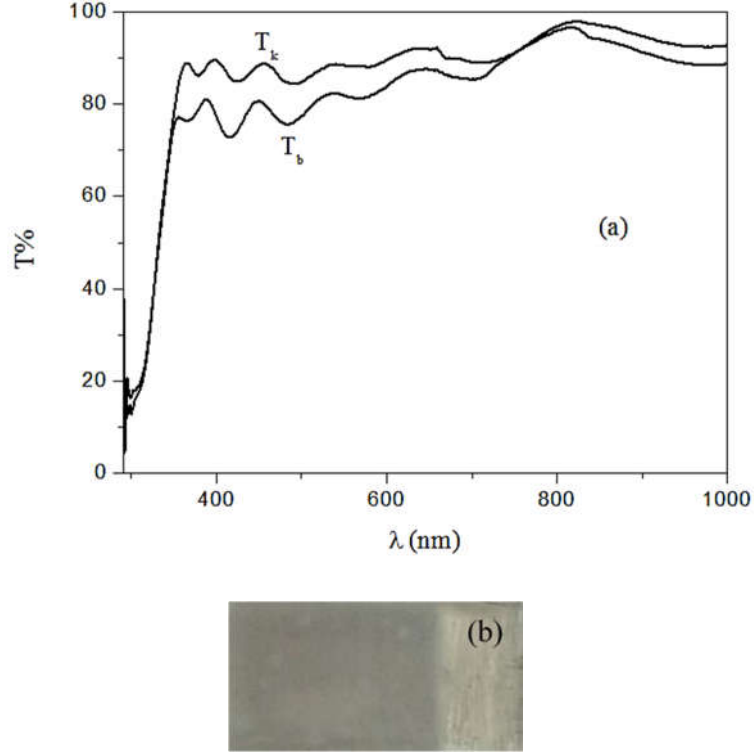
Çizelge 4.12. FTO kaplı cam üzerine elde edilen NiO filmin CV analizinden elde edilen parametreler

| | 1. Döngü | | 25. Döngü | | 50. Döngü | |
|---|----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| E_p (V) | 0,424 | -0,347 | 0,409 | -0,338 | 0,407 | -0,334 |
| I_p (10⁻⁴A) | 2,84 | -1,52 | 2,82 | -1,61 | 2,82 | -1,61 |
| Q (10⁻⁴ C) | 1,51 | -0,97 | 1,22 | -1,01 | 1,29 | -1,07 |
| Q_a/Q_c | 1,56 | | 1,21 | | 1,2 | |

CV analizlerinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonrası filmlerin kararlı/ beyazlama durumlarına ait geçirgenlik spektrumları 350- 1200 nm dalgaboyu aralığında Solid Spec-3700 DUV UV Vis NIR Spektrofotometre cihazı yardımıyla elde edilmiştir. Optik geçirgenlik ölçümleri için, kararlı/ beyazlama döngüleri sonrası filmler elektrolitten çıkarılmış, saf su ile durulandıktan sonra kurutularak spektrofotometreye yerleştirilmiştir.

Şekil 4.48.(a)'da NiO filmin kararlı ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri görülmektedir. Optik yoğunluk değişimi 630 nm dalgaboyundaki kararlı ve beyazlama geçirgenlik değerleri için hesaplanmıştır. T_b ve T_k değerleri sırasıyla 92% ve 87% ölçülmüş ve geçirgenlik farkı 630 nm dalgaboyunda 5% bulunmuştur. Film yüzeyinde birim alanda gerçekleşen yük değişimi sonucu optik yoğunluktaki değişiminin 0,024 olduğu belirlenmiştir. CV analizi sırasında filmde gerçekleşmesi beklenen kararlı/beyazlama döngüsü çıplak gözle görülemez.

Şekil 4.48(b)'de FTO üzerine elde edilen filmin fotoğrafı verilmektedir. Filmin sol tarafı elektrolit içinde yer alan ve yükseltgenmeye maruz kalmış kısmını göstermektedir.



Şekil 4.48. (a) Döndürerek kaplama yöntemiyle FTO kaplı cam üzerine elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama sonrası geçirgenlik spektrumları ve (b) yükseltgenme sonucu filmdeki kararmayı gösteren fotoğraf

4.4.7. Sonuç

NiO filmler sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile cam ve FTO kaplı cam altlıklar üzerine elde edilmiştir. XRD desenlerinde filmlerin polikristal ve yüzey merkezli kübik yapıya sahip oldukları ve artan kaplama sayısı ile kristallenmenin iyileştiği belirlenmiştir. SEM görüntülerinde bütün filmlerin yoğun bir şekilde altlık üzerine iyi tutunduğu ve genelde düzgün homojen morfolojiye sahip oldukları gözlemlendi. Cam üzerine 1 ve 3 kat kaplamayla elde edilen filmlerin görünür bölgede ortalama %90 geçirgenliğe sahip olduğu ve artan kalınlıkla geçirgenliğin %65 civarına gerilediği belirlendi. Raman spektrumlarında 552 cm^{-1} civarındaki gözlenen LO modu filmlerin yapısal kusurlar içerdiğinin göstergesi olarak değerlendirildi. Cam üzerine elde edilen NiO filmlerin direkt yasak enerji aralığına sahip olduğu ve artan kaplama sayısı ile birlikte E_g değerinin 3,80 eV'den 3,62 eV değerine azaldığı gözlemlendi. Kristallenmedeki iyileşme ve tanecik boyutundaki artışın filmlerin E_g değerinde azalmaya (red shift) sebep olduğu düşünülmektedir. Filmin elektrokimyasal analizi için FTO kaplı cam taban üzerine elde

edilen numune kullanılmıştır. CV analizleri sonucunda FTO üzerine elde edilen filmin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğu görülmüştür. Filmin 630 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değişiminin (92%- 87%) düşük ve optik yoğunluk değişiminin 0,024 olduğu belirlenmiştir.

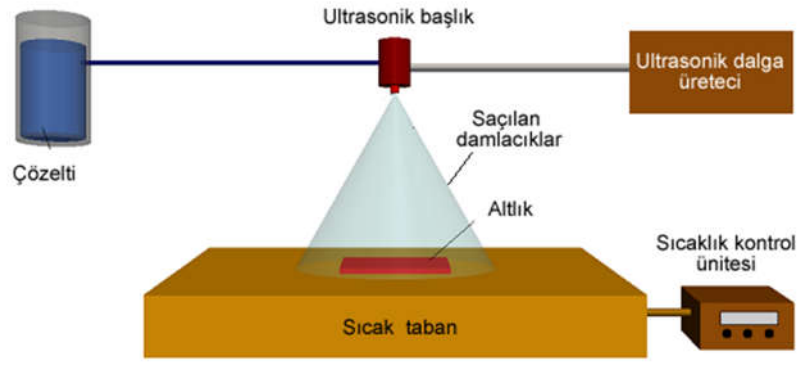
4.5. Ultrasonik Püskürtme Yöntemi

4.5.1. Giriş

Püskürtme yöntemi, vakum koşullarını ve karmaşık donanımları gerektiren yöntemler ile karşılaştırıldığında kolaylığı nedeniyle önemli ölçüde ilgi çekici bir yöntemdir. Püskürtme yöntemi, hızlı, ekonomik ve kitle üretimi için oldukça uygun bir yöntem olarak bilinir. Özellikle geniş ve düzlemsel olmayan alanlarda istenilen stokiyometriye sahip yarıiletken filmler üretmede uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır [100].

Çeşitli yarıiletken bileşiklerin elde edilmesi için kullanılan bu yöntemin çalışma prensibi, oluşturulacak bileşiğin uygun çözelti karışımlarının ısıtılmış bir taban üzerine taşıyıcı gaz yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir [100]. Taşıyıcı gaz olarak azot gazı veya hava kullanılır. Azot gazı, oksitlenmeyi önlemek ve filmlerin yapısında meydana gelecek kusurları en aza indirmek amacıyla tercih edilmektedir. Bu yöntemde değişik geometriye sahip altlıklar kullanılabilir. Diğer yarıiletken üretim tekniklerine göre daha geniş yüzeyli filmler elde edilmesini sağlayan basit ve ekonomik bir tekniktir [101]. Püskürtme yönteminde taban olarak silisyumlu camlar, çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metaller ve düşük taban sıcaklıklarında plastik ve polimer tabanlar da kullanılabilir.

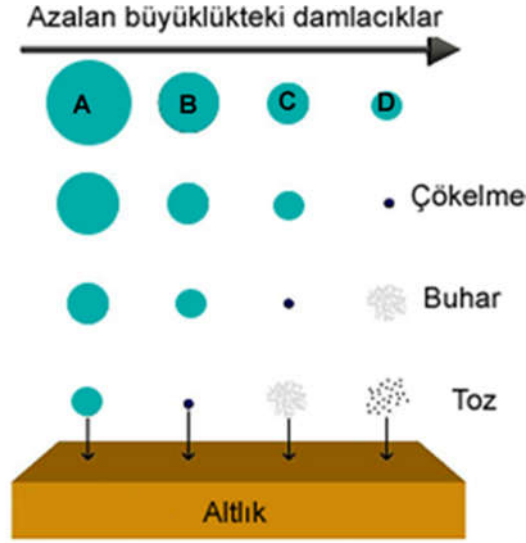
Ultrasonik püskürtme yönteminde, damlacıklar ultrasonik dalgalarla elde edilerek taşıyıcı gaz yardımıyla önceden ısıtılmış altlıklar üzerine püskürtülür. Damlacıkların boyutu çözeltinin özelliği ve ultrasonik dalganın frekansına bağlıdır. Ultrasonik püskürtme metodunun sahip olduğu avantajlar; yüksek film oluşum oranı ve damlacık boyutunun kontrol edilebilmesinden dolayı büyük yüzeylerde homojen kalınlıklı film elde edilebilmesidir [102]. Şekil 4.49.'da ultrasonik püskürtme yönteminin temel öğeleri görülmektedir.



Şekil 4.49. Ultrasonik püskürtme yönteminin şematik gösterimi

Ultrasonik püskürtme tekniği çözeltinin atomizasyonu, damlacıkların tabana aerosol iletimi ve damlacıkların film oluşturmak üzere bozunması olmak üzere üç aşamada gerçekleşir. Atomizasyonda temel fikir çözülden elde edilen damlacıkların belli bir hızla altlıkların yüzeyine gönderilmesidir. Damlacıklar ortamda ilerlerken fiziksel ve kimyasal değişikliğe uğrar. Damlacıkların hareketi sırasında damlacıklara eş zamanlı dört kuvvet etki eder. Bunlar; yerçekimi, elektriksel, Stoke ve termoforetik kuvvetlerdir. Yerçekimi ve elektriksel kuvvetler damlacıkların tabana doğru hareketini sağlayan kuvvetlerdir. Stoke kuvveti, damlacıkların hava ortamında ilerlerken maruz kaldığı sürtünme kuvvetidir. Termoforetik kuvvet, damlacıklar sıcak yüzeye yaklaştıklarında onların yavaşlamasına sebep olur [103].

Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar püskürtme hızı ve süresi, taban sıcaklığı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe ve püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının boyutlarıdır. Şekil 4.50.'de püskürtme sırasında gerçekleşebilecek farklı çökeltme tipleri gösterilmektedir.



Şekil 4.50. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli püskürtme yöntemleri

Şekil 4.50.'de A sürecinde, damlacıkların çevreden absorpladığı ısı, tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli değildir. Böylece damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak buharlaşır. B sürecinde, damlacıklar tabana ulaşana kadar bir bölümü buharlaşır ve bir bölümü de çöker. Bu süreçte film yüzeyinde delikler, çatlaklar ya da kavlamalar oluşur. C sürecinde, damlacıklar tabana ulaşmadan içerisindeki su buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir ve tabana tutunur. Bu süreç en iyi filmin elde edilmesini sağlayan kimyasal buhar depolama yöntemidir. D sürecinde ise damlacıklar tabana ulaşmadan buharlaşırlar. Buhar fazında homojen bir reaksiyon meydana gelir. Moleküller tabana toz halinde tutunurlar [103].

Ultrasonik püskürtme yöntemi ile metal oksitlerin oluşumu yoğun olarak çalışılmıştır. Kullanılan çözeltiler genellikle nebulize edilmiş suda çözülebilen metal tuzlarıdır. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle birçok nano yapılı metal oksit malzeme hazırlanabilmektedir [104].

Patil ve Kadam (2002, s. 211)sulu nikel klorür çözeltisini kullanarak cam üzerine NiO ince filmleri elde ettiler. Akış hızının yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırdılar. Artan akış hızıyla kalınlığın ve film yüzeyindeki kümelenmelerin arttığını ve E_g değerinin 3,58 eV'den 3,4 eV değerine azaldığını rapor ettiler [54].

Patil ve Kadam (2001, s. 361) bir başka çalışmalarında nikel klorür çözeltisi kullanarak FTO kaplı cam altlık üzerine püskürtme yöntemiyle 350°C taban sıcaklığında (111) tercihli yönelime sahip elektrokromik NiO ince film elde ettiler. Filmin elektrokromik özelliklerini 0,1 M KOH içerisinde incelediler ve filmin anodik elektrokromizm gösterdiğini ve 37 cm²/C elektrokromik etkinliğe sahip olduğunu rapor ettiler [79].

Mahmoud vd., (2002, s. 366) nikel klorür çözeltisi kullanarak cam altlıklar üzerine püskürtme yöntemiyle 350°C taban sıcaklığında (111) tercihli yönelime sahip polikristal NiO filmler elde ettiler. Çözelti konsantrasyonunun filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerindeki etkilerini incelediler. Çözelti konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak filmlerin indirekt E_g değerlerini 3,97 ve 3,75 eV aralığında elde ettiler. Filmlerin elektrokromik özelliklerini 0,1 M KOH içerisinde incelediler. CV analizinde döngü sayısı arttıkça optik modülasyonun arttığını ve 150 döngü sonrası 0,23 değerine ulaştığını rapor ettiler [97].

4.5.2. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle NiO filmlerin elde edilmesi

Bu çalışmada NiO filmler ultrasonik olarak temizlenmiş cam altlıklar üzerine üretildi. NiO filmlerin elde edilmesi için 200 ml 0,5 M nikel nitrat (Ni(NO₃)₆H₂O) çözeltisi kullanıldı. Çözeltiyeye damla damla sulu amonyum hidroksit eklenerek pH değeri 9 olarak ayarlandı. Deney düzeneğinde taban sıcaklığı 5 kW gücünde akım kaynağı kullanarak kontrol edildi. Cam tabanların yüzey sıcaklığını ölçmek için cam üzerine sabitlenmiş K-tipi thermocouple kullanıldı. Sıcaklık okumalarından kaynaklanacak olan hataları azaltmak için, cam taban ile thermocouple arasındaki temas indiyum konularak sağlandı. Taban sıcaklığı istenilen değere ulaştığında, çözelti 5 ml/dk akış hızıyla, 2 bar azot gazı eşliğinde 28 cm yükseklikten ultrasonik olarak 30 dakika süreyle püskürtüldü. Püskürtme işlemi Lechler marka ultrasonik osilatör yardımıyla yapıldı. Deney sırasında taban sıcaklığı, gaz basıncı ve çözelti akışı sürekli kontrol altında tutuldu. Püskürtme sonrası filmlerin kontrollü olarak soğuması sağlandı. Oda sıcaklığına gelen filmler bazı fiziksel özellikleri incelemek üzere saklama kaplarına alındı. Bu şekilde 350, 400 ve 450°C taban sıcaklıklarında ultrasonik püskürtme işlemi gerçekleştirildi.

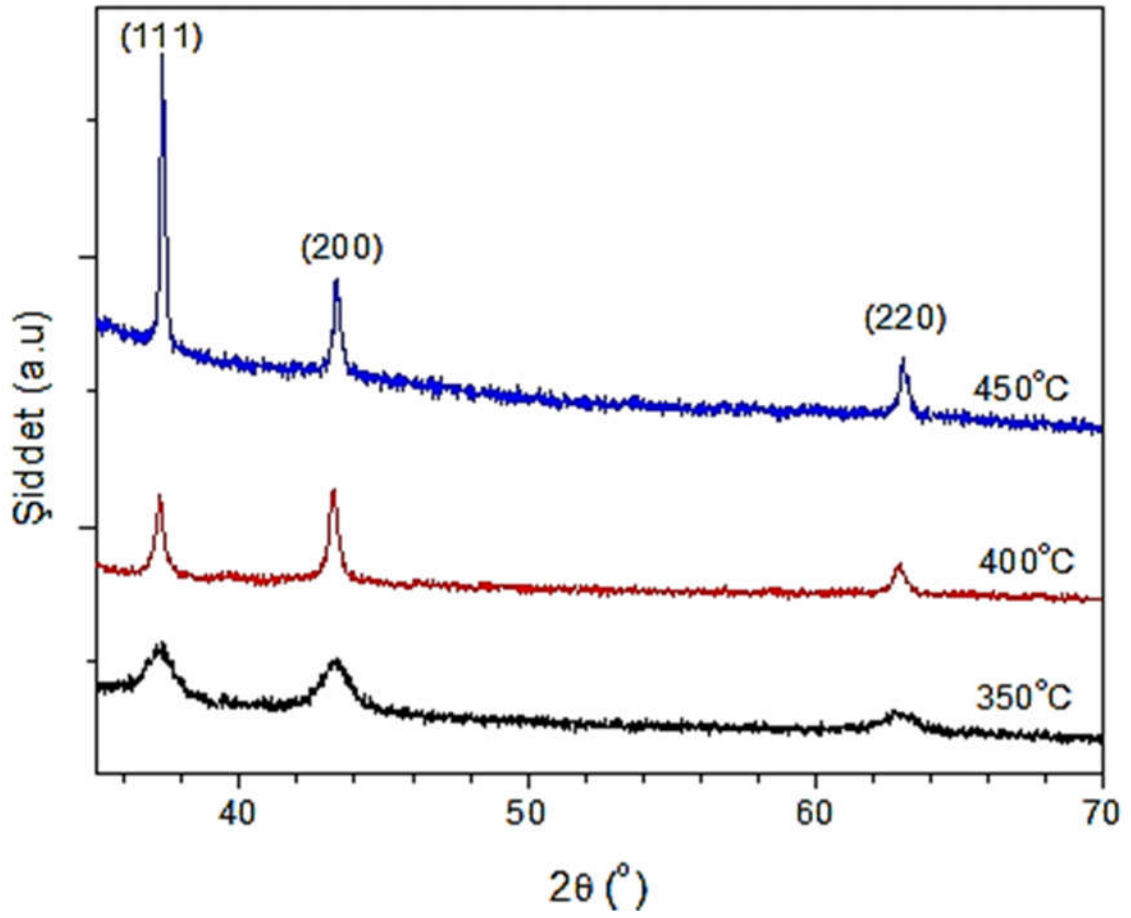
Cam altlıklar üzerine elde edilen filmlerin kalınlıkları elipsometri metodu ile tespit edilmiştir. Ölçümlerde Discrete Wavelength Ellipsometer PhE-101 cihazı kullanılmıştır.

Ölçümler 20-70° açı aralığında ve 635 nm dalgaboylu ışın kullanılarak yapılmıştır. Bu ölçümler Cauchy metodu ile analiz edilmiş ve her bir film kalınlığı belirlenmiştir. Film kalınlıkları 350, 400 ve 450°C taban sıcaklıklarında elde edilen filmler için sırasıyla 370, 380 ve 400 nm olarak belirlenmiştir.

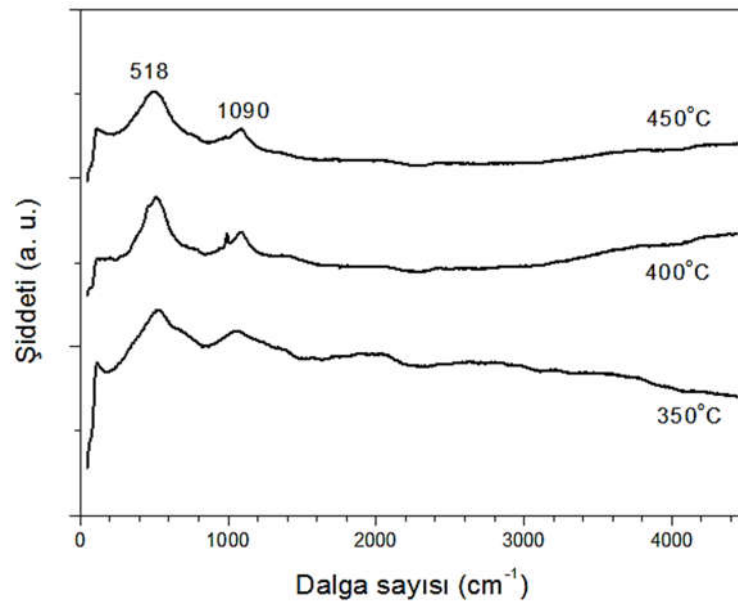
4.5.3. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi

NiO filmlerin x-ışını kırınım desenleri Bruker D8 Advance X-ray diffractometer ile $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ dalgaboylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak $35^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında elde edildi. Şekil 4.51.'de farklı taban sıcaklıklarında cam üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri görülmektedir. Kırınım desenleri incelendiğinde 350°C taban sıcaklığında üretilen filmde piklerin şiddetlerinin az ve genişliklerinin büyük olduğu görülmektedir. Artan taban sıcaklığıyla numunelerdeki kristallenmenin daha iyi olduğu artan pik şiddetleri ve keskinleşen piklerden anlaşılmaktadır. Kırınım desenlerinde belirgin olarak gözlenen piklerin (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait yüzey merkezli kübik NiO (Bunsenite, JCPDS kart no, 47-1049) yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. 450°C taban sıcaklığında elde edilen filmin (111) tercihli yönelimle en iyi kristallenmeye sahip olduğu gözlenmiştir.

NiO filmlerin tanecik boyutları x-ışını kırınım deseninde gözlenen (111) pikinin yarı pik genişliğinden faydalanarak Scherrer eşitliği ile hesaplandı. 350, 400 ve 450°C taban sıcaklığında elde edilen filmlerin tanecik boyutları sırasıyla 13, 24 ve 33 nm olarak hesaplandı. Tanecik boyutunun artan taban sıcaklığıyla arttığı görüldü.



Şekil 4.51. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında cam üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri



Şekil 4.52. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin Raman spektrumları

NiO oluşumunu desteklemek için Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 4.52.'de farklı taban sıcaklıklarında cam üzerine elde edilen NiO filmlerin Raman spektrumları verilmiştir. Raman spektrumunda 518 ve 1090 cm^{-1} değerlerinde gözlenen pikler sırasıyla birincil yatay optik (LO) ve ikincil yatay optik modlarına (2LO) aittir ve NiO oluşumunu desteklemektedir. 518 cm^{-1} deki pik, elde edilen NiO filmlerin hemen hemen stokiyometrik olduğunu göstermektedir [88].

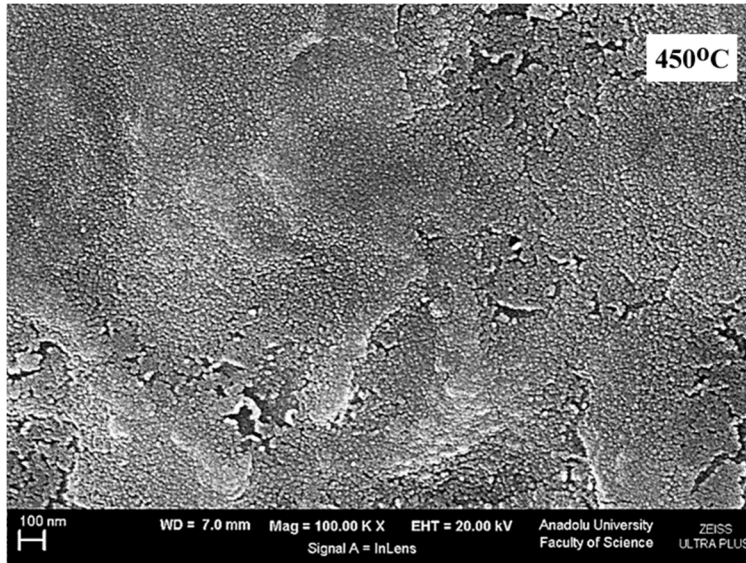
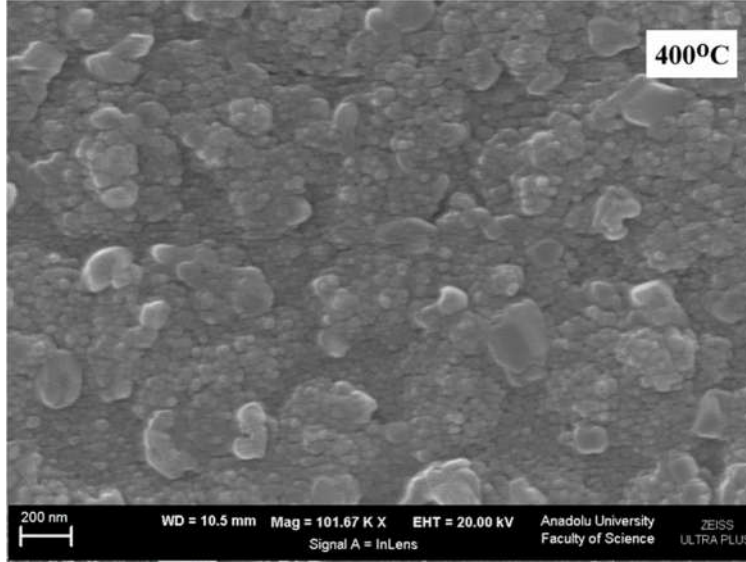
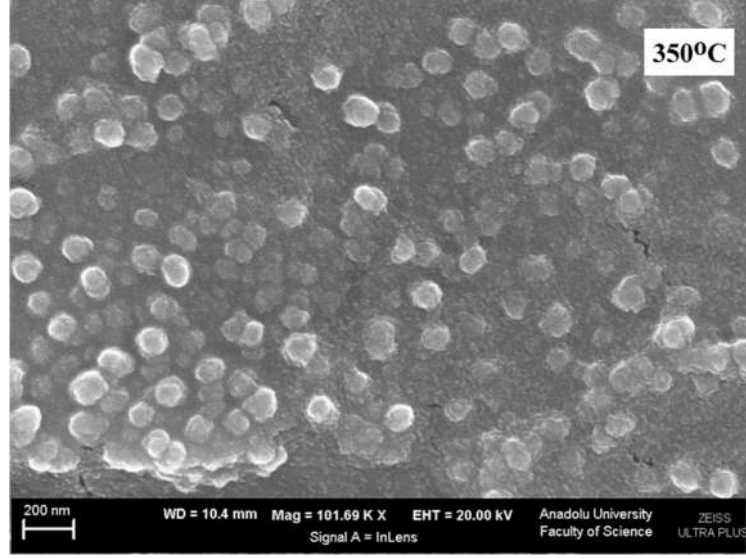
4.5.4. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi

Elde edilen numunelerin yüzey görüntüleri alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı. FESEM görüntüleri 20 kV çalışma gerilimi altında, In-Lens detektör ile 100kx büyütmede alındı. Şarjlanmayı önlemek için filmler 40 mA akımda 1 dakika altınla kaplandı. Şekil 4.53.'te 350, 400 ve 450°C taban sıcaklıklarında cam üzerine elde edilen NiO filmlerin SEM görüntüleri verilmektedir.

350°C taban sıcaklığında elde edilen film SEM görüntüsünde tüm film yüzeyini kaplayacak şekilde şekilsiz ve rastgele kümelenmelerin olduğu gözlenmiştir. Bunun düşük taban sıcaklığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük taban sıcaklığından dolayı gelen çözültü tam olarak kristallenmeden belli bölgelerde kümelenmelerin oluşmasına sebep olmuş olabilir.

400°C taban sıcaklığında elde edilen film yüzeyinde kümelenmelerin azaldığı ve tanecik boyutunun arttığı net olarak gözlenmiştir. Kümelenmelerin azalması artan taban sıcaklığıyla ilişkilendirilmektedir.

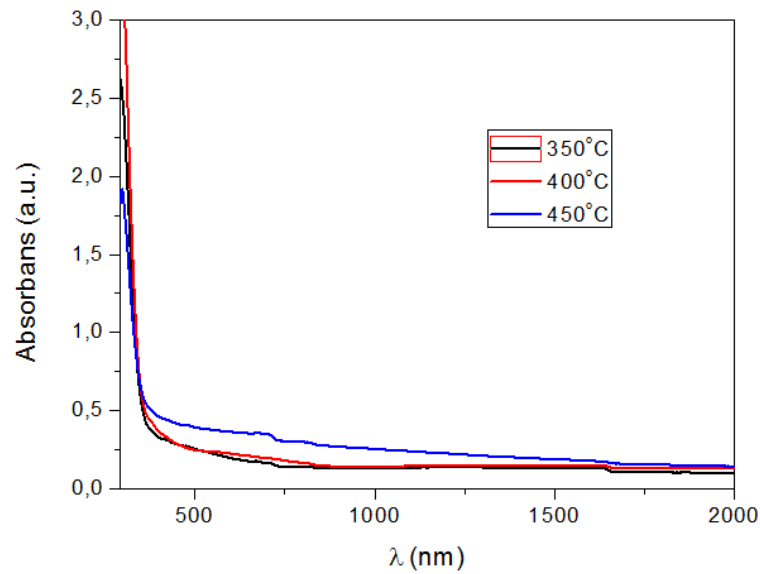
450°C taban sıcaklığında elde edilen film yüzeyindeki kümelenmelerin kaybolduğu ve yerini homojen ve düzenli bir yapıya bıraktığı görülmüştür. Bu farklılık x-ışınları kırınım desenlerinde de görülmektedir (Şekil 4.51.). Ayrıca, nispeten daha yüksek taban sıcaklığında gerçekleşen püskürtmeden dolayı film yüzeyinin daha yoğun olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.53. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam altlık üzerine farklı taban sıcaklıklarında elde edilen NiO filmlerinin 100 kX büyütmedeki SEM görüntüleri

4.5.5. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen NiO filmlerinin optiksel özelliklerinin incelenmesi

NiO filmlerinin absorptans spektrumları Shimadzu SolidSpec-3700 DUV UV-VIS-NIR Spektrofotometre cihazı kullanılarak 200-1200 nm dalgaboyu aralığında alındı. Şekil 4.54'te cam üzerine elde edilen NiO filmlerin oda sıcaklığındaki temel absorptans spektrumları görülmektedir. Numunelerin absorptans değerleri yaklaşık 400 nm dalgaboyunda başlayarak 300 nm dalgaboyuna kadar hızlı bir şekilde artmış ve kuvvetli bir absorptayı tavrı sergilemişlerdir.

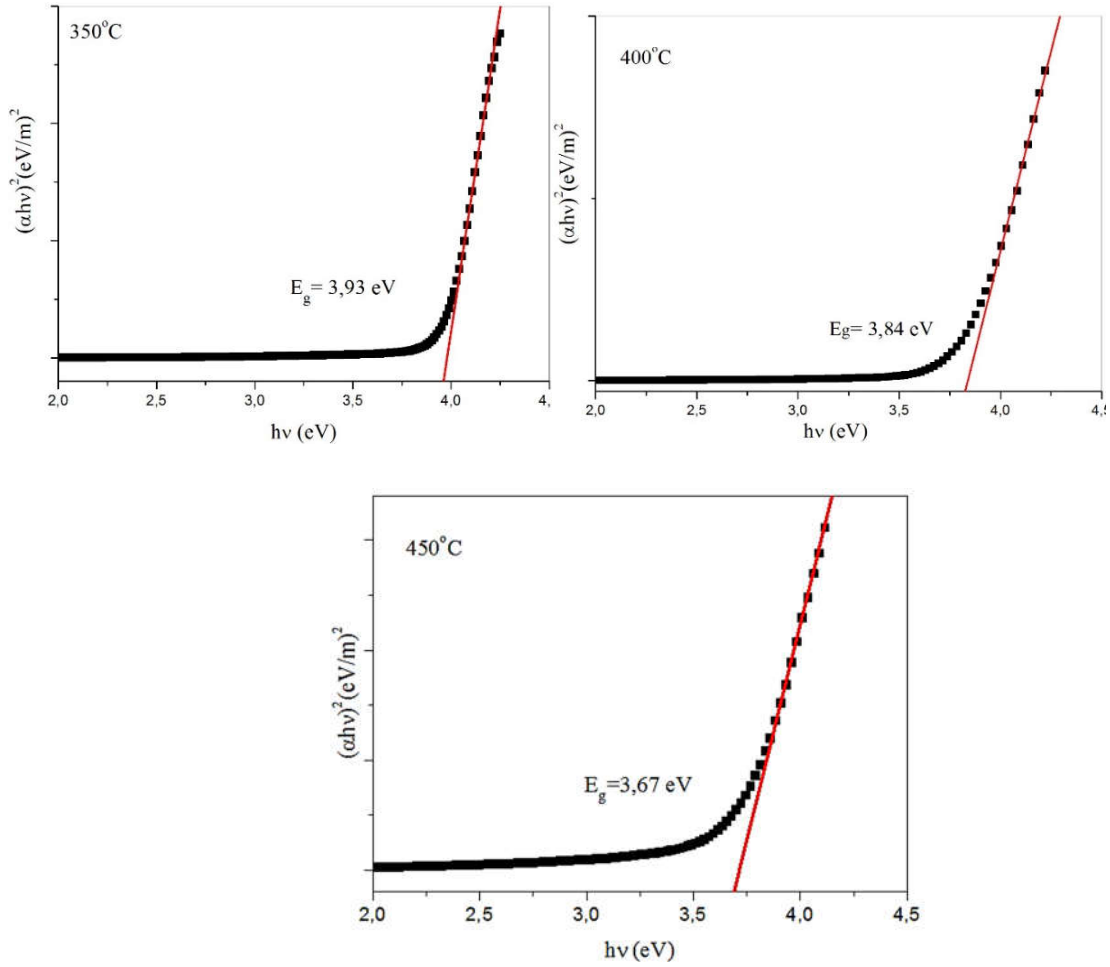


Şekil 4.54. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerinin absorptans spektrumları

Temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak NiO filmlerinin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak $n=1/2$, $3/2$, 2 ve 3 değerleri için NiO filmlere ait $(\alpha h\nu)^{1/n} - h\nu$ değişim grafikleri çizilmiş ve NiO filmlerin direkt bant geçişine sahip oldukları belirlenmiştir.

Şekil 4.55.'te 350, 400 ve 450°C taban sıcaklıklarında cam üzerine elde edilen NiO filmlere ait $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri verilmiştir. 350, 400 ve 450°C taban sıcaklıklarında cam altlıklar üzerine elde edilen NiO filmlerin E_g değerleri sırasıyla 3,93 eV; 3,84 eV ve 3,67 eV olarak belirlenmiştir. Elde edilen E_g değerlerinin literatürle uyum içinde olduğu saptanmıştır [19]. E_g değerlerindeki azalmanın sebebi olarak artan taban sıcaklıklarından

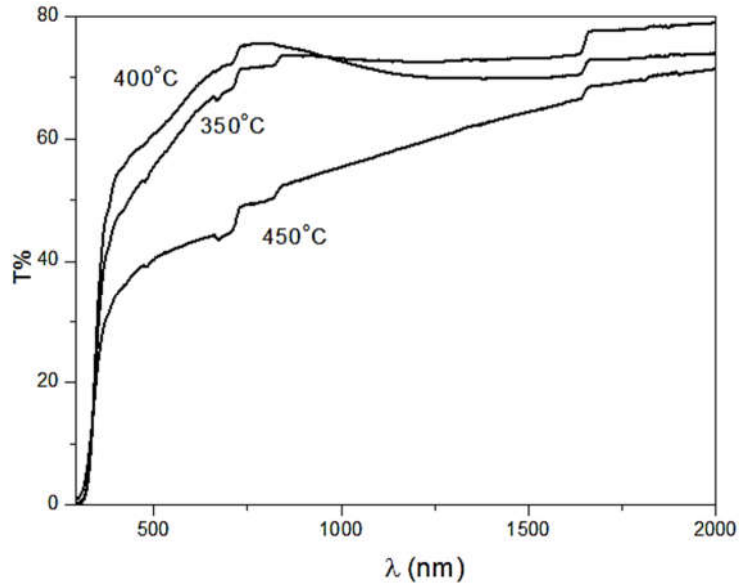
kaynaklı, filmlere ait homojenlik ve kristallenmedeki farklılıklarla ilişkilendirilmektedir [54]. Bu çalışmada artan taba sıcaklığıyla amorf yapının azaldığı ve kristallenmenin iyileştiği ve tanecik boyutunun 13 nm den 33 nm değerine arttığı gözlenmiştir. Bundan dolayı, kristallenmedeki iyileşme ve tanecik boyutundaki artışın NiO filmlerin E_g değerlerinin daha düşük değerlere kaymasına (red shift) sebep olduğu düşünülmektedir [89]. E_g değerindeki değişim bize taban sıcaklığının NiO filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkisini göstermiştir.



Şekil 4.55. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ grafikleri

Şekil 4.56.'da NiO filmlerin geçirgenlik spektrumları görülmektedir. 350 ve 400°C taban sıcaklıklarında elde edilen filmlerin görünür ve yakın kızılötesi bölgedeki geçirgenliğinin 70% olduğu gözlemlendi. 450°C taban sıcaklığında elde edilen filmin görünür bölgedeki geçirgenliği ortalama 40% civarında gözlenmiştir. 450°C taban

sıcaklığında gerçekleşen yoğun film oluşumunun filmin geçirgenliğinde düşüşe sebep olduğu düşünülmektedir.



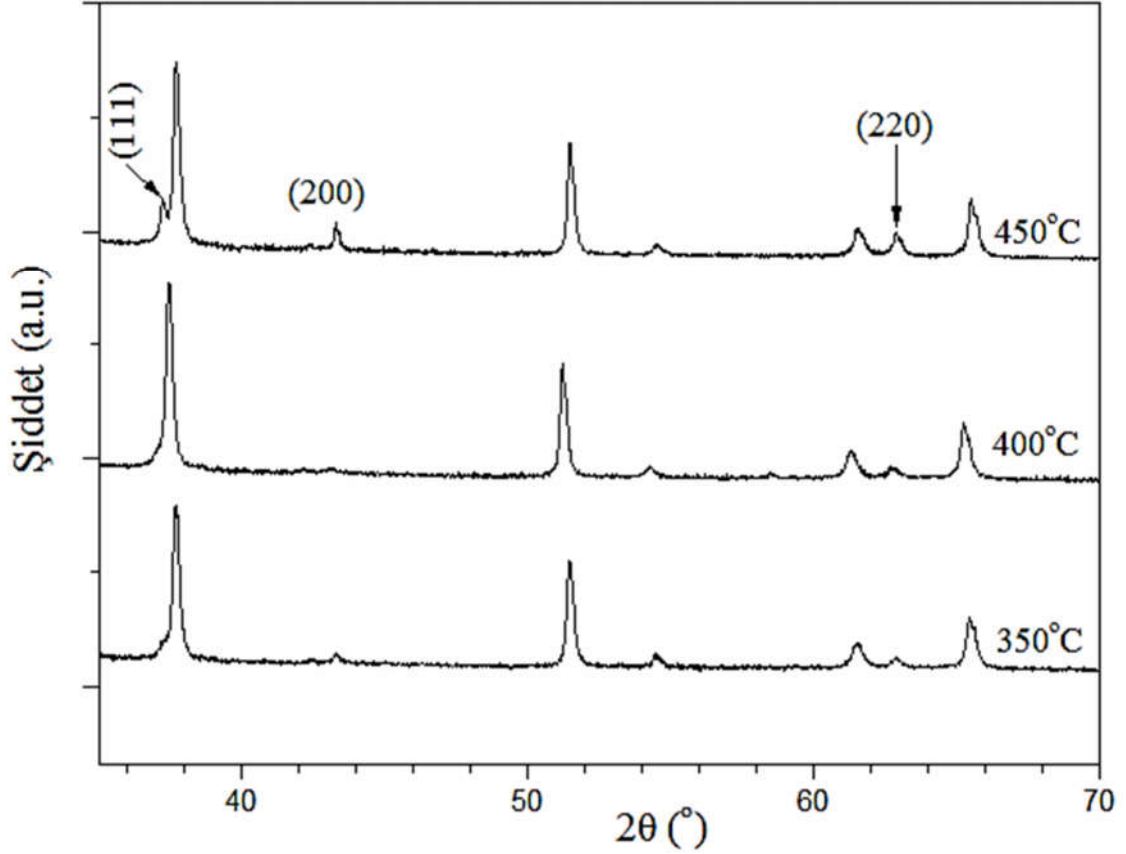
Şekil 4.56. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam üzerine elde edilen NiO filmlerin geçirgenlik eğrileri

4.5.6. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle FTO üzerine NiO filmlerin elde edilmesi

Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin elektrokimyasal özelliklerini incelemek için NiO filmler FTO kaplı iletken cam altlıklar üzerine üretildi. NiO filmlerin elde edilmesi için 0,5 M derişikli 200 ml altı sulu nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi kullanıldı. Çözeltinin pH değerini 9 olarak ayarlamak için çözeltiliye damla damla sulu amonyum hidroksit eklendi. Püskürtme işlemi 5 ml/dk çözelti akış hızıyla, 2 bar azot gazı eşliğinde 28 cm yükseklikten 30 dakika süreyle yapıldı. Deney sırasında taban sıcaklığı, gaz basıncı ve çözelti akışı sürekli kontrol altında tutuldu. Püskürtme sonrası filmlerin kontrollü olarak soğuması sağlandı. Ultrasonik püskürtme işlemi 350, 400 ve 450°C farklı taban sıcaklıklarında gerçekleştirildi.

Şekil 4.57.'de farklı taban sıcaklıklarında FTO kaplı cam üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri görülmektedir. XRD desenlerinde gözlenen (200) ve (220) düzlemlerine ait kırınım pikleri, filmin yüzey merkezli kübik yapıda NiO olduğunu göstermiştir (Bunsenite JCPDS kart no, 47-1049). XRD deseninde gözlenen yüksek şiddetli diğer pikler FTO'ya aittir. 350 ve 400°C taban sıcaklıklarında elde edilen filmlere

ait XRD desenlerinde, FTO yapının $2\theta = 37,940^\circ$ değerindeki (200) pikiyle NiO yapının $37,250^\circ$ değerindeki (111) piki çakıştığı için NiO fazına ait (111) piki görülmemektedir. 450°C taban sıcaklığında elde edilen filmde ise NiO yapıya ait (111) piki net olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.57. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle FTO üzerine elde edilen NiO filmlerin XRD desenleri

Üretilen numunelerin elektrokimyasal özellikleri üç elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak FTO üzerine elde edilen NiO filmler kullanıldı. Karşıt elektrot olarak platin tel kullanıldı. Referans elektrot (R) olarak Ag/AgCl çözeltisi kullanıldı. Elektrolit olarak 0,3 M KOH çözeltisi kullanıldı.

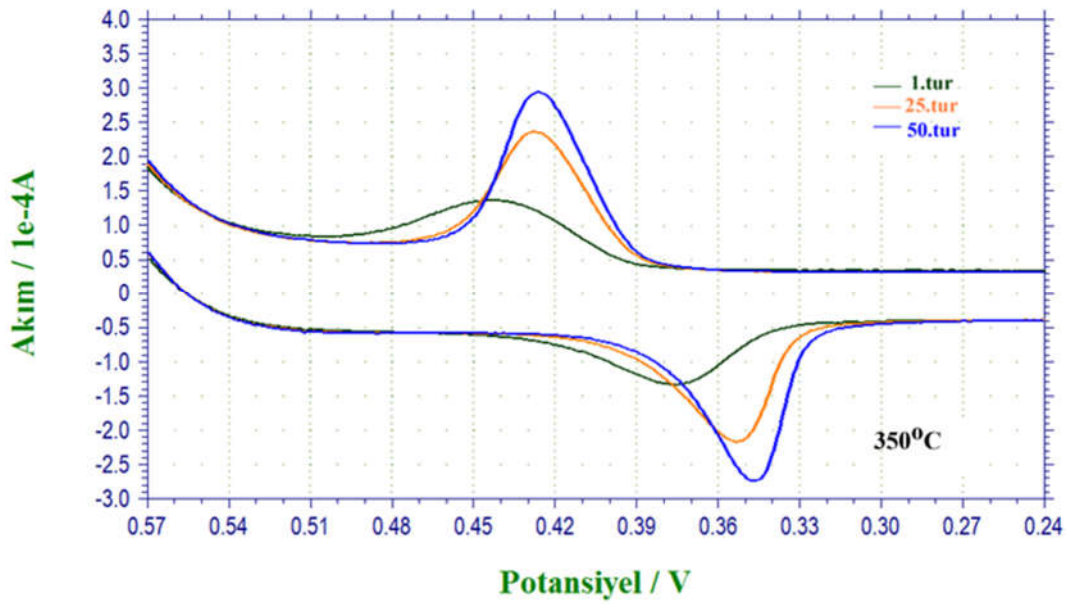
CV ölçümleri Electrochemical Quartz Potansiyometre (CHI Instruments) ile gerçekleştirildi. Tüm potansiyel değerleri referans elektrota göre kaydedildi.

CV ölçümleri için çalışma hücresi şu şekilde oluşturuldu:

FTO/NiO/0,3 M KOH/Pt; R

CV ölçümleri 0,25- 0,6 V aralığında ve 20 mV/s tarama hızıyla 50 döngü alındı.

Şekil 4.58.'de 350°C taban sıcaklığında FTO üzerine elde edilen filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. CV analizi sırasında gözlenen belirgin pikler ve potansiyele bağlı olarak akımdaki büyük ve hızlı artış, yük girişlerinin hızlı olduğunu göstermektedir. Voltamogramlar incelendiğinde artan döngü sayısı ile pik gerilim değerlerinin daha küçük potansiyel değerlerine kaydığı gözlenmiştir. Artan döngüyle pik akım şiddetlerinin artması filmin yük kapasitesinde artışın göstergesi olarak değerlendirilmektedir [81].



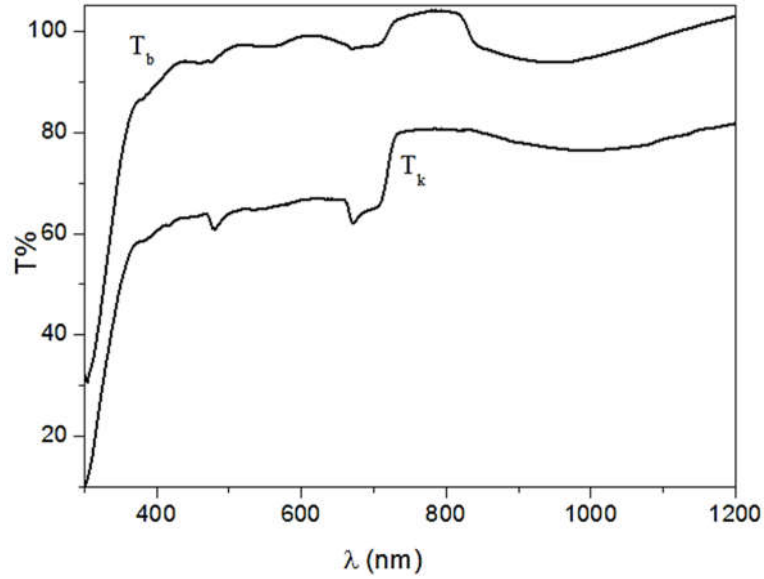
Şekil 4.58. 350 °C taban sıcaklığında elde edilen NiO filmin CV voltamogramları

1., 25., ve 50. döngülere ait pik gerilim, pik akım değerleri, Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.13.'te verilmiştir. Filmin yük kapasitesinin (Q_a) artan döngüyle arttığı görülmüştür. Filme giren yük miktarı analiz başında birden maksimum değerine ulaşmamakta birkaç döngü sonra gerçek değerine ulaşabilmektedir. Bu yüzden ilk birkaç döngüyle alınan verilerin pek sağlıklı olmadığı düşünülmektedir [81]. Hesaplanan Q_a/Q_c değerleri NiO filmin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.13. 350°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filminin CV analizinden elde edilen parametreler

| 350°C | 1. Döngü | | 25. Döngü | | 50. Döngü | |
|----------------------|----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| E_p (V) | 0,444 | -0,376 | 0,427 | -0,353 | 0,427 | -0,347 |
| I_p (10^{-4} A) | 1,03 | -0,67 | 2,05 | -1,6 | 2,63 | -2,16 |
| Q (10^{-4} C) | 1,75 | -0,98 | 2,36 | -2,07 | 3,02 | -2,53 |
| Q_a/Q_c | 0,88 | | 1,14 | | 1,19 | |

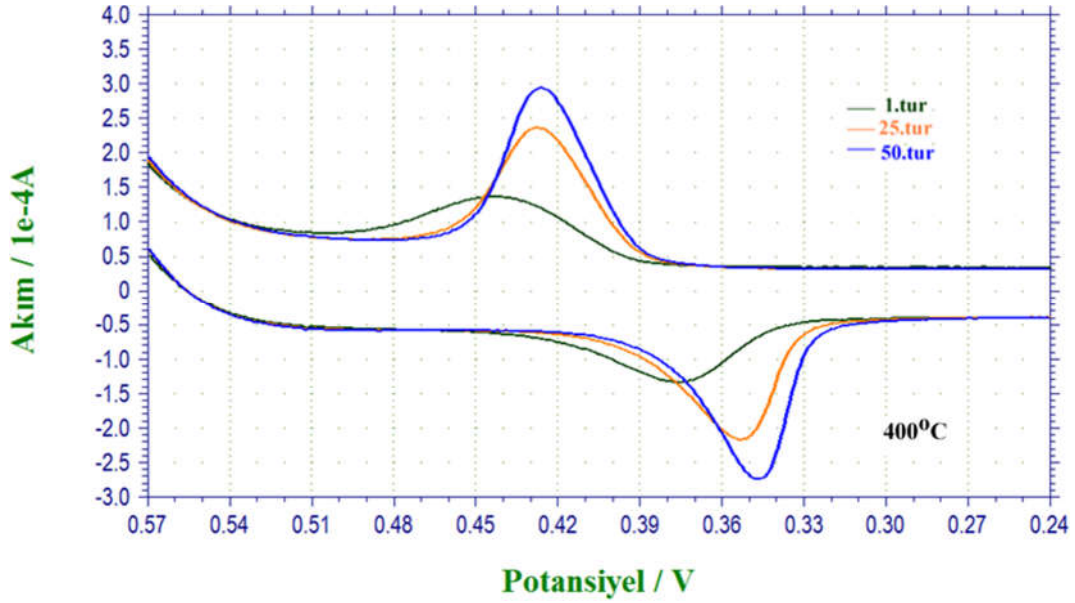
Şekil 4.59.'da yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonrası filmin kararma ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri verilmiştir. T_b ve T_k değerleri sırasıyla %98 ve %67 ölçülmüştür. 630 nm dalgaboyunda geçirgenlik farkı %31 ve optik yoğunluk değişimi 0,165 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.59. 350°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama sonrası geçirgenlik spektrumları

Şekil 4.60.'da 400°C taban sıcaklığında FTO üzerine elde edilen filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait CV voltamogramları görülmektedir. Voltamgramlarda gözlenen belirgin pikler ve potansiyele bağlı olarak akımdaki büyük ve hızlı artış, yük giriş çıkışlarının hızlı olduğunu göstermektedir. Pik gerilim değerlerinin daha küçük değerlere

kaydığı gözlenmiştir. Artan dögüyle beraber pik akımındaki artış filmin yük kapasitesindeki (Q_a) artışın göstermektedir [81].



Şekil 4.60. 400°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filmin CV voltamogramları

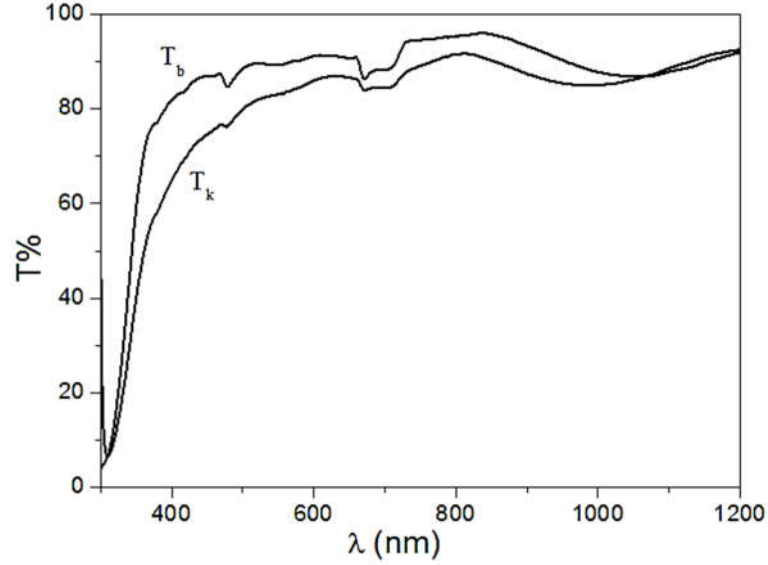
1., 25., ve 50. dögülerine ait pik gerilim, akım değerleri, Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.14.'te verilmiştir. Filmin elektrolit içinde dengeye gelmesi birkaç dögü aldığından ilk turlara ait veriler çok sağlıklı değildir. İlk dögüye ait veri dikkate alınmazsa, hesaplanan Q_a/Q_c değerleri NiO filmin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.14. 400°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filminin CV analizinden elde edilen parametreler

| 400°C | 1. Dögü | | 25. Dögü | | 50. Dögü | |
|-----------------|---------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| $E_p(V)$ | 0,521 | 0,376 | 0,437 | 0,368 | 0,438 | 0,363 |
| $I_p(10^{-4}A)$ | 2,47 | -3,81 | 4,37 | -3,46 | 6,60 | -5,29 |
| $Q(10^{-4}C)$ | 1,49 | -6,85 | 8,27 | -3,02 | 1,12 | -5,42 |
| Q_a/Q_c | 0,65 | | 1,26 | | 1,25 | |

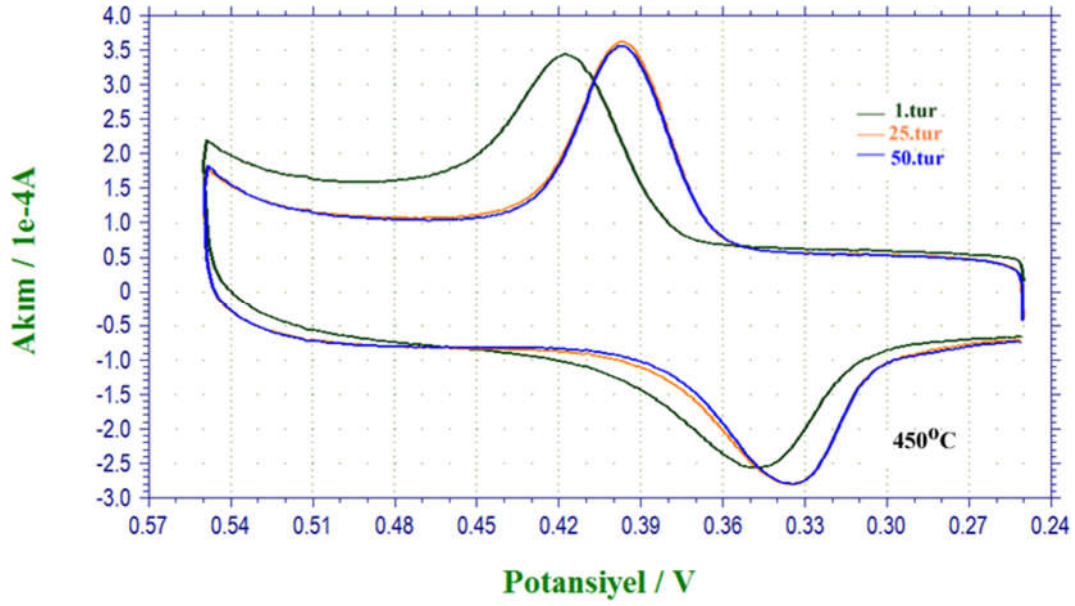
Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonrası filmin kararlı ve beyazlama durumlarına ait geçirgenlik eğrileri Şekil 4.61.'de verilmiştir. Optik yoğunluk değişimi

630 nm dalgaboyundaki kararma ve beyazlama geçirgenlik değerleri için hesaplandı. T_b ve T_k değerleri sırasıyla %92 ve %86 ölçüldü. Geçirgenlik farkı 630 nm dalgaboyunda %6 ve optik yoğunluk değişimi 0,067 elde edildi.



Şekil 4.61. 400°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama sonrası geçirgenlik spektrumları

Şekil 4.62.'de 450°C taban sıcaklığında FTO üzerine elde edilen filmin 1., 25. ve 50. döngülerine ait voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlarda gözlenen belirgin pikler ve potansiyele bağlı olarak akımdaki büyük ve hızlı artış, yük giriş çıkışlarının hızlı olduğunu göstermektedir. Filmin elektrolit içinde dengeye gelmesi için birkaç döngü gerektiğinden dolayı ilk birkaç döngüye ait pik akım ve gerilim değerlerinin çok sağlıklı olmadığı düşünülmektedir [81]. İlk döngü dikkate alınmazsa, artan döngüyle birlikte pik akım ve gerilim değerlerinde kayma gözlenmemiştir. Ayrıca anodik ve katodik eğriler altında kalan alanların hemen hemen benzer olması ve voltamogramların şeklinde bozunma olmaması tekrar edilebilirliğin iyi olduğunun göstergesi olarak değerlendirilmiştir [92, 93].



Şekil 4.62. 450°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filmin CV voltamogramları

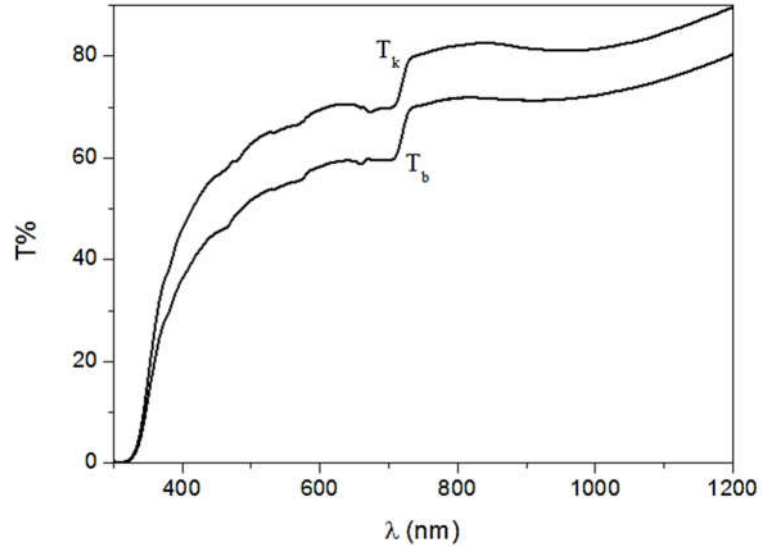
Ayrıca 1., 25., ve 50. döngüler için elde edilen yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim, akım, Q_a ve Q_c yük değerleri Çizelge 4.15.'te verilmiştir. İlk döngüye ait değerlerin çok sağlıklı olmadığı düşünülürse, hesaplanan Q_a/Q_c değerleri NiO filmin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.15. 450°C taban sıcaklığında elde edilen NiO filminin CV analizinden elde edilen parametreler

| 450°C | 1.Döngü | | 25.Döngü | | 50.Döngü | |
|-----------------|---------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. | Yük. | İnd. |
| $E_p(V)$ | 0,418 | 0,347 | 0,397 | 0,335 | 0,397 | 0,334 |
| $I_p(10^{-4}A)$ | 2,73 | -1,34 | 3,0 | -1,86 | 2,94 | -1,96 |
| $Q(10^{-4}A)$ | 3,31 | -2,26 | 3,06 | -3,00 | 2,97 | -3,08 |
| Q_a/Q_c | 1,46 | | 1,02 | | 0,96 | |

CV ölçümü sırasında iyonların elektrolitten nikel oksit filme giriş ve çıkışları sonucu filmlerde kararma ve beyazlama gibi optik değişimler net olarak gözlenmiştir. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonrası filmin geçirgenlik eğrileri Şekil 4.63.'te verilmiştir. Optik yoğunluk değişimi 630 nm dalgaboyundaki kararma ve beyazlama geçirgenlik değerleri için hesaplanmıştır. T_b ve T_k değerleri sırasıyla %70 ve

%59 olarak belirlenmiştir. Geçirgenlik farkı 630 nm dalgaboyunda %11 ve optik yoğunluk değişimi 0,074 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.63. 450°C taban sıcaklığında FTO üzerine elde edilen NiO filmin kararma ve beyazlama sonrası geçirgenlik spektrumları

4.5.7. Sonuç

NiO filmler cam ve FTO kaplı cam altlıklar üzerine 300, 400 ve 450°C farklı taban sıcaklıklarında ultrasonik püskürtme yöntemiyle üretildi. XRD analizlerinde artan taban sıcaklığıyla beraber filmdeki kristallenmenin iyileştiği gözlemlendi. Elde edilen bütün filmlerin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu belirlendi. En iyi kristallenmenin 450°C taban sıcaklığında olduğu görüldü. Raman spektroskopisinde 518 cm⁻¹ deki LO modu, elde edilen NiO filmlerin hemen hemen stokiometrik olduğunu gösterdi. Cam üzerine elde edilen filmlerin tanecik boyutunun artan taban sıcaklığıyla 13 nm - 33 nm aralığında olduğu ve filmlerin E_g değerinin 3,93 eV'tan 3,67 eV değerine azaldığı belirlendi. Kristallenmedeki iyileşme ve tanecik boyutundaki artışın NiO filmlerin E_g değerlerinin daha düşük değerlere kaymasına sebep olduğu düşünülmektedir. SEM görüntülerinde bütün filmlerin yoğun bir şekilde altlık üzerine tutunduğu, düzgün homojen morfolojiye sahip oldukları ve artan taban sıcaklığıyla film yüzeyinin daha yoğun kaplandığı gözlemlendi. Taban sıcaklığındaki artışla görünür bölgedeki geçirgenliğin 75% den %40'a gerilediği gözlemlendi. Filmlerin elektrokimyasal analizi için FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen NiO filmler kullanıldı. CV ölçümleri yardımıyla elde edilen filmlerin taban sıcaklığına

bağlı olarak elektrokromik uygulamalar için tutarlılığı ve optik yoğunluk değişimleri incelendi. 350°C taban sıcaklığında elde edilen filmin daha yüksek optik yoğunluk değişimine sahip olduğu ve artan taban sıcaklığıyla optik yoğunluk değişim değerlerinin azaldığı belirlendi. Artan taban sıcaklığıyla indirgenme pik gerilim değerlerindeki kayma miktarının azaldığı ve filmin daha kararlı hale geldiği saptandı. 450°C taban sıcaklığında elde edilen filmin 0,3M KOH içerisinde kararlılık ve döngüsel tutarlılığının iyi olduğu gözlendi.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan çalışmalarda elde edilen nikel oksit numunelerinin yapısal morfolojik, optik ve elektrokimyasal özelliklerinin elde etme yöntemine bağlı olduğu ve deney parametrelerindeki düzenlemelerle kontrol edilebileceği saptanmıştır.

Yapılan XRD analizlerinde farklı yöntemlerle elde edilen ve her yöntemin kendine uygun parametrelerini değiştirmek suretiyle elde edilen NiO filmlerinin amorf yapıda ve polikristal yüzey merkezli kübik yapıda oldukları belirlendi.

CBD yöntemiyle elde edilen nikel hidroksit filmlerinin FT-IR spektrumlarında 3639 cm^{-1} ve absorpsiyon spektrumlarında 2750 nm'de gözlenen pikin $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimine ait olduğu belirlendi. Literatürde pek rastlanmayan bu bilginin bu konuda yapılacak diğer çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Raman spektroskopisi analizleriyle de NiO film oluşumu desteklendi. Özellikle Ni-O titreşimine ait yatay optik (LO) modunun değeri bize filmin stokiyometrisi hakkında bilgi vermektedir. Buna göre SILAR ve ultrasonik püskürtme yöntemleriyle elde edilen filmlere ait sırasıyla 520 ve 518 cm^{-1} deki Ni- O gerilme titreşimleri filmlerin hemen hemen stokiyometrik olduğunu göstermektedir. Sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen filmlere ait Ni- O gerilme titreşimine ait band değerleri 552 cm^{-1} civarında gözlenmiş olup band değerindeki kaymanın kristal yapıdaki Ni boşluklarından dolayı oluşan kusurlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. CBD yöntemiyle elde edilen filmlerin Raman spektrumlarında banyo pH'nın fonksiyonu olarak Ni-O titreşimine ait bantta kaymalar gözlenmiş ve en iyi değerin 518 cm^{-1} ile pH 9 değerli banyoyla elde edilen filme ait olduğu belirlenmiştir. Stokiyometrik NiO film elde etmek için SILAR ve ultrasonik püskürtme yöntemlerinin uygun olduğu Raman spektroskopisi yardımıyla saptanmıştır.

Yapılan SEM analizleri, farklı yöntemlerle elde edilen ve her yöntemin kendine uygun parametrelerini değiştirmek suretiyle NiO filmlerinin yüzey morfolojilerinin kontrol edilebileceğini göstermiştir. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerinin gözenekli yapıya sahip nanosheet formunda oldukları gözlenirken, diğer yöntemlerle elde edilen filmlerin küresel biçimli küçük nano boyutlu taneciklerden oluşan homojen ve yoğun bir yüzeye sahip oldukları belirlenmiştir. CBD yöntemiyle elde edilen NiO

filmlerinin gözenekli yapısından dolayı sahip oldukları büyük özgül yüzey alanı sayesinde gaz sensörü, süper kapasitör ve boya katkılı güneş pili uygulamaları için potansiyel bir malzeme olabileceği düşünülmektedir.

Temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak NiO filmlerinin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarla elde edilen tüm NiO filmlerin direkt bant geçişine sahip olduğu belirlenmiştir. Üretilen tüm filmlerin E_g değerleri 3,47- 3,93 eV aralığında belirlenmiş ve literatürle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan her kimyasal yöntem için değişken deney parametresine bağlı olarak numunelerin E_g değerlerinde daha küçük enerjilere doğru bir kayma (red shift) gözlenmiştir. CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin bant aralıklarının artan pH değeriyle 3,52 eV'den – 3,37 eV değerine azaldığı görülmüştür. Bu azalmanın mümkün olabilecek sebebinin filmlerin hazırlanma sırasında oluşan yapısal kusurların yasak enerji aralığında iletim bandına yakın izinli durumların oluşmasına sebep olması ve kalın filmlerde bu izinli durumlar iletim bandıyla birleşerek E_g 'nin azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde SILAR, sol-jel döndürerek kaplama ve ultrasonik püskürtme yöntemlerindeki her bir yöntemin değişken deney parametresine bağlı olarak NiO filmlerin E_g değerlerinde red shift gözlenmiştir. Kristallenmedeki iyileşme ve tanecik boyutundaki artışın filmlerin E_g değerlerinde gözlenen red shiftin temel sebebi olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada üretilen tüm filmlerin elektrokromik uygulamalar için elektrokimyasal davranışlar dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri ile analiz edilmiştir. Ancak, CBD ve ultrasonik püskürtme yöntemleriyle elde edilen filmlerin analiz sonuçları dikkat çekicidir.

CBD yöntemiyle elde edilen NiO filmlerinin 0,3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğu görülmüştür. Optik yoğunluk değişim değerlerinin artan film kalınlığıyla arttığı ve diğer yöntemlerle elde edilen filmlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Film kalınlığının yanı sıra filmlerin sahip olduğu boşluklu yapının da yüksek optik yoğunluk değişimlerine sebep olduğu düşünülmektedir. Filmlerin boşluklu yapısının elektrolit ve elektrot arasındaki yük girişini kolaylaştırdığı bilinmektedir. Bundan dolayı faz değişimi sonucu gerçekleşen renklenme sadece elektrolit- film ara yüzeyinde değil, filmin daha alt tabakalarında gerçekleşmekte ve optik yoğunluk değişim değerlerinin büyümesine yol açmaktadır.

Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen NiO filmlerin CV ölçüm sonuçları filmlerin 0.3 M KOH içerisinde tekrar edilebilirliğinin olduğu görülmüştür. Artan taban sıcaklığıyla indirgenme pik gerilim değerlerindeki kayma miktarlarının azaldığı ve numunelerin döngüsel tutarlılığının daha kararlı hale geldiği saptanmıştır. Taban sıcaklığı 450°C taban sıcaklığında elde edilen filmin tutarlılığının en yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca optik yoğunluk değişimleri göz önüne alındığında, 350°C taban sıcaklığında elde edilen filmin optik yoğunluk değişiminin daha yüksek olduğu ve artan taban sıcaklığıyla optik yoğunluk değişim değerinin azaldığı belirlenmiştir. Artan taban sıcaklığıyla film yüzeyinin daha yoğun kaplanması sonucu filmin boşluklu yapısındaki azalmanın optik yoğunluk değişiminde azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmanın, kimyasal banyo depolama, ardışık adsorpsiyon ve reaksiyon, sol-jel döndürerek kaplama ve ultrasonik püskürtme yöntemleriyle elde edilen NiO filmlerin mikro yapısal, optik ve elektrokromik özellikleri üzerine çalışma yapan araştırmacılar için önemli bilimsel katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

1. Hu, C., Chu, K., Zhao, Y., ve Teoh, W.Y. (2014). Efficient Photoelectrochemical Water Splitting over Anodized p-Type NiO Porous Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 18558-18568.
2. Fujimori, A. (1992). Electronic structure of metallic oxides: Band-gap closure and valence control. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53, 1595-1602.
3. Greiner, M.T. ve Lu, Z.-H. (2013). Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces. *NPG Asia Mater*, 5, e55.
4. Schuler, T.M., Ederer, D.L., Itza-Ortiz, S., Woods, G.T., Callcott, T.A., ve Woicik, J.C. (2005). Character of the insulating state in NiO: A mixture of charge-transfer and Mott-Hubbard character. *Physical Review B*, 71, 115113.
5. Zaanen, J., Sawatzky, G.A., ve Allen, J.W. (1985). Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Physical Review Letters*, 55, 418-421.
6. Lide, D.R. (2000). Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press: Florida.
7. Hotový, I., Huran, J., Janík, J., ve Kobzev, A.P. (1998). Deposition and properties of nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 51, 157-160.
8. Yamane, H. ve C., K. (1998). *J. Appl. Phys*, 83, 4862.
9. Zhao, D., Zhou, W., ve Li, H. (2007). *Chem. Mater.*, 19, 3882.
10. Ando, M., Kobayashi, T., ve Haruta, M. (1997). Combined effects of small gold particles on the optical gas sensing by transition metal oxide films. *Catal. Today*, 36, 135.
11. Botejue, J.C.N. ve Tseung, A.C.C. (1985). *J. Electrochem. Soc.* 132, 2957.
12. Cook, J.G. ve Koffyberg, F.P. (1984). *Solar Energy Mater*, 10, 55.
13. Scarminio, J., Urbano, A., Gardes, B.J., ve Gorenstein, A. (1992). *J. Mater. Sci. Lett*, 11, 562.
14. Granqvist, C.G. (1995). Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. Elsevier: Amsterdam.
15. Azens, A. ve Granqvist, C.G. (2003). *J. Solid State Electrochem.*, 7, 23.
16. Vincent, C.A., Bonion, F., Lizzari, M., ve Scrosati. (1987). Edward Arnold: London.
17. Sato, H., Minami, T., Takata, S., ve Yamada, T. (1993). Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 236, 27-31.
18. Shaigan, N., Ivey, D.G., ve Chen, W. (2008). *J. Electrochem. Soc.* , 155(4), 278.
19. Adler, D. ve Feinleib, J. (1970). Electrical and Optical Properties of Narrow-Band Materials. *Physical Review B (Solid State)* 2, 3112- 3134.
20. Tsuda, N., Nasu, K., Fujimori, A., ve Siratori, K. (2000). Electronic Conduction in Oxides. Springer: Berlin.
21. Hagelin-Weaver, H.A.E., Weaver, J.F., Hflund, G.B., ve Salatia, G.N. (2004). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 134, 139.
22. Hosny, N.M. (2011). Synthesis, characterization and optical band gap of NiO nanoparticles derived from anthranilic acid precursors via a thermal decomposition route. *Polyhedron*, 30, 470-476.
23. Mohanty, P., Rath, C., Mallick, P., Biswal, R., ve Mishra, N.C. (2010). UV-visible studies of nickel oxide thin film grown by thermal oxidation of nickel. *Physica B: Condensed Matter*, 405, 2711-2714.

24. Wu, Z.Y., Liu, C.M., Guo, L., Hu, R., Abbas, M.I., Hu, T.D., ve Xu, H.B. (2005). *J. Phys. Chem. B*, 109, 2512.
25. Newman, R. ve Chrenko, R.M. (1959). *Phys. Rev*, 114, 1507.
26. Madhu, G. ve Biju, V. (2014). Effect of Ni²⁺ and O²⁻ vacancies on the electrical and optical properties of nanostructured nickel oxide synthesized through a facile chemical route. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 60, 200-205.
27. Skipworth, E. ve Donne, S.W. (2007). Role of graphite in self-discharge of nickel(III) oxyhydroxide. *Journal of Power Sources*, 174, 186-190.
28. Bode, H., Dehmelt, K., ve Witte, J. (1966). *Electrochimica Acta*, 11, 1079.
29. Carpenter, M.K. ve Corrigan, D.A. (1989). *Journal of the Electrochemical Society*, 136, 1022.
30. Bernard, M.C., Cortes, R., Keddami, M., Takenouti, H., Bernard, P., ve Senyarrich, S. (1996). *Journal of Power Sources*, 63, 247.
31. Zaanen, J., Sawatzky, G.A., ve Allen, J.W. (1986). *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, 54, 607.
32. Oliva, P., Leonardi, J., Laurent, J.F., Delmas, C., Braconnier, J.J., Figlarz, M., Fievet, F., ve Guibert, A.d. (1982). Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *Journal of Power Sources*, 8, 229-255.
33. Bernard, M.C., Bernard, P., Keddami, M., Senyarrich, S., ve Takenouti, H. (1996). Characterisation of new nickel hydroxides during the transformation of α Ni(OH)₂ to β Ni(OH)₂ by ageing. *Electrochimica Acta*, 41, 91-93.
34. Rajamathi, M., N. Subbanna, G., ve Vishnu Kamath, P. (1997). On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither α nor β . *Journal of Materials Chemistry*, 7, 2293-2296.
35. Bardé, F., Palacín, M.R., Beaudoin, B., Christian, P.A., ve Tarascon, J.M. (2006). Cationic substitution in γ -type nickel (oxi)hydroxides as a means to prevent self-discharge in Ni/Zn primary batteries. *Journal of Power Sources*, 160, 733-743.
36. C., K. (1996). Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc.: New York.
37. M.A., O. (1975). Elementary Solid State Physics. Addison-Wesley Publishing: California, ABD
38. J.P., M. (1966). Solid State and Semiconductor Physics. Harper & Row Pres,: New York.
39. B.D., C. (1978). Elements of X-Ray Diffraction 2nd Ed. Addison-Wesley Publishing: Massachusetts.
40. Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., ve Michael, J.R. (2003). Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Plenum Publishers: New York.
41. Reimer, L. (1985). Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis. Springer-Verlag: Newyork.
42. Hoffmann, M., Zier, M., Oswald, S., ve Eckert, J. (2015). Challenges for lithium species identification in complementary Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 288, 434-440.
43. Pankove, J.I. (1971). Optical Processes in Semiconductor. Princeton Pres.: New Jersey.
44. N.F., M. ve E.A., D. (1971). Electronic Process in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press.: London.

45. R.H., B. (1970). Photoconductivity of Semiconductor Devices. John Wiley and Sons Inc.: London.
46. Chalmers, J.M. ve Griffiths, P.R. (2001). Handbook of Vibrational Spectroscopy. John Wiley and Sons: Chichester.
47. Izutsu, K. (2002). Electrochemistry in nonaqueous solutions. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim.
48. Granqvist, C.G. (1999). Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochimica Acta*, 44, 3005-3015.
49. Taşköprü, T., Zor, M., ve Turan, E. (2015). Structural characterization of nickel oxide/hydroxide nanosheets produced by CBD technique. *Materials Research Bulletin*, 70, 633-639.
50. Martini, M., Brito, G.E.S., Fantini, M.C.A., Craievich, A.F., ve Gorenstein, A. (2001). Electrochromic properties of NiO-based thin films prepared by sol-gel and dip coating. *Electrochimica Acta*, 46, 2275-2279.
51. Jlassi, M., Sta, I., Hajji, M., ve Ezzaouia, H. (2014). Optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by sol-gel spin coating. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 21, 7-13.
52. Cerc Korošec, R., Šauta Ogorevc, J., Draškovič, P., Dražić, G., ve Bukovec, P. (2008). Electrochromic nickel oxide/hydroxide thin films prepared by alternately dipping deposition. *Thin Solid Films*, 516, 8264-8271.
53. Kulkarni, S.B., Jamadade, V.S., Dhawale, D.S., ve Lokhande, C.D. (2009). Synthesis and characterization of β -Ni(OH)₂ up grown nanoflakes by SILAR method. *Applied Surface Science*, 255, 8390-8394.
54. Patil, P.S. ve Kadam, L.D. (2002). Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films. *Applied Surface Science*, 199, 211-221.
55. Uplane, M.M., Mujawar, S.H., Inamdar, A.I., Shinde, P.S., Sonavane, A.C., ve Patil, P.S. (2007). Structural, optical and electrochromic properties of nickel oxide thin films grown from electrodeposited nickel sulphide. *Applied Surface Science*, 253, 9365-9371.
56. Ferreira, F.F., Tabacniks, M.H., Fantini, M.C.A., Faria, I.C., ve Gorenstein, A. (1996). Electrochromic nickel oxide thin films deposited under different sputtering conditions. *Solid State Ionics*, 86, 971-976.
57. Bouessay, I., Rougier, A., Poizot, P., Moscovici, J., Michalowicz, A., ve Tarascon, J.M. (2005). Electrochromic degradation in nickel oxide thin film: A self-discharge and dissolution phenomenon. *Electrochimica Acta*, 50, 3737-3745.
58. Vidales-Hurtado, M.A. ve Mendoza-Galván, A. (2008). Optical and structural characterization of nickel oxide-based thin films obtained by chemical bath deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 107, 33-38.
59. Metin, H. (2002). Çok Tabakalı Yarıiletken ince Film Aygıtların Üretimi ve Modellemesi. Yayınlanmamış Doktora Tezi. Adana: ÇÜ Fen Bil. Enst.
60. Huang, H., Tian, J., Zhang, W.K., Gan, Y.P., Tao, X.Y., Xia, X.H., ve Tu, J.P. (2011). Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/WO₃ complementary electrochromic window. *Electrochimica Acta*, 56, 4281-4286.
61. Ristova, M., Velevska, J., ve Ristov, M. (2002). Chemical bath deposition and electrochromic properties of NiO_x films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 71, 219-230.

62. Patil, U., Salunkhe, R., Gurav, K., ve Lokhande, C. (2008). Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 255, 2603-2607.
63. Cullity, B.D. ve S.R.S. (2001). Elements of X-ray diffraction. Prentice-Hall, Inc.: New Jersey.
64. Bantignies, J.L., Deabate, S., Righi, A., Rols, S., Hermet, P., Sauvajol, J.L., ve Henn, F. (2008). New Insight into the Vibrational Behavior of Nickel Hydroxide and Oxyhydroxide Using Inelastic Neutron Scattering, Far/Mid-Infrared and Raman Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 2193-2201.
65. Bae, H.-S., Shim, E.-H., Hoon Park, J., ve Jung, H. (2012). γ -Ray irradiation synthesis and characterization of nickel hydroxide nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, 1456-1459.
66. Ni, X., Zhao, Q., Li, B., Cheng, J., ve Zheng, H. (2006). Interconnected β -Ni(OH)₂ sheets and their morphology-retained transformation into mesostructured Ni. *Solid State Communications*, 137, 585-588.
67. Li, Y., Yao, J., Zhu, Y., Zou, Z., ve Wang, H. (2012). Synthesis and electrochemical performance of mixed phase α/β nickel hydroxide. *Journal of Power Sources*, 203, 177-183.
68. Busca, G. ve Lorenzelli, V. (1982). Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. *Materials Chemistry*, 7, 89-126.
69. Li, H., Liu, S., Huang, C., Zhou, Z., Li, Y., ve Fang, D. (2011). Characterization and supercapacitor application of coin-like β -nickel hydroxide nanoplates. *Electrochimica Acta*, 58, 89-94.
70. Johnston, C. ve Graves, P.R. (1990). In Situ Raman Spectroscopy Study of the Nickel Oxyhydroxide Electrode (NOE) System. *Applied Spectroscopy*, 44, 105-115.
71. Shruthi, B., Bheema Raju, V., ve Madhu, B.J. (2015). Synthesis, spectroscopic and electrochemical performance of pasted β -nickel hydroxide electrode in alkaline electrolyte. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 683-689.
72. Soler-Illia, G.J., Jobbágy, M., Regazzoni, A.E., ve Blesa, M.A. (1999). Synthesis of Nickel Hydroxide by Homogeneous Alkalinization. Precipitation Mechanism. *Chemistry of Materials*, 11, 3140-3146.
73. Hu, L., Tang, Z., ve Zhang, Z. (2007). New composite polymer electrolyte comprising mesoporous lithium aluminate nanosheets and PEO/LiClO₄. *Journal of Power Sources*, 166, 226-232.
74. Linfeng Hu, Z.T., Zhongtai Zhang. (2007). *Journal of Power Sources* 166, 226-232.
75. Brunauer, S., Emmett, P.H., ve Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
76. Toro, C. ve Buriak, J.M. (2015). From Adsorption to Ordered Mesoporous Materials: Jaroniec and Kruk. *Chemistry of Materials*, 27, 1903-1904.
77. Barrett, E.P., Joyner, L.G., ve Halenda, P.P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373-380.
78. Nadeem, M.Y. ve Ahmed, W. (2000). Optical properties of ZnS thin films. *Turk J Phys*, 24, 651- 659.

79. Kadam, L.D. ve Patil, P.S. (2001). Studies on electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 69, 361-369.
80. Soto, E.D.E. (2004). Electrochromism in nickel -based oxides. Yayınlanmamış Doktora Tezi. Uppsala: Uppsala University.
81. Tenent, R.C., Gillaspie, D.T., Miedaner, A., Parilla, P.A., Curtis, C.J., ve Dillon, A.C. (2010). Fast-Switching Electrochromic Li⁺-Doped NiO Films by Ultrasonic Spray Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 157, H318-H322.
82. Wopschall, R.H. ve Shain, I. (1967). Effect of Adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography. *Anal. Chem.*, 39, 1514.
83. Maiaugree, W., Kongprakaiwoot, N., Tangtrakarn, A., Saekow, S., Pimanpang, S., ve Amornkitbamrung, V. (2014). Efficiency enhancement for dye-sensitized solar cells with a porous NiO/Pt counter electrode. *Applied Surface Science*, 289, 72-76.
84. Nicolau, Y.F. ve J.C., M. (1988). Solution growth of ZnS, CdS and Zn Cd S thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process growth mechanism. *J. crystal growth*, 92, 128-142.
85. Gary, H. (2003). Chemical solution deposition of semiconductor films. Marcel Dekker Inc.
86. Pathan, H.M. ve Lokhande, C.D. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*, 27, 85-111.
87. Akaltun, Y. ve Çayır, T. (2015). Fabrication and characterization of NiO thin films prepared by SILAR method. *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 144-148.
88. Cordoba-Torresi, S.I., Hugot-Le Goff, A., ve Joiret, S. (1991). Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Electrodes: II . Identification of the Bleached State by Raman Spectroscopy and Nuclear Reactions. *Journal of The Electrochemical Society*, 138, 1554-1559.
89. Raj, K.P. ve Sadayandi, K. (2016). Effect of temperature on structural, optical and photoluminescence studies on ZnO nanoparticles synthesized by the standard co-precipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, 487, 1-7.
90. Singh, M., Bahahada, K.C., ve Vijoy, Y.K. (2005). Variation of optical band in obliquely deposited selenium thin films. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 43, 129-131.
91. Savarimuthu, E., Lalithambika, K.C., Moses Ezhil Raj, A., Nehru, L.C., Ramamurthy, S., Thayumanavan, A., Sanjeeviraja, C., ve Jayachandran, M. (2007). Synthesis and materials properties of transparent conducting In₂O₃ films prepared by sol-gel-spin coating technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1380-1389.
92. Huang, B., Jang, Y.-I., Chiang, Y.-M., ve Sadoway, D.R. Electrochemical evaluation of LiCoO₂ synthesized by decomposition and intercalation of hydroxides for lithium-ion battery applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 1365-1369.
93. Gillaspie, D.T., Tenent, R.C., ve Dillon, A.C. (2010). Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 9585-9592.
94. Alshahrie, A., Yahia, I.S., Alghamdi, A., ve Al Hassan, P.Z. (2016). Morphological, structural and optical dispersion parameters of Cd-doped NiO

- nanostructure thin film. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127, 5105-5109.
95. Emslie, A.G., Bonner, F.T., ve Peck, L.G. (1958). Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *Journal of Applied Physics*, 29, 858-862.
 96. Al-Ghamdi, A.A., Mahmoud, W.E., Yaghmour, S.J., ve Al-Marzouki, F.M. (2009). Structure and optical properties of nanocrystalline NiO thin film synthesized by sol-gel spin-coating method. *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 9-13.
 97. Mahmoud, S.A., Akl, A.A., Kamal, H., ve Abdel-Hady, K. (2002). Opto-structural, electrical and electrochromic properties of crystalline nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Physica B: Condensed Matter*, 311, 366-375.
 98. Mallikarjuna Reddy, A., Sivasankar Reddy, A., ve Sreedhara Reddy, P. (2011). Thickness dependent properties of nickel oxide thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 85, 949-954.
 99. Alkahlout, A. (2006). Electrochromic properties and coloration mechanisms of sol-gel NiO-TiO₂ layers and devices built with them. Yayınlanmış Doktora Tezi, Saarbrücken: Der Universität des Saarlandes.
 100. J B Mooney, a. ve Radding, S.B. (1982). Spray Pyrolysis Processing. *Annual Review of Materials Science*, 12, 81-101.
 101. Youngjin, L., Hagbong, K., ve Yongrae, R. (2001). Deposition of ZnO Thin Films by the Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40, 2423.
 102. Wang, Y., Chen, W., Luo, Q., Xie, S., ve Chen, C.H. (2006). Columnar-grown porous films of lithium manganese oxide spinel (LiMn₂O₄) prepared by ultrasonic spray deposition. *Applied Surface Science*, 252, 8096-8101.
 103. Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G.C., Brunet, E., Steinhauer, S., Köck, A., Teva, J., Kraft, J., Siegert, J.o., ve Schrank, F. (2013). *Modeling Spray Pyrolysis Deposition*. *World Congress on Engineering*, London.
 104. Skrabalak, S.E. ve Suslick, K.S. (2005). Porous MoS₂ Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 9990-9991.