



**ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ İLE
Fe₂O₃ İNCE FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ ve
TAVLAMAYA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN
İNCELENMESİ**

Ayşenur DEMİRCİOĞLU

Y.Lisans Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Nanokarakterizasyon Bilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Kübra ÇINAR DEMİR

2020

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ ile Fe_2O_3 İNCE
FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ ve TAVLAMAYA BAĞLI
DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

Ayşenur DEMİRCİOĞLU

NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanokarakterizasyon Bilim Dalı

ERZURUM
2020

Her hakkı saklıdır



T.C
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ ile Fe₂O₃ İNCE FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ ve TAVLAMAYA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Kübra ÇINAR DEMİR danışmanlığında, Ayşenur DEMİRCİOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 07/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı'nda Y. Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Demet İSKENDEROĞLU

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zakir ÇALDIRAN

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Kübra ÇINAR DEMİR

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun 13.../02.../2020 tarih ve 07.../....92..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Mehmet KARAKAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ İLE Fe_2O_3 İNCE FİMLERİN ELDE EDİLMESİ ve TAVLAMAYA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

Ayşenur DEMİRCİOĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanokarakterizasyon Bilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Kübra ÇINAR DEMİR

Elektrokimyasal büyütme tekniği ile ITO kaplı cam altlıklar üzerine hematit ince filmlerinin sentezi ve büyütme sonrası tavlama sıcaklığına bağlı film yapısındaki değişimler incelenmiştir. Büyütme sonrası 500-600°C aralığındaki sıcaklıklarda tavlama ile oluşan Fe_2O_3 ince filmlerin yapısal, optik ve morfolojik karakteristikleri XRD, Soğurma, Raman, SEM, FTIR ve AFM ölçümleriyle belirlendi. Soğurma ölçümleriyle ITO üzerine büyütülen Fe_2O_3 filmlerinin tavlama ile oluşan yasak enerji aralığı 2,0 ile 2,2 eV arasında bir değer olarak hesaplandı. Büyütülen filmlerin tavlama sonrasındaki XRD analizinde Fe_2O_3 filmi rombohedral kristal yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Hematit ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak 209 ile 1305 cm^{-1} aralığında Raman pikleri gözlemlenmiştir. SEM analizinde hematit yapısına ait kristal yapıların oluştuğu belirgin bir şekilde görülmekte ve tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik boyutunda artışların olduğu gözlemlenmiştir. FTIR analizlerinde tavlama öncesine ait pikler 462,3-1558,3 cm^{-1} aralığında iken, farklı sıcaklıklarda çalışılan tavlama işleminden sonra 471,5-3660,5 cm^{-1} yükselmiştir. Farklı tavlama sıcaklıklarında alınan AFM görüntülerin yüzey pürüzlülük değerleri (11-46 nm aralığında) ortalama pürüzlülük değerleriyle (14-51 nm aralığında) uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça hematit ince film yapısında iyileşmelerin olduğu analizler sonucunda belirtilmiştir.

2020, 92 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fe_2O_3 , elektrodepozisyon, XRD, SEM, Soğurma, FTIR, Raman, AFM, ITO

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF CHANGE DEPENT ON ANNEALING AND OBTAINING OF Fe₂O₃ THIN FILMS BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION TECHNIQUE

Ayşenur DEMİRCİOĞLU

Atatürk University
The Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Science of Nanocharacterization

Asst. Prof. Dr. Kübra ÇINAR DEMİR

By using electrochemical deposition technique, synthesis of hematite (Fe₂O₃) thin films over ITO coated glass substrate and change in film structure, which are based on annealing temperature after growth, were examined. Structural, optic, and morphologic characteristics of Fe₂O₃ thin films, which included by annealing following deposition in the range of 500-600 °C, were determined by means of XRD, Absorption, Raman, SEM, FTIR, and AFM measurements. Bang gap energy interval of Fe₂O₃ thin films, which were deposition over ITO films through absorption measurements, were calculated between 2,0 and 2,2 eV. In XRD analysis of deposition films after annealing, it was observed that Fe₂O₃ films composed rhombohedral crystal structures. Hematite thin films depending upon changing annealing temperatures indicate Raman peak values between 209 and 1305 cm⁻¹. In SEM analysis, it was explicitly seen that there were crystal particles in hematite structure and increase in particles sizes due to enhancement of annealing temperature. While peak values were 462,3-1558,3 cm⁻¹ before annealing in FTIR analysis, peak values enhancement to 471,5-3660,5 cm⁻¹ levels after annealing process in varied temperatures. It was observed that there is a compatibility between surface roughness values (range:11-46 nm) and average roughness values (range:14-51 nm) unevenness values of AFM images in varied annealing temperatures. By means of analysis, it was determined that there is improvement in hematite thin films structure as long as increasing of annealing temperature.

2020, 92 pages

Keywords: Fe₂O₃, electrodeposition, XRD, SEM, absorption, FTIR, Raman, AFM, ITO

TEŞEKKÜR

Yükseklisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde yapılmıştır. Çalışmalarım sırasında bana her türlü desteğini esirgemeyen hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Kübra ÇINAR DEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Tezimin hazırlanmasında desteğini esirgemeyen ölçümlerde ve bilimsel olarak bilgilerini benimle paylaşan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sevda SARITAŞ'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarımda Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'nde Kristal Büyütme Laboratuvarı'nda bulunan cihazları kullanmama izin veren Sayın Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK ve Sayın Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI'ya çok teşekkür ederim. Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Temiz Oda Laboratuvarı'nda ki ekipmanları kullanmama izin veren Sayın Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN ve Sayın Prof. Dr. Emre GÜR'e çok teşekkür ederim. Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü ve Nanobilim ve Nanomühendislik'te ki bütün öğretim elamanlarına en içten teşekkürlerimi arz ederim.

Çalışmalarım sırasında her türlü desteğini esirgemeyen ailem ve arkadaşlarıma da sonsuz teşekkür ederim.

Ayşenur DEMİRCİOĞLU

Şubat 2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İnce Filmler.....	4
1.2. İnce Film Teknolojilerinin Uygulamaları.....	5
1.3. İnce Film Üretim Teknikleri.....	6
1.3.1. Buhar fazda büyütme.....	7
1.3.2. Sıvı fazda büyütme	8
1.3.3. Katı fazda büyütme.....	9
2. KURAMSAL TEMELLER	10
2.1. Demir Nanopartiküllerin Sentezi, Özellikleri ve Uygulamaları	10
2.2. Goetit (α -FeOOH)	14
2.3. Manyetit (Fe_3O_4).....	14
2.4. Maghemit (γ - Fe_2O_3)	14
2.5. Wüstit (FeO)	15
2.6. Hematit (α - Fe_2O_3).....	15
2.6.1. Fe_2O_3 'ün özellikleri	16
2.6.2. Fe_2O_3 'ün fiziksel özellikleri	16
2.6.3. Fe_2O_3 'e sıcaklığın etkisi	18
3. MATERYAL VE METOD	22
3.1. Elektrokimya	22
3.2. Elektrokimyaya Genel Bakış	23
3.3. Akım ve Potansiyeli Kontrol Etme ve Ölçme	26
3.4. Potansiyometreler	27
3.5. Galvanostatlar	28
3.6. Potansiyostatlar.....	30

3.7. Arayüzey Elektrokimyasal Teknikleri.....	30
3.8. Potansiyometrik yöntemler.....	32
3.9. Potansiyometrik ölçümler.....	32
3.10. Voltametrik Yöntemler.....	34
3.11. Voltammetrik Ölçümler.....	34
3.12. Voltametrik Teknikler	35
3.13 Elektrokimyasal Hücreler	37
3.14. Elektrotlar	38
3.14.1. Referans elektrot.....	38
3.14.2. Karşıt elektrot	40
3.14.3. Çalışma elektrotu.....	40
3.15. İndiyum Kalay Oksit (ITO)	40
3.16. ITO Altlıkların Temizlenmesi	41
3.17. Karakterizasyon Sistemleri.....	42
3.17.1. X-ışını difraksiyonu (XRD) sistemi	42
3.17.2. Soğurma ölçüm sistemi	45
3.17.3. Raman spektroskopisi sistemi	46
3.17.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) sistemi	49
3.17.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) sistemi.....	52
3.17.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) sistemi	54
3.18. Büyütme Parametreleri	56
3.19. Tavlama Fırını	56
4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR	58
4.1. Dönüşümlü Voltamogram ile Fe ₂ O ₃ İnce Filminin Potansiyelinin Belirlenmesi.....	58
4.2. ITO Üzerine Büyütülen Fe ₂ O ₃ Filmlerinin XRD Analizleri	59
4.3. ITO Üzerine Büyütülen Fe ₂ O ₃ Filminin Soğurma Analizleri.....	62
4.5. ITO Üzerine Büyütülen Fe ₂ O ₃ Filmlerinin SEM Görüntü Analizleri	65
4.6. ITO Üzerine Büyütülen Fe ₂ O ₃ Filmlerinin FTIR Analizleri	66
4.7. ITO Üzerine Büyütülen Fe ₂ O ₃ Filmlerinin AFM Görüntü Analizleri.....	67
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	69
5.1. Büyütme Parametrelerinin Hematit İnce Filmler Üzerindeki Etkileri: molarite, pH, büyütme potansiyeli, büyüme süresi ve tavlama sıcaklığı	69

5.1.1. Molaritenin etkisi.....	69
5.1.2. pH etkisi.....	71
5.1.3. Büyütme potansiyelinin etkisi	71
5.1.4. Büyütme süresi	73
5.1.5. Tavlama sıcaklığının etkisi.....	74
5.2. Fe ₂ O ₃ İnce Filmlerinin CV Analiz Sonuçları	76
5.3. Fe ₂ O ₃ İnce Filmlerinin XRD Analiz Sonuçları.....	77
5.4. Fe ₂ O ₃ İnce Filmlerinin Soğurma Analiz Sonuçları	80
5.5. Fe ₂ O ₃ İnce Filmlerinin Raman Analiz Sonuçları	82
5.6. Fe ₂ O ₃ İnce Filmlerinin SEM Analiz Sonuçları.....	83
5.7. Fe ₂ O ₃ İnce Filmlerinin FTIR Analiz Sonuçları	84
5.8. Fe ₂ O ₃ İnce Filmlerinin AFM Analiz Sonuçları	86
KAYNAKÇA	88
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER DİZİNİ

k	Boltzman sabiti
T	Kelvin cinsinden sıcaklık
E_i	İletkenlik bantı
N_c	Etkin yoğunluk
E_F	Fermi seviyesi
E	Elektrot potansiyeli
E°	Standart potansiyeli
i	Akım
E_{ps}	Güç kaynağının potansiyeli
R_{ab}	Kayan tel direnci
R_{cb}	Kayan rezistör direnci
$R_{hücre}$	Elektrokimyasal hücrenin direnci
n	Elektron sayısı
F	Faraday sabiti
θ	Reaksiyon katsayısı
v	Tarama hızı
λ	Dalga boyu
R	Gaz sabiti
E_g	Yasak enerji aralığı
E_D	Değerlik bandı
α	Soğurma katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. İnce film büyütme teknikleri.....	7
Şekil 2. 1. Küresel sistemdeki demir oksitler.....	10
Şekil 2. 2. Demir oksit araştırmalarının multidisipliner doğası	12
Şekil 2. 3. Hematit yapısı	17
Şekil 2. 4. Fe_2O_3 şematik gösterimi.....	17
Şekil 2. 5. Antiferromanyetik spin düzlemlerine sahip altıgen Fe_2O_3 örgüsü.....	18
Şekil 3. 1. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ve $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ redoks çiftleri için redoks merdiven diyagramı.....	24
Şekil 3. 2. Elektrotun yüzeyinden mesafeye bağlı olarak Fe^{3+} konsantrasyonu	24
Şekil 3. 3. Manuel potansiyometrenin şematik diyagramı	28
Şekil 3. 4. Bir galvanostatın şematik diyagramı.....	29
Şekil 3. 5. Manuel bir potansiyostat için şematik diyagram	30
Şekil 3. 6. Soy ağacı, ara yüzey elektrokimyasal teknikleri.....	31
Şekil 3. 7. Potansiyometrik elektrokimyasal hücre örneği.....	33
Şekil 3. 8. Dönüşümlü voltametri.....	36
Şekil 3. 9. Tam bir hücre standı	38
Şekil 3. 10. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot	39
Şekil 3. 11. Platin karşıt elektrot	40
Şekil 3. 12. Atomik enerji seviyelerinin şematik gösterimi ve karakteristik X-ışını radyasyonunun yayılması	42
Şekil 3. 13. Örgü düzlemlerinin kırınım için geometrik koşulu.....	43
Şekil 3. 14. Açık ölçerlerin prensibi.....	44
Şekil 3. 15. Xrd cihazı	45
Şekil 3. 16. Soğurma ölçüm sisteminin şematik gösterimi	46
Şekil 3. 17. Soğurma ölçüm cihazı.....	46
Şekil 3. 18. Raman saçılma mekanizması	47
Şekil 3. 19. Raman spektroskopisinin şematik gösterimi.....	48
Şekil 3. 20. Raman cihazı.....	48
Şekil 3. 21. SEM cihazı.....	49
Şekil 3. 22. Taramalı elektron mikroskopunda elektron ışını ile numune etkileşimi.....	50

Şekil 3. 23. Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi	51
Şekil 3. 24. Michelson interferometrenin optik düzeninin şematik diyagramı	53
Şekil 3. 25. FTIR cihazı	54
Şekil 3. 26. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) şematik gösterimi	55
Şekil 3. 27. AFM cihazı	56
Şekil 3. 28. Tavlama fırını.....	57
Şekil 4. 1. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filminin dönüşümlü voltamogramı.....	58
Şekil 4. 2. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 filmlerinin farklı tavlama sıcaklığında ki XRD grafikleri	59
Şekil 4. 3. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 filmlerinin tüm sıcaklıklardaki soğurma grafikleri	62
Şekil 4. 4. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarında ki soğurmaya grafikleri	63
Şekil 4. 5. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarında ki Raman grafikleri.....	64
Şekil 4. 6. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki SEM görüntüleri	65
Şekil 4. 7. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki FTIR grafikleri	66
Şekil 4. 8. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki AFM görüntüleri.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Demir oksitlerin genel özellikleri	13
Çizelge 2.2. Hematit (α -Fe ₂ O ₃)'ün özellikleri.....	15
Çizelge 4.1. ITO altlık üzerine büyütülen Fe ₂ O ₃ filmleri için hesaplanan kristal büyüklükleri göstermektedir	61
Çizelge 4.2. Fe ₂ O ₃ ince filmlerin Raman değişimleri ve modları	64



1. GİRİŞ

Yarım asır önce ortaya çıkan nanobilim ve nanoteknoloji günümüze kadar hızlı bir şekilde büyüme ve gelişme kaydetmiştir. Nanoteknoloji sıfır, bir, iki ve üç boyutlu olmak üzere çeşitli boyutlarda malzemeleri inceleyen bilim dalıdır.

‘Nano’ kelime olarak Yunanca da ‘cüce’ anlamında kullanılmakta ve terim olarak bir şeyin bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanometre de diğer ölçümler gibi skaler bir ölçümdür. 1 000 000 000 nanometre bir metreye karşılık gelir. Yani bir metreden bir milyar kere daha küçük yapılarda olduğunu göstermektedir. Günlük hayatımızdan somut olarak ifade edersek insan saç telinden 10 000 kat daha küçük olduğunu söyleyebiliriz (Menceloğlu & Menceloglu, 2008).

Nano’nun önem kazandığı bilim topluluğu tarafından kabul edilişi, Nobel ödüllü fizikçi, Richard Feynman’ın 29 Aralık 1959’da Amerikan Fizik Topluluğu’nun Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü’nde (Caltech) gerçekleştirilen yıllık toplantısında verdiği konuşmaya dayandırılmaktadır. “Altta bol oda var” başlıklı konuşmasında Feynman, “Neden 24 ciltlik Brittanica Ansiklopedisini bir iğnenin ucuna yazamıyoruz?” sorusunu ileri sürmüş ve bunun yanında atom ve molekülleri küçük çapta manipüle etmeyi amaçlamıştır. Feynman yapıları minyatürleştirerek tekrarlanabilmeyi kolaylaştırma ve kontrol etme sorununu minimuma indirmeyi planlamıştır. Feynman’ın bundan sonrası ki sorusu “Nasıl yazıyoruz?” olmuştur ancak bunu gerçekleştirebilecek standart teknikleri bulunmamasına rağmen adım adım bunların gerçekleştirilebileceğini ve nihayetinde atom ve moleküllerin manipüle edebileceği bir safhaya gelene kadar uğraşmıştır. Feynman’ın bu önemli konuşmasında “Vurgulamak istediğim şey, bir şeyleri küçük ölçekte manipüle etmek ve kontrol etmektir” diyerek asıl amacını belirtmiştir (Feynman, 1960).

‘Nanobilim, nano boyutlarda madde ve enerjiyi inceleyen bir bilim dalıdır. Tüm bilimler malzemelerin kütsel yapısından en küçük yapısına kadar incelemeyi ve malzeme dünyasını anlamayı amaçlamıştır. Nanobilim, atom ve molekül boyutlarında ölçüm ve incelemeler yapılmasına olanak sağlamaktadır. Nanometre boyutlarında fizik kurallarının farklı işlemlerinden boyut küçüldükçe yüzeysel, yapısal ve enerji olarak farklı özellikler göstermektedir. Nano malzemelerde boyut azaldıkça geleneksel fizik

kanunlarının yerini ‘Kuantum Fiziği Kanunları’ almaya başlar. Bu durum da maddenin yapısında değişimlere sebep olur. Maddeler dayanıklılık, sertlik, iletkenlik, elastiklik, renk ve sıcaklık gibi özelliklerinde farklılıklar gösterir. Örneğin; normal boyutlarda ki altının görüntüsü parlak ve sarı iken 25 nanometrenin altındaki boyutlarda rengi kırmızıdır. Nanobilim, nano ölçekte fizik, kimya, biyoloji, elektronik, malzeme bilimi, mühendislik ve sağlık alanı gibi birçok dallarda çalışmalara olanak sağladığı için belirli bir disiplinin incelediği bir bilim dalı olmaktan çıkmıştır. Böylece geniş çaplı, çok disiplinli bir bilim dalı haline gelmiştir.

Nanoteknoloji, nanobilim çalışmalarının günlük hayatımızda uygulamaya geçilmesidir. Nanoteknolojinin amacı tek tek atomların, moleküllerin ya da molekül kümelerinin kendiliğinden bir araya gelerek yeni ya da farklı özellikteki malzeme ve aygıtlar oluşturmaktır. (Sharifzadeh, 2006). “Nanoteknoloji” terimi ilk kez 1974 yılında Nario Taniguchi adında ki bir Japon araştırmacı tarafından kullanılmıştır. 1980 yıllarında K. Eric Drexler’in “Moleküler İmalata Yönelik Protein Tasarımı” adlı makalesinde moleküllere ait temel fikirler ortaya konulmuştur. Drexler, atom ve moleküllerle oynayarak nanoboyutta moleküler makinalardan bahseder ve bu fikri Feynman’ın görüşü ile uyuşmaktadır. 1981’de “Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology” isimli kitabında moleküler yapılardan moleküler makinalara geçişi vurgulayarak atom ve moleküllerin kendiliğinden düzenlenebilme (self-assembly) mekanizmaları ile nanoboyutta üretim görevlerini yerine getirebileceklerini iddia etmiştir. Böylece günümüzde de kullandığımız aşağıdan yukarıya teknolojilerin gelişmesi sayesinde nanoteknoloji alanında önemli bir dal haline gelmiştir (Eric, 1986).

1981’de Gerd Binnig ve Heinrich Röhrer tarafından icat edilen “taramalı tünelleme mikroskobu” o yılların en önemli gelişmesidir. İcat edilen bu mikroskop sayesinde nanoyapılar gözlemlenmiş yani atomik boyutta görüntüler alınması sağlanmaktadır. Bu mikroskop sadece iletken numunelerde ölçüm almaya olanak sağlarken, iletken olmayan malzemelerin görüntülerini almak için 1986’da “atomik kuvvet mikroskobu” icat edilmiştir. Yüzey topografyasının nanometre boyutunda görüntülenebiliyor olması ve nano ölçekte atomik manipülasyon sayesinde kimyayı deney beherinden çıkarıp mühendislik dünyasına taşımışlardır (Menceloğlu & Menceloğlu, 2008).

Nanoteknolojide ki bir diğerk önemli gelişme de 1985’de Curl Kroto ve Smalley’in çalışmaları sonuncunda nanoyapılı karbon modifikasyonu “fullerenler” in keşfidir. Fullerenlerle ilgili çalışmalar sonrasında kenarları silindir oluşturacak şekilde yuvarlanmış grafit tabakalarından oluşan karbon atomlarının tüpe benzer yapılarının keşfi gerçekleşmiştir (Menceloğlu & Menceloglu, 2008).

Nanoteknoloji günümüz teknolojileri ile rekabet edebilmek adına uygun maliyetli, çok yönlü üretim ve sentez yöntemlerini geliştirmek için önemlidir. Yeni nanoyapılı malzemelerin keşfedilmesinde ve geliştirilmesinde kimyasal ve elektrokimyasal yaklaşımlara ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Elektrokimyasal biriktirme veya elektrodpozisyon, kaplama endüstrisinde metaller ve alaşımlarda korozyon ve dekoratif uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli malzemeler üretmek için uygun maliyeti, esnek ve diğerk birçok özellikleri göz önüne alındığında elektrokimyasal biriktirme yöntemi son yıllarda büyük ölçüde önem kazanmıştır. Bu gelişmeler sayesinde olağanüstü fonksiyonel ve mekanik özelliklere sahip olan çok çeşitli nanoboyutlu malzemelerin biriktirilmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu tezde elektrokimyasal büyütme yöntemiyle ITO altlık üzerine Fe_2O_3 (hematit) ince filmi büyütülmüştür. Büyütülen filmlerin farklı sıcaklıklarda (500-600°C) tavlama işlemi yapılarak kristal yapısındaki değişimler incelenmiştir. Hematit filmlerinin optik (UV-VIS), yapısal (XRD, Raman, FTIR) ve morfolojik karakterizasyonları (SEM, AFM) farklı ölçüm teknikleriyle incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda tavlanan hematit filmlerinin yasak enerji aralıklarını belirlemek için soğurma ölçümü alınmış ve 2,0 ile 2,2 eV aralığındaki değerler olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal büyütme sonrasında alınan XRD analizlerinde ince filmlerin amorf FeOOH yapısında olduğu ve tavlama işlemlerinden sonra Fe_2O_3 ince film yapısının olduğu gözlemlenmiştir. Raman ölçümlerinde, sıcaklık arttıkça hematit piklerinin sayısının ve şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Fe_2O_3 nanopartiküllerinin FTIR spektrumlarında tespit edilen en belirgin absorpsiyon dalga sayısının, başlıca absorpsiyon bantlarıyla yaklaşık olarak benzerlik gösterdiği belirtilmiştir. Yüzey morfolojisi için alınan SEM görüntülerinde farklı tavlama işlemi uygulanan filmlerde sıcaklık arttıkça nanopartikül boyutlarında değişimler incelenmiştir. AFM görüntülerinde ise sıcaklık arttıkça hematit filmlerinin yüzey pürüzlülük değerlerinde artışların olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan tüm

karakterizasyonlarla Fe_2O_3 ince filmlerinin tavlama sonucunda optik, yapısal ve morfolojik özelliklerinde değişimler ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

1.1. İnce Filmler

Nanoteknoloji, ince film teknolojisine dayanmaktadır. Katı malzemelerin yüzey aktifliğini arttırmak için ince filmler kullanılır. İnce bir malzeme kullanılarak iletim, yansıma, emilim, sertlik, aşınma direnci, korozyon, geçirgenlik ve elektriksel davranış gibi özellikleri geliştirilebilir (Frey & Khan, 2015).

İnce bir film yapısı, doğrusal boyutlarından birinin diğer iki boyuta kıyasla çok daha küçük olacağı bir sıvı veya katı malzemelerdir. İnce filmlerin sınıflandırılması genellikle şu şekildedir:

Film kalınlığı (D), $1\mu\text{m}$ 'den büyük ise kalın film, $1\mu\text{m}$ 'den küçük ise ince film olarak sınıflandırılmaktadır ($D > 1\mu\text{m} \rightarrow$ kalın film, $D < 1\mu\text{m} \rightarrow$ ince film) (Wagendristel & Wang, 1994).

İnce film teknolojisinin tarihi gelişimi (Nayfeh, 2018);

- 1650'de sıvı bir yüzeydeki ince sıvı filmin (su üzerindeki yağ) girişim modellerinin gözlemlenmesi ve yorumlanması R. Boyle, R. Hooke ve I. Newton tarafından yapılması.
- 1850'de ilk biriktirme tekniklerinin (M. Faraday, W. Grove ve T. A. Edison) ve kalınlık belirleme yöntemlerinin (Arago, Fizeau, Wernicke, Wiener) tek tip aksesuarların altın kaplaması için elektrokimyanın (Galvanik) ticari tanıtımı.
- 1940'da çoğunlukla askeri olarak optik, elektrik ve mekanik uygulamalar için kaplama imalatı.
- 1965'de ince film teknolojisi, yarıiletken ve optik endüstrisinde seri olarak üretim aşaması gerçekleşmesi.
- 1990'da yüksek Tc-süperiletken filmler.
- 1995'de ince film işleme ve mezoskopik boyutların (fiziksel buhar biriktirme ile "Kuantum Noktaları", entegre devrelere uygulanan elektrokimya ile "Cu teknolojisi") mikro yapılara uygulanmanın sağlanması.

- 2000’de koruyucu kaplamalar ve tribolojideki uygulamalar için tanımlanmış bileşim ve yapıya sahip nanokristal malzemelerin imalatı. İki veya üç boyutlu nesnelerin nanometre aralığındaki boyutlarda biriktirilmesi.
- 2004’de endüstriyel uygulamalar için karmaşık reaktif kaplama işlemlerinin ölçeklendirilmesi (cam üzerine kaplamalar, termal yöntem).
- 2006’da organik kaplamaların araştırılması sonucu organik elektroniklerin (OLED, yazılabilir devreler) ortaya çıkmasına yol açması.
- 2010’da iki boyutlu (2D) malzemenin hazırlanması ve karakterizasyonu. İletişim ortamına (akıllı telefon) güvenilir katıhal dokunmatik ekranların tanıtılması.
- 2015’de 2D malzemelerden yapılan heterostrüktürlerin üretimi. Ultra ince malzemelerden oluşan esnek elektronik cihazlar üretme yaklaşımları.
- 2019’da LCD/LED TV ekranları, cep telefonu ekranları, bazı transistörler, arabaların ön camları, led ampüller ve güneş pilleri gibi birçok çalışma günümüzde ince film teknolojisi kullanılarak yapılan çalışmalardır.

İnce bir film biriktirme işlemi üç temel aşamaya ayrılabilir:

I. Filmi oluşturacak atomların ve moleküllerin hazırlanması

II. Partiküllerin kaynaktan altlığa taşınması

III. Partiküllerin altlık üzerine adsorpsiyonu ve filmin büyümesi

Bu aşamalar spesifik biriktirme işlemine veya biriktirme parametrelerinin seçimine bağlı olarak birbirini etkilediği düşünülebilir (Nayfeh, 2018).

1.2. İnce Film Teknolojilerinin Uygulamaları

İnce film teknolojilerin birçok uygulamaları bulunmaktadır ve bu uygulamalar sayesinde teknolojinin gelişmesiyle beraber endüstriyel olarak kolaylıklar oluşturmaktadır.

- Mühendislik/işlemede uygulama örnekleri olarak aşınma, korozyon, erozyonu önlemek için koruyucu kaplamalar, düşük sürtünmeli kaplamalar, kesme aletleri için set kaplamalar, yüzeyin pasivasyonu, yüksek sıcaklık

korozyonuna karşı koruma, roket nozulları, potalar, borular için kendinden destekli refrakter metal kaplamalar, dekoratif kaplamalar ve katalizör kaplamalar gibi birçok teknolojik uygulamalar ince film tekniği ile elde edilmektedir.

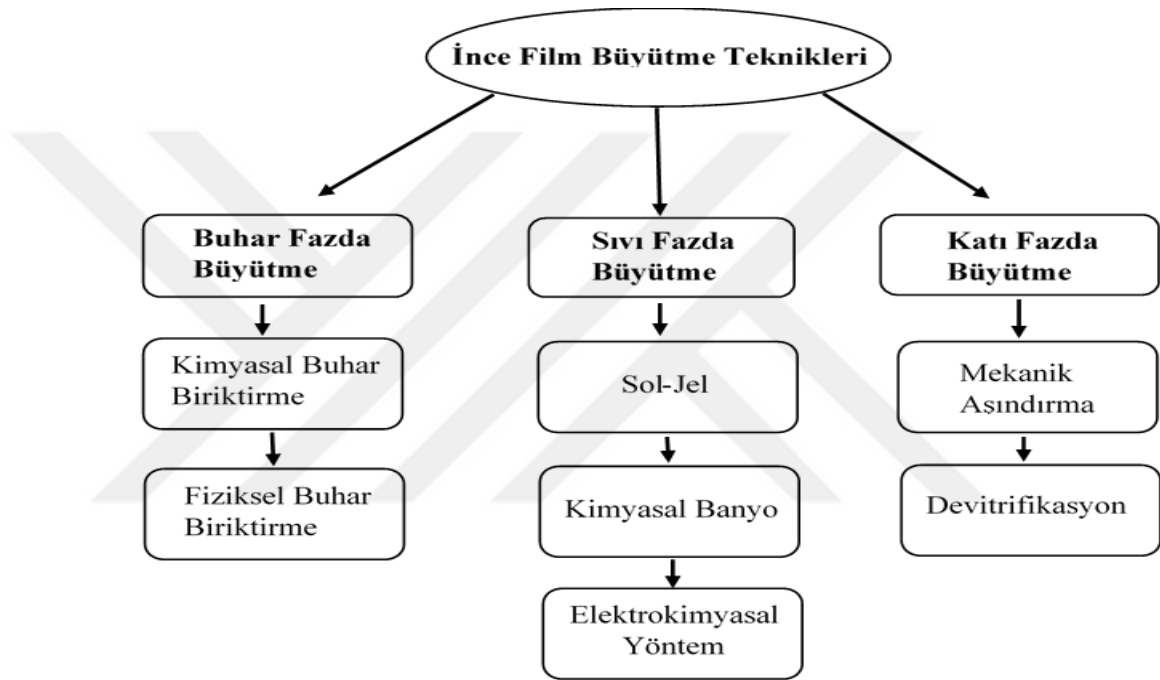
- Optik uygulamalarda da antireflex kaplamalar (çok kaplamalı optik), yüksek yansıtıcı kaplamalar (lazer aynalar), girişim filtreleri, ışın ayırıcı ve ince film polarizatörleri gibi birçok örnek verilebilir. Aynı zamanda optoelektronik uygulamalarda fotodedektörler, görüntü aktarımı, optik hafıza ve LCD bunlara örnektir.
- Elektronikte ince film teknoloji uygulamaları ile pasif ince film elemanları (dirençler, kondansatör, ara bağlantılar), aktif ince film elemanları (transistörler, diyotlar), entegre devreler ve CCD (şarj bağlantılı cihaz) gibi malzemelerin elde edilebilir.
- Yeni malzemeler elde etmek için de ince film teknolojileri kullanılır. Süper sert karbon (elmas), amorf silikon, metalik camlar ve çok ince tozlar (çap<10nm) oluşturmak için ince film teknolojisinden yararlanılmaktadır.
- Günümüzde en çok kullanılan uygulamalardan biri olan güneş pili gibi ince film teknolojilerinin kullanıldığı birçok uygulama bulunmaktadır. Isı yalıtımında metal kaplı folyolar kullanımı, güneş kollektörleri, biyolojik sensörler, nörolojik sensörler ve biyo-uyumlu implant kaplamaları gibi birçok alanda gelişerek büyüyen bir teknolojidir (Nayfeh, 2018).

1.3. İnce Film Üretim Teknikleri

Bilimsel ve endüstriyel çalışmalar için oldukça önemli bir konuma sahip olan ince filmler, ilk olarak cam ve seramikler üzerine dekorasyon olarak kullanılmıştır. Gelişen teknoloji ve bilimsel çalışmalardaki artış sebebiyle yeni ve daha modern ince film elde etme yöntemleri keşfedilmiştir (Sönmezoğlu, Mehmed, & Seçkin, 2012). İnce film üretim teknikleri kendi içinde üç ana bölüme ayrılmaktadır. Bunlar, aşağıdaki Şekil 1.1’de şematik olarak gösterilmektedir.

İnce film metal oksit filmlerini biriktirmek için kullanılabilecek birçok teknik vardır. İlgili biriktirme işleminin doğasına bağlı olarak fiziksel veya kimyasal yöntemler

olarak sınıflandırılabilir. Fiziksel biriktirme tekniklerine örnek olarak püskürtme, lazer ablasyonu, fiziksel buhar biriktirme ve moleküler ışın epitaksi verilebilir. Kimyasal yöntemler arasında kimyasal buhar biriktirme, atomik tabaka biriktirme, sprey piroliz ve çözelti ile yapılan partikül içeren çözeltilerin daldırılarak kaplanması, döndürülerek kaplanması gibi gaz ve sıvı faz teknikleri bulunmaktadır.



Şekil 1. 1. İnce film büyütme teknikleri (Sönmezoğlu et al., 2012)

1.3.1. Buhar fazda büyütme

Kimyasal buhar biriktirmede; genellikle bir inert taşıyıcı gaz ile seyreltilmiş bir buhar fazı bileşiklerinin katı bir filmi çöktürmek için sıcak bir yüzeyde reaksiyona girmesi olayıdır. Kimyasal buhar biriktirmenin önemi, nispeten düşük sıcaklıklarda ve atmosferik basınçta çeşitli element ve bileşikleri biriktirmenin çok yönlülüğünden kaynaklanmaktadır. Amorf, polikristal, epitaksiyel ve tek eksenli olarak yönlendirilmiş filmler yüksek saflık derecesinde biriktirilebilir. Kimyasal buhar birikiminin yönelimleri ilgili kimyasalın reaksiyonları, reaktörlerin termodinamiği, kinetiği, reaksiyon bölgesine ve malzemenin enerjisinin taşınmasıyla ilişkilidir. Yaygın olarak kullanılan piroliz,

indirgeme, yükseltgeme, nitrürleme, kimyasal taşıma reaksiyonu ve sprey piroliz yöntemleri kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinden bazılarıdır (Frey & Khan, 2015).

Fiziksel buhar biriktirme; vakum altındaki katı bir kaynağın atomlarına ayrılması veya buharlaştırılması durumunda maddenin kaplama oluşturmak için altlık üzerine biriktirilmesi olayıdır. Fiziksel buhar biriktirme genel olarak gaz fazında normalde ortamda bulunmayan tek tek atomları veya küçük atom kümelerini içermektedir. Bu atomlar bir katı veya sıvı kaynağından çıkarılır, boşaltılmış bir alandan geçirilir ve ince bir film oluşturacağı katı bir yüzeye çarparak kaplama oluşturulur. Yaygın olarak kullanılan buharlaşma, lazer ablasyon biriktirme, vakum-ark esaslı biriktirme ve birçok farklı fiziksel püskürtme yöntemleri kullanılarak fiziksel buhar biriktirme yapılabilir (Rossnagel, 2003).

1.3.2. Sıvı fazda büyüme

Sol-jel yöntemi; düşük sıcaklıklarda çözeltiden katı bir malzemenin elde edilmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntem sayesinde malzemede istenilen sertlik, optik geçirgenlik, kimyasal dayanıklılık, gözenekli durumlar ve kimyasal direnç gibi özelliklere sahip homojen inorganik malzemeler elde edilebilmektedir. Bu özellikler yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan yani oda sıcaklığında oluşturulabilir. Sol-jel yöntemi ön başlatıcının hidrolizi, sol-jel aktif türlerin alkol ya da su kondenzasyonu, jelleşme, yaşlanma, kurutma ve yüksek sıcaklı işlemi genel olarak bu yöntemin basamaklarını oluşturmaktadır (Toygun, Köneçoğlu, & Kalpaklı, 2013).

Kimyasal banyo kaplama yöntemi; çözeltideki iyonların reaksiyonda yavaşlatılması sonucu film oluşturma işlemidir. Bu yöntemde bir ısıtıcı, magnetik karıştırıcı, su banyosu, magnetik karıştırıcı balığı, bir reaksiyon banyosu, alttaş, alttaş tutucusu, bir sıcaklık ölçer ve bir pH metreten oluşan bir sistemdir. Temizlenmiş alttaşlar çözelti içerisine daldırılarak oluşturulan ince filmlerdir. Kimyasal banyo kaplama yöntemi düşük sıcaklıkta ve atmosfer basıncında gerçekleştirilebilir. Geniş yüzeylerde yarıiletken filmi kaplamak için uygun bir yöntemdir (Sönmezoğlu et al., 2012).

Elektrokimyasal yöntem; çözelti içerisine daldırılmış metal veya metal olmayan maddeler üzerine kaplanması işlemidir. Bu yöntemde biriktirme yapılacak malzemenin

boyutu keyfi olarak seçilebilmektedir ve bu durum büyük alanlı kaplamalarda bir avantaj sağlamaktadır. Elektrokimyasal yöntemde çalışılan malzemenin durumuna göre değişken seçimi yapılabilir. Denetlenen değişkenin, potansiyel ya da akım olmasına göre elektroliz yöntemleri seçilmektedir. Elektrokimyasal yöntemde biriktirme tekniğini etkileyen parametreler bulunmaktadır ve ince film kalitesi arttırmak için bazı parametrelerde değişiklik yapılabilir. Bu parametreler;

- Depozisyon potansiyeli,
- Elektrolite katılan maddenin cinsi ve miktarı,
- Çözeltinin pH değeri
- Akım yoğunluğu
- Sıcaklık
- Çözelti içerisine katılan kimyasal maddeler şeklinde sıralanabilir (Sönmezoğlu et al., 2012).

1.3.3. Katı fazda büyüme

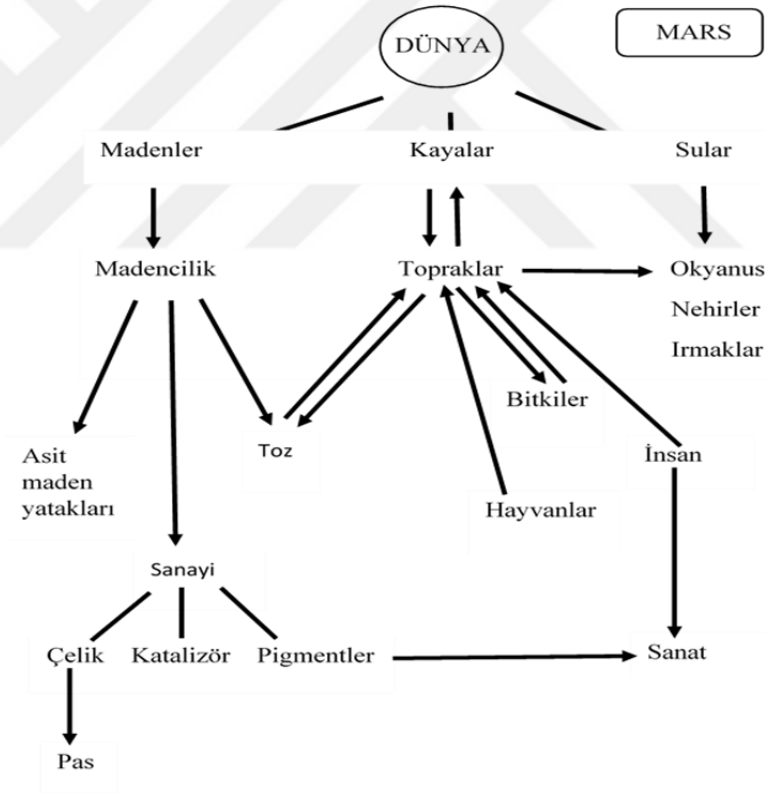
Mekanik aşındırma; yüksek enerji değirmenlerindeki toz partiküllerinin birleşme, kırılma ve tekrar birleşme olarak tekrarlanan işlemleri kapsamaktadır. Yeterli miktarda ve zamanda öğütüldüğünde nanometre boyutunda taneler elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu işlemlerle saf metallerde, intermetalik bileşenlerde ve karışmaz alaşımlarda ince film yapılı nanokristaller elde edilebilir.

Devitrifikasyon; hızlı katılaştırma metodu olarak bilinmekte ve nanoyapılı maddelerin sentezlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu metot kullanılarak çekirdeklenme oranını arttırılıp ve büyüme oranını azaltarak amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu yapılabilir. Manyetik malzemelerin sentezlenmesinde en çok kullanılan metottur (Sönmezoğlu et al., 2012).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Demir Nanopartiküllerin Sentezi, Özellikleri ve Uygulamaları

Modern altyapımızın yapısal omurgasını oluşturan demir, geçiş metallerinin en yaygın olanı ve yer kabuğunda en bol bulunan elementtir. Demir, yer kabuğunda %5,4 oranıyla dördüncü sırada bulunan elementtir. Atom numarası 26, atom ağırlığı 55,85, ergime sıcaklığı 1535°C, kaynama noktası 2750°C ve yoğunluğu 7,874 gr/cm³ olarak bilinmektedir. Demir, düşük fiyat ve yüksek mukavemet özellikleri sayesinde tüm metaller içinde en çok tercih edilen elementtir ve dünyada üretilen metallerin ağırlıkça %95' ini oluşturmaktadır.



Şekil 2. 1. Küresel sistemdeki demir oksitler (Cornell & Schwertmann, 2003)

Demir oksitler doğada yaygın olarak bulunan bileşiklerdir ve laboratuvar ortamında kolayca sentezlenebilir. Yeryüzünde demir üretiminin en çok olduğu yerler; ABD, Fransa, İngiltere, İsveç, İspanya, Belçika, Almanya ve Rusya'dır. Türkiye'de de birçok demir yatağı bulunmaktadır. Ülkemizde, Sivas-Divriği demir yatağı en önemli

demir yataklarımızdandır (Arama & Müdürlüğü). Şekil 2.1’de gösterildiği gibi küresel sistemin hemen hemen her yerinde (atmosfer, biyosfer, hidrosfer ve litosfer) demir oksitler mevcuttur (Cornell & Schwertmann, 2003). Demir (III) oksitler, jeolojik ve arkeolojik açıdan önemli toprak örnekleri olmasının yanında dünya dışı malzemelerinde bir bileşenidir. Atlantik kırmızı kil örneğinde maghemit bulunurken, Mars yüzeyinde hematit ve maghemit bulunmuştur (Zboril, Mashlan, & Petridis, 2002).

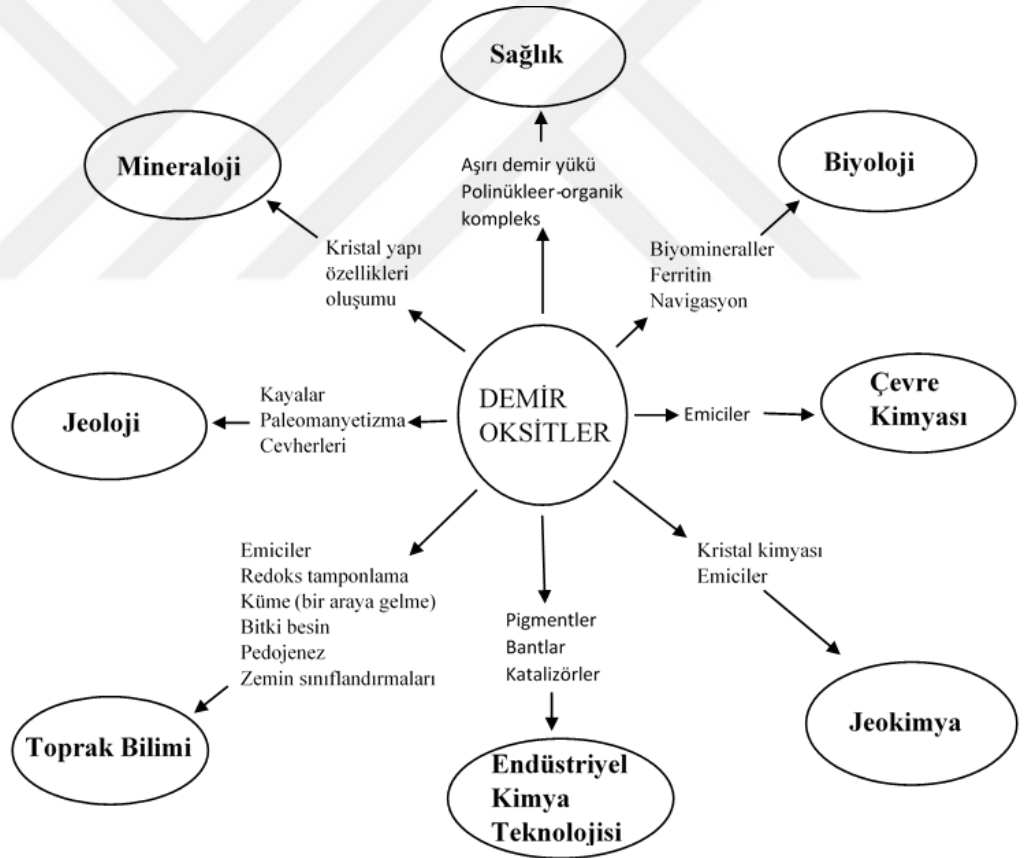
Demir oksit nanopartiküller (NP), süperparamagnetizma, yüzey/hacim oranı, daha büyük yüzey alanı ve kolay ayırma metodolojisi gibi benzersiz özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. (Huber, 2005). Demir reaktivitesi makroskopik uygulamalarda önemlidir (özellikle paslanma), ancak nanoölçekte ciddi bir endişedir (Wang & Ro, 2005). İnce bölünmüş demir piroforik olarak kabul edilir. Demir nanopartiküllerinin fazla dikkat çekememesinin sebepleri şunlardır:

Demirin aşırı reaktif olması çalışma alanını kısıtlamaktadır ve uygulamalar için uygun değildir (Gupta & Gupta, 2005). Bununla birlikte, güçlü manyetik ve katalitik özellikleri, dikkatleri demir potansiyeline yöneltmektedir (Huber, 2005).

Demir oksit NP’leri, kendiliğinden ısınarak, dış manyetik alan uygulayarak ve ayrıca çekim alanı boyunca hareket ettirerek kolayca ve derhal manyetik rezonansa neden olabilir. Sentetik kristalizasyon, boyut, şekil ve demir oksit NP’lerinin kalitesi bu davranışları büyük ölçüde etkiler. Bu, iyi kristalleşmiş ve boyut kontrollü demir oksit NP’lerinin sentezine yönelik yaklaşımların, yapılan uygulamalar için daha fazla beklenti oluşturduğu açıktır (Xu et al., 2014). Nanomalzemelerin (NM’ler) şekilleri ayrıca katalizler dahil olmak üzere özellikleri üzerinde muazzam bir etki yaratır. Şekil değişikliği, kristal yüzeyleri gösterir ve her fasetteki atomik düzenlemelerin özellikleri üzerinde yansıtıcı etkileri vardır. Demir oksit NP’leri, mekanokimyasal (yani, lazer ablasyon ark deşarjı, yanma, elektrodpozisyon ve piroliz) ve kimyasal (sol-jel sentezi, şablon-destekli sentez, ters misel, hidrotermal, kopresipitasyon, vb.) yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Çeşitli demir oksit şekilleri (yani, nanorod, gözenekli küreler, nanokabuk, nanoküpler, çarpık küpler ve kendi kendine yönelmiş çiçekler) hemen hemen eşleşen sentetik protokoller kullanılarak, sadece öncül demir tuzları değiştirilerek sentezlenebilir. Bu yeni protokollerin sürdürülebilir bir şekilde

uygulanması, ekonomik ve kontrol şekli bakımından daha kolaydır. Sentezin yanı sıra (biyosistemlerde daha fazla uygunluk sağlamak, uygun işlevselleştirme ve moleküler konjugasyon oluşturmak için), demir oksidin yüzey modifikasyonu için önemlidir. Demir oksit NP'lerinde de uygulanabilecek ek fiziksel ve kimyasal özelliklere yol açabilecek başka değişiklikler olabilir. Demir oksidin bir diğer özelliği de farklı evreler arasında karşılıklı değişimlere sahip olmasıdır. Oksijen varlığın da goetit ve hematit, bu demir oksit sitemlerde termodinamik olarak en kararlı bileşiklerdir (Ali et al., 2016).

Korozyon bilimi, saf kimya, tıp, endüstriyel kimya ve toprak bilimi gibi çeşitli disiplinlerde demir oksitler önemli rol oynar. Farklı disiplinlerin ilgi duydukları demir oksitler Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 2. Demir oksit araştırmalarının multidisipliner doğası (Cornell & Schwertmann, 2003)

Metal oksitler çeşitli elektronik, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı etkileyici bir malzeme sınıfına girmektedir. Bunların yanında yüksek sıcaklığa karşı kararlılığı, iyi bilinen sentez teknikleri nedeniyle termoelektrik özelliklerine, ayarlanabilir

elektronik ve fonon taşıma özellikleri sayesinde giderek daha fazla ilgi kazanıyorlar (Walia et al., 2013).

Demir ve oksijen, demir oksit bileşiklerini oluşturmak için kimyasal olarak birleşir ve tanımlanmış olan demir oksitlere dönüşmektedir. Demir (III) oksit, doğada pas şeklinde bulunur. Demir oksitler ucuz oldukları için genelde yaygın olarak kullanılır ve birçok biyolojik ve jeolojik süreçte zorunlu bir rol oynamaktadır. Farklı kristal yapıları ve bileşimleri olan demir oksitlerin birçok türü vardır ancak doğada bilinen en yaygın üç demir oksit formu; magnetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) olarak bulunmaktadır (Teja & Koh, 2009). Demir oksit türlerinin genel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Demir oksitlerin genel özellikleri

Mineral İsmi	Goetit ($\alpha\text{-FeOOH}$)	Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Manyetit (Fe_3O_4)	Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
	Ortorombik	Romboedrik Hekzagonal	Kübik	Kübik Tetragonal
Hücre Boyutları (nm)	a=0,9956 b=0,30215 c=0,4608	a=0,50356 c=1,37489	a=0,8396	a=0,83474
Formül Üniteleri, birim hücre başına, Z	4	6	8	8
Yoğunluk (g/cm^3)	4,26	5,26	5,18	4,87
Octahedral doluluk	1/2	2/3	-	-
Renk	sarı-kahverengi	kırmızı	siyah	kırmızımsı kahverengi
Manyetizma türü	antiferromagnetik	Zayıf ferromanyetik veya antiferromagnetik	ferrimagnetik	ferrimagnetik
Curie sıcaklığı (K)	400	956	850	820-986
Standart serbest oluşum enerjisi $\Delta G_{fo}(\text{kJ mol}^{-1})$	-488,6	-742,7	-1012,6	-711,1

Demir oksit türleri doğada serbest olarak pek bulunmazlar. Saf demir kül rengi beyaz ve işlenmesi kolay olan bir elementtir. Bu sayede ince tel ve levha haline getirilebilir. Sıcaklık normal seviyenin üzerine çıkmadıkça kuru hava demire etkide bulunmaz ancak nemli havada karbondioksitin etkisiyle demirin yüzeyi oksitlenir ve kırmızı demir oksitle kaplanmaktadır. Bu oksitler, bilimsel teknoloji alanında da çok önemlidir ve bu nedenle bu çalışmanın da konusudur.

2.2. Goetit (α -FeOOH)

Goetit, kayalarda ve küresel ekosistemin çeşitli bölümlerinde ortaya çıkmaktadır. Altıgene yakın iyon paketine dayanan bir diyospor yapısına sahiptir. Goetit, ortam sıcaklığında termodinamik olarak en kararlı demir oksitlerden biridir ve bu nedenle meydana gelen ilk oksit ya da birçok dönüşümün son üyesidir. Ağır kristal kütlelerinde goetit, koyu kahverengi veya siyahtır, tozu da sarı renklidir. Endüstriyel olarak önemli bir pigment olan goetit birçok kaya, toprak ve koyu sarı birikintilerin renginden sorumludur.

2.3. Manyetit (Fe₃O₄)

Manyetit, hem Fe²⁺ hem de Fe³⁺ içeren siyah renkli ferromanyetik bir mineraldir. Manyetit önemli bir demirdir ve ters bir spinel yapıya sahiptir. Manyetit, maghemit ile aynı kristal yapıdadır. Manyetit (Fe₃O₄), maghemit (γ -Fe₂O₃)'ten %10 daha büyük manyetik özelliklere sahiptir (Chirita, Grozescu, & Taubert, 2009).

2.4. Maghemit (γ -Fe₂O₃)

Maghemit, kırmızı-kahverengi, ferromanyetik bir mineraldir ve manyetit yapısındadır. Ancak katyon yetersizliği bulunmaktadır. Topraklarda manyetitin ayrışan veya genellikle organik asitlerin ısınmasının bir ürünü olarak oluşmaktadır. Maghemit önemli bir manyetik malzemedir. γ -Fe₂O₃, Fe (III) oksidin ferromanyetik kübik formudur. Maghemitin temel özelliği simetri azalması ile Fe pozisyonunda boş pozisyonların bulunmasıdır. Hematit ile aynı kimyasal bileşene sahiptir.

2.5. Wüstit (FeO)

Wüstit, sadece iki değerlik içeren bir diğer demir oksittir. Wüstit siyah renktedir ve genellikle stokiometrik değildir. Demir cevherlerinin indirgenmesinde önemli bir ara maddedir. Wüstit, $a = 0,9956$ nm, $b = 0,30215$ nm, $c = 0,4608$ nm ile ortorombik bir birim hücreye sahiptir.

2.6. Hematit (α -Fe₂O₃)

Hematit (α -Fe₂O₃), bilinen en eski demir oksittir. Kayalarda ve topraklarda yaygın olarak bulunur. Hematit ince bir şekilde bölünmüşse rengi kan kırmızısıdır ve kaba kristalli ise rengi parlak gri veya siyahtır. Hematit önemli bir pigment, değerli bir cevherdir ve demir oluşumlarının önemli bir bileşenidir. Yapısı gereği kararlıdır ve diğer demir oksitlerin dönüşümün son ürünüdür. α -Fe₂O₃ kristal yapısı rombohedral merkezli bir altıgen hücredir. Hematitin yarıiletken özellikleri güneş enerji dönüşümünde, fotokatalizde, suyun parçalanması ve maghemitin manyetik özelliklerinde son derece yararlıdır (Chirita et al., 2009).

Güneş spektrum fotonlarının $\sim$ % 32'sini temsil eden 300-600nm arasındaki spektrumun yeşil-mavi kısmından fotonları absorbe edebilir. Çizelge 2.2'de gösterildiği gibi hematitin bant aralığı 2,0-2,2 eV arasındadır. Fotoelektrokimyasal cihazlar için umut verici adaylardan biri olmasının sebebi 2,1 eV'lik küçük bant aralığına sahip olmasıdır.

Çizelge 2.2 Hematit (α -Fe₂O₃)'ün özellikleri

Özellikler	α -Fe ₂ O ₃
Bant aralığı (eV)	2,0-2,2
Yoğunluk (g/cm ³)	5,25
Dielektrik sabiti	100
Erime noktası (°C)	1565
Kırılma indisi	2,94

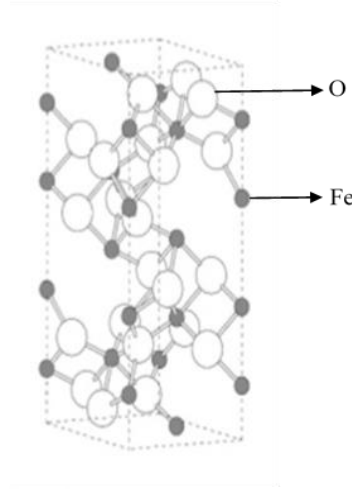
2.6.1. Fe₂O₃'ün özellikleri

Geçiş elementleri gurubunun bir bileşeni olan demirin çekirdeğinde 26 proton bulundurmaktadır. ⁵⁴Fe, ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe ve ⁵⁸Fe gibi izotopları son derece kararlıdır. Nükleer füzyon yoluyla yıldız çekirdeğinde (sadece beş güneş kütlesinden daha büyük yıldızlarda) üretilen son elementtir. Ayrıca, demir süpernova süreçlerinin dışında oluşan en ağır elementtir. Alüminyumdan sonra ikinci metal olan demir, evrende onuncu ve dünyada dördüncü sırada bolca bulunan bir elementtir. Dünya, 2160 mil yarıçaplı bir kürede %80 demir içermektedir (Chirita et al., 2009). Geçiş metallerinin en ilginç yanı değerlik elektronlarla veya diğer elementlerle birleşmek için kullandıkları elektronların birden fazla kabukta bulunmasıdır. Normalde demirin değerlik kalkanı üzerinde sekiz elektronu vardır ve oksijen elektronegatifliği nedeniyle iki değerliğe veya üç değerliğe sahip kombinasyonlar oluşturabilir.

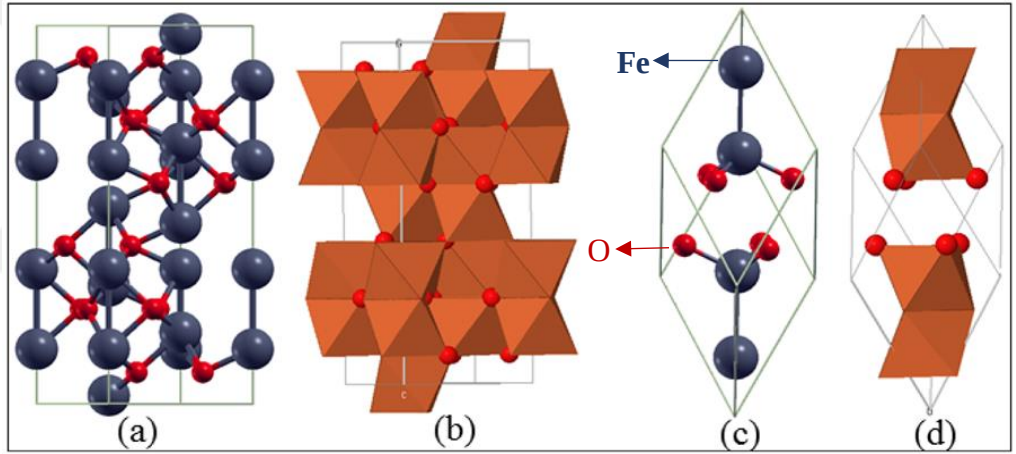
2.6.2. Fe₂O₃'ün fiziksel özellikleri

Hematit, α -Al₂O₃ korendon gibi aynı kristalografik bir yapıya sahiptir. Anyonlar altıgen kapalı paketlenmiş bir yapıda (iki tabakanın düzenli olarak değiştirilmesi ile karakterize edilir, her katmandaki atomlar bir dizi eşkenar üçgenin köşelerinde bulunur ve bir katmandaki atomlar komşu katmandaki üçgenlerin merkezlerinin hemen hemen üstünde bulunur) ve katyonlar oktaedrik sitelerin 2/3'ünü işgal etmektedir (Chirita et al., 2009) Başka bir ifadeyle, oksijen iyonları altıgen bölgeleri işgal etmekte ve bu yüzden de demir iyonları sadece çevresindeki oktahedral bölgelerde bulunmaktadır (Şekil 2.3).

Hematit'in fotoelektrokimyasal özellikleri son yıllarda yapılan çalışmalarla gelişmeler göstermiştir. Özellikle suyu parçalama, fotovoltaiik etkiler, fotokatalitik etkilerde yoğun bir ilgi oluşturmaktadır. Hematit, 600 ile 295 nm arasında görünür bir soğurma spektrumuna sahiptir (Y. Liang, Enache, & van de Krol, 2008). Fe(II)'nin iyonik yarıçapı Fe(III)'den daha büyüktür. Böylece Fe(II)'nin oksijen bağı Fe(III)'ün oksijen bağından daha uzun ve zayıftır.



Şekil 2. 3. Hematit yapısı (Bingöl, 2012)

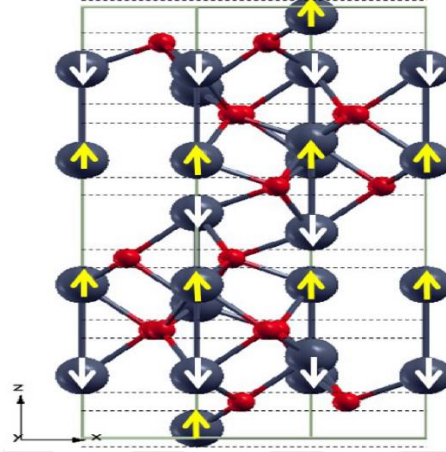


Şekil 2. 4. Fe_2O_3 şematik gösterimi (Dzade, Roldan, & De Leeuw, 2014)

Şekil 2.4’de gösterilen Fe_2O_3 ’ün şematik gösteriminde (a) altıgen birim hücre ve (c) Fe_2O_3 ’ün eşkenar dörtgen basit hücre görüntüsüdür. (a) ve (c)’deki oktahedra yüz paylaşımı sırasıyla (b) ve (d)’de gösterilmiştir. Altıgen birimdeki oktahedral boşlukların üçte ikisini işgal eden katyonlar (Fe^{3+}) ile birlikte altıgen kapalı paketlenmiş bir örgü içinde düzenlenmiş anyonların (O^{2-}) paketlenmesine dayanan hematit yapısını göstermektedir (Dzade, Roldan, & De Leeuw, 2014).

Şekil 2.5’de Fe bölgelerinde yukarı (sarı) ve aşağı (beyaz) oklarla gösterilen antiferromanyetik spin düzlemlerine sahip altıgen Fe_2O_3 ’ün örgü şeklini göstermektedir. Oksijen anyonlarının ve yüksek spinli (d^5) demir katyonlarının düzenlenmesi, doğal

olarak demir atomlarının spin manyetik momentini ve dolayısıyla hematitin kütle manyetik yönünün özelliklerini de etkilemektedir.



Şekil 2. 5. Antiferromanyetik spin düzlemlerine sahip altıgen Fe_2O_3 örgüsü (Dzade et al., 2014)

2.6.3. Fe_2O_3 'e sıcaklığın etkisi

Fe_2O_3 'de sıcaklık arttıkça atomlar arasındaki mesafeler artmaktadır. Hematit manyetizasyonu büyük ölçüde bu parametrelere bağlıdır. Bu nedenle antiferromanyetik hematit nanopartiküller, tipik bir ferromanyetik olmadığı için özel bir dikkat gerektirmektedir (Liang et al., 2008).

Hematit filmlerinde sıcaklık artışı ile yapısal özelliklerinde değişimlerin olduğu görülmektedir. 650°C sıcaklıkta hematit yüksek enerji kaybı ile Fe_3O_4 yapısına dönüşmektedir. Hematit güçlü bir şekilde antiferromanyetik özelliklere sahiptir (Chirita et al., 2009) .

Hematit 260 K altında antiferromanyetizma, üzerinde ise zayıf ferromanyetizma özellik göstermektedir. Bu düşük sıcaklık geçişine Morin geçiş adı verilir. Morin sıcaklığının, parçacıkların büyüklüğüne bağlı olduğu ve küresel parçacıklar için ~ 8 nm çapının altında kaybolma eğilimli olduğu belirtilmiştir (Boschloo, Goossens, & Schoonman, 1997). 8 nm altında hematit nanoparçacıkları süperparamanyetik özelliklere sahiptir ancak bu boyutlar sentez yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir.

Bu çalışmada hematiti tercih etmemizin nedenleri;

- Düşük maliyetli oluşu,
- Dünya genelinde bolca bulunan bir malzeme olması,
- Demir oksit ürünlerinin son ürünü olması,
- Yapısı gereği kararlı olması,
- Hematit küçük bant aralığına sahip olması,
- Güneş spektrumlarının %32'sini absorbe edebilmesi,
- Yüzey reaksiyonlarının yavaş olması gibi özelliklere sahip olmasıdır.

Hematit yapılı ince filmleri elde etmek için elektrokimyasal büyütme yönteminin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. ITO altlık üzerine sentezlenmiş ve daha sonra numuneler tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Farklı tavlama sıcaklıkları uygulanan ve hematit filmleri oluşturulan yapılardaki değişimler gerekli karakterizasyonlarla incelenmiştir.

TiO₂, WO₃, ZnO, CuO ve Fe₂O₃ gibi ince metal oksit filmleri güneş pilleri, kimyasal sensörler, sıvı kristal ekranlar, fotoelektrik vb. için büyük öneme sahiptir. Fe₂O₃ toplam güneş ışınımının (1000 W/m²) %32'sini temsil eden 590 nm'nin altındaki güneş ışınımını absorbe edebilen umut verici bir fotoanot adayıdır. Bunlara ek olarak hematit sulu çözeltilerde iyi bir kimyasal kararlılık sergiler, toksit değildir ve düşük maliyetli bir malzemedir. Demir oksitin iki önemli sınırlaması vardır. Bunlar, 2-4 nm'lik kısa delik difüzyon uzunluğu ve yavaş yüzey reaksiyon kinetiğidir (Kennedy & Frese Jr).

Vanags ve diğerleri, FTO altlık üzerine elektrokimyasal büyütme ve spreyl piroliz yöntemleri kullanarak katodik tarafından üretilen hematit fotoanotlarının fotoelektrokimyasal aktivitesi arasındaki farklılıkları incelemişlerdir. Her iki yöntemi de kullanarak nanoyapılı polikristal α -Fe₂O₃ ince film elde etmişlerdir ancak elektrokimyasal büyütme yöntemi ile yapılan çalışmalarda hematitin daha iyi bir kristallığa ve yüksek gözenekliliğe sahip olduğu XRD ve SEM analizleriyle de belirtmişlerdir (Vanags, Šutka, Kleperis, & Shipkovs, 2015).

Choi ve diğerleri, FTO üzerine tek aşamalı ve iki aşamalı elektrokimyasal çökeltme yöntemi kullanılarak Fe₂O₃ ince filmleri çökeltmişlerdir. Tek aşamalı yöntemde sabit bir potansiyel uygulanmış ve iki aşamalı yöntemde ise sürekli büyüme potansiyeli

uygulamışlardır. İki yöntemle de oluşturulan ince filmin morfolojik, elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiş ve kıyaslamasını yapmışlardır. Yapılan bu çalışmada iki aşamalı yöntemle elde edilen örneklerin, tek aşamalı yöntemle göre daha iyi fotoelektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu belirtmişlerdir (Choi, Hong, Ryu, & Lee, 2018).

Jang ve diğerleri, FTO üzerine elektrokimyasal yöntemle α -Fe₂O₃ yapısının farklı büyüme sıcaklıkları, potansiyelleri ve büyüme süreleri altında sentezlemişlerdir. Bütün numunelerin morfolojik, optik ve yapısal özelliklerini belirlemek için karakterizasyonlarını incelemişlerdir. Bu yapılan çalışmada hematitin fotoakım yoğunluğunun yapısal özellikleri ile güçlü bir ilişki sergilediğini belirtmişlerdir (Jang, Ryu, & Lee, 2015).

Bouhjar ve diğerleri, elektrokimyasal büyütme ile hazırlanan α -Fe₂O₃(A) filmlerine hidrotermal olarak α -Fe₂O₃(B) yerleştirilerek iki tabakalı bir fotoanodun hazırlanması için yeni bir strateji önermişlerdir. α -Fe₂O₃(A) filmi için -0,15 V'da oda şartlarında FeCl₃, KF, H₂O₂ ve KCl kullanılarak hazırlanan çözelti katodik elektrokimyasal büyütme yöntemiyle FTO altık üzerine büyütülmüş ve 650°C'de 2 saat hava ortamında tavlansak Fe₂O₃ film yapısı elde etmişlerdir. Nanoyapılı α -Fe₂O₃(B) ince filmleri hidrotermal olarak biriktirilmiş ve tavlama sonrası pürüzsüz bir şekilde yüzeyde α -Fe₂O₃(A) elde edildiğini belirtmişlerdir. Yeni bir strateji olarak sundukları bu çalışmada FTO/ α -Fe₂O₃(A)/ α -Fe₂O₃(B) çift katmanlı yapı oluşturulmuş ve diğer yapılar ile karşılaştırmasını yapmışlardır. Sonuçta önerilen yapının daha iyi bir fotoelektrokimyasal performans gösterdiğini belirtmişlerdir. (Bouhjar, Bessaïs, & Marí, 2018).

Singh ve diğerleri, görünür ışıqla aktive edilen fotoelektrokimyasal H₂O bölünmesinde gelişmiş bir aktivite elde etmek için hematit özelliklerinin geliştirilmesini amaçlamışlardır. FTO üzerine elektrokimyasal büyütme ile hazırlanan Fe₂O₃ ince filmin üzerine Zn katkılanması ve/veya hidrojen içeren ortamlarda kontrollü koşullar altında modifiye etmişlerdir. Optik soğurma, Mott-Schottky ve elektrokimyasal karakterizasyonun katkılı Zn ve hidrojen arıtımının donör yoğunluğun da bir artış ve gelişmiş optik absorpsiyon da dahil olmak üzere çeşitli etkilerin oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Yapılan bu çalışmada sonuç olarak ifade ettikleri gerçek dünya

koşullarında fotoelektrokimyasal suyun ayrışmasında hedef sistemlerin nihai olarak kullanılmasına yol açan olumlu bir performans artışının gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Singh, Saini, Mehta, Carraro, & Barreca, 2017).

Fortas ve diğerleri, hematit filmlerini silikon üzerinde elektrolizlenmiş Fe filmlerinden termal oksidasyon yoluyla hazırlamışlardır. Fe ince filmlerin elektrokimyasal büyütme tekniğiyle bir amonyum klorür kompleksleştirici faktör içeren bir sülfat banyosunda elde etmişlerdir (Fortas et al., 2018).

Kment ve diğerleri, düzgün deliksiz demir disülfür (FeS_2) pirit ince filmler imal etmişlerdir. İlk adımda $\text{FeO}(\text{OH})_x$ xerogel çözeltisi, yeni bir epoksi katalize sol-jel yöntemi ile sentezlemişler ve sonraki ince filmleri oluşturmak için çeşitli altlıklara spin kaplaması yapmışlardır. İkinci aşamada kserojel kaplamalar, kimyasal sülfürizasyon ile pirit haline dönüştürülen hematit filmleri oluşturmak için tavlama işlemi uygulamışlardır (Kment et al., 2014).

Liang ve diğerleri, mil şeklindeki FeOOH nanokristallerini hidrotermal koşullar altında poli (vinil piroolidon) (PVD) destekli bir yol kullanarak sentezlemişlerdir. Reaktif malzemeleri analitik derecede ve daha fazla saflaştırmadan yapılan tipik bir sentezde 0,01g PVD (K-30) ve 1mmol $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ tuzları 20ml'lik damıtılmış su içinde çözünmesini sağlamışlardır. Daha sonra 1mmol NaClO_3 ilave edilerek oda sıcaklığında homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırma işlemi uygulanmışlardır. Elde edilen çözelti teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav içine aktarmışlar ve 140°C 'de 12 saat süreyle reaksiyonun tamamlanmasını beklemişlerdir. Oluşan katı ürünü santrifüj yoluyla toplamışlar ve susuz etanol ile yıkandıktan sonra 70°C 'de 10 saatlik kurutma işlemini uygulayarak mil şeklindeki FeOOH nanokristalini hava ortamında 2 saat boyunca 300°C 'de ısıtıldıktan sonra asimetrik şeklindeki Fe_2O_3 nanokristalinin elde edildiğini belirtmişlerdir (J. Liang, Luo, Yang, Fang, & Li, 2011).

3. MATERİYAL VE METOD

3.1. Elektrokimya

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümleri ve fiziksel değişimleri inceleyen bilim dalıdır. Bu alanın büyük bir kısmı bir elektrik akımının geçişinden kaynaklanan kimyasal değişimlerin ve kimyasal reaksiyonların ortaya çıkması sonucu elektrik enerjisinin üretilmesi ile ilgilidir (Bard, Faulkner, Leddy, & Zoski, 1980).

Belirli iyonik türleri içeren kimyasal reaksiyonların enerjisi, piller ve yakıt hücresi gibi elektromotor kuvvetlere kolayca dönüştürebilir. Elektrokimya, elektrot olarak bilinen katı bir elektron iletkeni, elektrolit olarak bilinen bir iyonik iletken ile temas ettirildiğinde oluşan fiziksel ve kimyasal işlemlerle ilgilenmektedir. Elektrokimyanın temel kısmı elektrokimyasal bir hücrede gerçekleşmektedir. Hücre, bir elektrolite (iyonların bir iletkeni) batırılan iki elektrottan (veya bir elektron iletkeni) oluşmaktadır. Bu basit yapı olan elektrot/elektrot sistemine yarım hücre adı verilmektedir. Yarım hücre, iki yarım hücrenin birbirine benzeyen fazlar boyunca bağlanması şartıyla, elektronların ve iyonların transferini içeren bir elektrik yükünün geçtiği elektrokimyasal hücredir. Bir elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği sistemde, elektrotta üretilen veya tüketilen elektronların ara yüzde elektriksel olarak nötrleştirilmesi gerekmektedir. Çıkan elektronlardaki değişim, boş elektronik durum taşıyıcısı gibi bir iyonla sahip olan bir çözücü bölgesini içermektedir. Bu elektrokimyasal indirgenmedir (redüksiyon) ve karşılık gelen yarım hücreye katot adı verilmektedir. Aksine, bu iyonların doldurulmuş elektronik halleri, anot adı verilen elektrokimyasal yükseltgenme (oksidasyon) reaksiyonlarında yer alan elektron kaynağıdır. Herhangi bir dış etkenin olmadığı kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlar sonucu elektrik üretebilen elektrokimyasal hücreye galvanik hücre, kendiliğinden gerçekleşmeyen reaksiyonlarda ise harici bir kaynaktan akım beslenmesi şartıyla oluşan hücreye elektrolitik hücre denir. Elektrokimyasal büyütme uygulamaları için genellikle bir elektrolitik hücre gerekmektedir (Nasirpour, 2017).

3.2. Elektrokimyaya Genel Bakış

Elektrokimya, bir analitin konsantrasyonunu veya kimyasal reaktivitesini belirlemek için potansiyel, şarj veya akım gibi parametreler kullanılarak yapılan analitik tekniklerdir. Bu alana analitik kimya veya elektrokimya adı verilmektedir. Çünkü burada yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında ki elektronların hareketlerinden kaynaklanan tepkimeleri incelemektedir. Enstrümantasyondaki farklılıklara rağmen, tüm elektrokimyasal teknikler birçok ortak özelliği paylaşmaktadır. (Harvey, 2000).

➤ Elektrokimyasal çalışmayı anlamak ve kavramların birbiriyle olan ilişkilerini değerlendirebilmek için gereken beş önemli parametre;

(1) elektrotun potansiyeli (analitin elektrot yüzeyindeki formunu belirler);

(2) elektrotun yüzeyindeki analit konsantrasyonu (çözeltideki konsantrasyonu ile aynı olmayabilir);

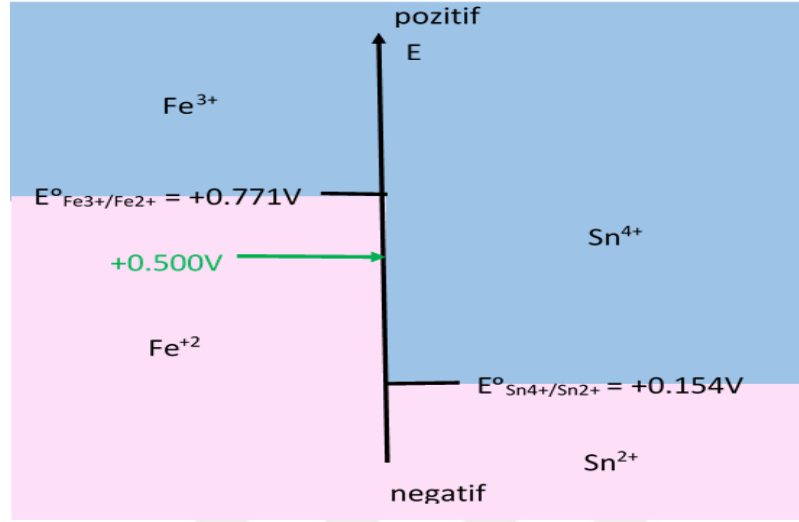
(3) yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu (analit başka reaksiyonlara katılabilir);

(4) akım (analitin yükseltgenme veya indirgenme oranının bir ölçüsüdür);

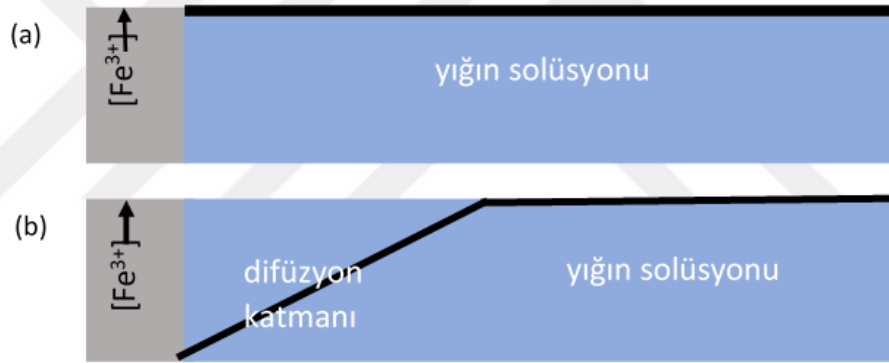
(5) akım ve potansiyelin aynı anda kontrol edilemiyor olması gibi durumların elektrokimyadaki çalışmalarda anlamlandırılması gerekmektedir.

➤ Elektrot potansiyeli ile analit formunun belirlenmesi

Yükseltgenme-indirgenme potansiyeli reaksiyonun pozisyonunu belirlemektedir. Örneğin, Şekil 3.1, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ve $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ dengeleri için bir merdiven diyagramını göstermektedir. Bir elektrotu Fe^{3+} ve Sn^{4+} çözeltisine yerleştirildiğinde ve potansiyelini +0.500 V'ye ayarlanırsa, Fe^{3+} indirgenerek Fe^{2+} olacaktır ancak Sn^{4+} değişmeden kalacaktır (Harvey, 2000). Mavi olan alanlar, okside olmuş formların baskın tür olduğu potansiyel aralığı göstermektedir. Azalmış formlar, pembe ile gösterilen bölgelerde baskın olan türlerdir. Daha pozitif bir potansiyelin okside olmuş formları desteklediğine dikkat edilmelidir. Potansiyel olarak +0.500 V (yeşil ok) Fe^{3+} , Fe^{2+} 'ya düşmektedir, ancak Sn^{4+} değişmeden kalmaktadır.



Şekil 3. 1. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ve $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ redoks çiftleri için redoks merdiven diyagramı (Harvey, 2000)



Şekil 3. 2. Elektrotun yüzeyinden mesafeye bağlı olarak Fe^{3+} konsantrasyonu (Harvey, 2000)

Şekil 3.2’de Elektrotun yüzeyinden mesafeye bağlı olarak Fe^{3+} konsantrasyonu (a) $E = +1,00 \text{ V}$ ve (b) $E = +0.500 \text{ V}$. Elektrot gri renkte ve solüsyon mavi renkte gösterilmektedir.

➤ Ara konsantre eşit toplu konsantre olmayabilir

Elektrotun potansiyeli ile bir analitin yükseltgenmiş ve indirgenmiş formlarının konsantrasyonları arasında matematiksel bir ilişki sağlayan Nernst denklemidir. Örneğin, Fe^{+3} ve Fe^{+2} için Nernst denklemi

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = E^{\circ} - \frac{0.05916}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (3.1)$$

E; elektrot potansiyelidir ve E° ; $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + e^-$ reaksiyonu için standart indirgenme potansiyelidir. Elektrot yüzeyindeki analit formunu belirleyen elektrot potansiyelinden dolayı denklem (3.1)' deki konsantrasyon terimleri elektrot yüzeyinde ki değerlerdir, kütle solüsyonu içerisindeki konsantrasyonlarla ilgili değildir. Yığın ve yüzey konsantrasyonları arasındaki bu fark önemlidir. Bir elektrotu Fe^{3+} çözeltisine yerleştirdiğimizi ve potansiyelini 1,00 V' ta sabitlediğimizi varsayarsak, Şekil 3.1' deki merdiven diyagramından da bilindiği gibi Fe^{3+} 'un bu potansiyelde kararlı olduğunu ve Şekil 3.2(a)'da gösterildiği gibi Fe^{3+} konsantrasyonu elektrot yüzeyinden tüm mesafelerde aynı kalmaktadır. Elektrot potansiyelini +0,500 V'a değiştirirsek, elektrot yüzeyindeki Fe^{3+} konsantrasyonu yaklaşık sıfıra düşmektedir. Şekil 3.2(b)' de gösterildiği gibi, elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça Fe^{3+} konsantrasyonu, yığın çözeltisindeki Fe^{3+} konsantrasyonuna eşit oluncaya kadar artmaktadır. Elde edilen konsantrasyon gradyanı, yığın çözeltiden elektrot yüzeyine olan difüzyonu Fe^{3+} 'den kaynaklanmaktadır.

➤ Analit diğer reaksiyonlara katılabilir

Şekil 3.2, elektrot potansiyelinin Fe^{3+} konsantrasyonunu nasıl etkilediğini ve elektrot yüzeyine olan mesafenin bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini göstermektedir. Denklem (3.1) tarafından yönetilen Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} 'ye indirgenmesi, Fe^{3+} konsantrasyonu yığın çözeltisi veya elektrot yüzeyini etkileyen tek reaksiyon olmayabilir. Fe^{3+} 'ün elektrotunun yüzeyinde adsorpsiyon veya $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ gibi yığılma çözeltide bir metal-kristal kompleksi oluşumu, Fe^{3+} konsantrasyonunu da etkilemektedir.

➤ Akım bir oran ölçüsüdür

Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} 'ye indirgenmesinde elektrottan çekilen bir elektron tüketilmektedir. Elektrotlar arasındaki elektron akımı ölçülebilir bir akım oluşmasını sağlamaktadır. Çünkü akım, indirgeme reaksiyonunun bir ölçüsüdür. Sonuç olarak reaksiyon $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + e^-$ denge durumuna geldiğinde akım sıfır olmaktadır.

➤ Hem akım hem de potansiyel aynı anda kontrol edilemiyor

Fe^{3+} ve Fe^{2+} çözeltisi dengede ise, akım sıfırdır ve potansiyel denklemi (3.1)'de verilmektedir. Potansiyeli denge konumundan uzaklaştırılır ise sistem yeni denge

konumuna doğru hareket edecektir ve buna karşılık bir akım gösterecektir. Başlangıç akımı oldukça büyük değerlerde olsa dahi reaksiyon denge konumuna geldiğinde, akım zamanla sifıra ulaşmaktadır. Bu nedenle akım, uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir. Alternatif olarak, Fe^{3+} 'ten Fe^{2+} 'ye indirgenmesine zorlanarak elektrokimyasal hücreden sabit bir akım geçirebilir. Fe^{3+} ve Fe^{2+} konsantrasyonları sürekli değiştiğinden, denklem (3.1)'de verilen potansiyelde zaman içinde değişecektir. Kısacası, seçilen kontrol parametresine göre potansiyel kontrollü çalışılıyor ise ortaya çıkan akım ya da akım kontrollü çalışılıyor ise de ortaya çıkan potansiyel ölçümü kabul edilmelidir.

3.3. Akım ve Potansiyeli Kontrol Etme ve Ölçme

Elektrokimyasal ölçümler, iki veya daha fazla elektrotun bulunduğu ve elektronik bir devreden oluşan elektrokimyasal bir hücrede yapılmaktadır. En basit elektrokimyasal hücrede iki elektrot kullanılmaktadır. Çalışma elektrotu veya indikatör elektrot olarak adlandırılan elektrotun potansiyeli analit konsantrasyonuna duyarlıdır. Karşıt elektrot olarak adlandırdığımız elektrot elektrik devresini tamamlar ve çalışma elektrotunun potansiyelinin ölçülmesi için bir referans potansiyeli sağlamaktadır. İdeal bir karşıt elektrotta potansiyel sabittir ve bu sayede hücre potansiyelindeki herhangi bir değişiklik anlaşılabilir. Karşıt elektrotun potansiyeli sabit değilse, potansiyeli sabit olan bir referans elektrot ve elektrik devresini tamamlayan bir yardımcı elektrot olmak üzere iki elektrot ekleyerek devre tamamlanabilir.

Akım ve potansiyel aynı anda kontrol edilemediğinden, sadece üç temel deneysel tasarım vardır:

- Akım sıfır olduğunda potansiyel ölçülebilir,
- Akımı kontrol ederken potansiyel ölçülebilir,
- Potansiyeli kontrol ederken akım ölçülebilir.

Bu deneysel tasarımların her biri, bir elektrik devresi direncinden, R ; geçen bir akımın, i ; bir potansiyel, E ; oluşturduğunu belirten Ohm yasasına dayanmaktadır.

$$E = iR \quad (3.2)$$

Deneysel tasarımların her birinde farklı türde bir enstrüman kullanılabilir. Modern elektrokimyasal cihazlar, akım ve potansiyeli kontrol etmek ve ölçmek için otomatik bir elektronik sisteme sahip ve çok farklı elektronik devreler kullanarak yapılabilir. Bu işlemler sürecinde mevcut veya potansiyeldeki değişiklikleri gözlemler ve istenen deney koşullarını sürdürmek için cihaz manuel olarak ayarlanabilir.

3.4. Potansiyometreler

Bir elektrokimyasal hücrede akımın sıfır olduğu koşullarda potansiyeli ölçmek için bir potansiyometre kullanılmaktadır. Elektrokimyasal bir hücrede, çalışma elektrotu, karşıt elektrot, hücreden geçen akımı ölçmek için bir ampermetre, ayarlanabilir kayan telli direnç ve devreyi kapatmak için bir anahtardan oluşmaktadır. Devreden geçen akım Ohm yasasıyla hesaplanmaktadır ve devrenin üst yarısındaki akım;

$$i_{üst} = \frac{E_{ps}}{R_{ab}} \quad (3.3)$$

burada E_{ps} , güç kaynağının potansiyeli ve R_{ab} , kayan tel direncinin a ve b noktaları arasındaki direncidir. Benzer şekilde, devrenin alt yarısındaki akım;

$$i_{alt} = \frac{E_{hücre}}{R_{cb}} \quad (3.4)$$

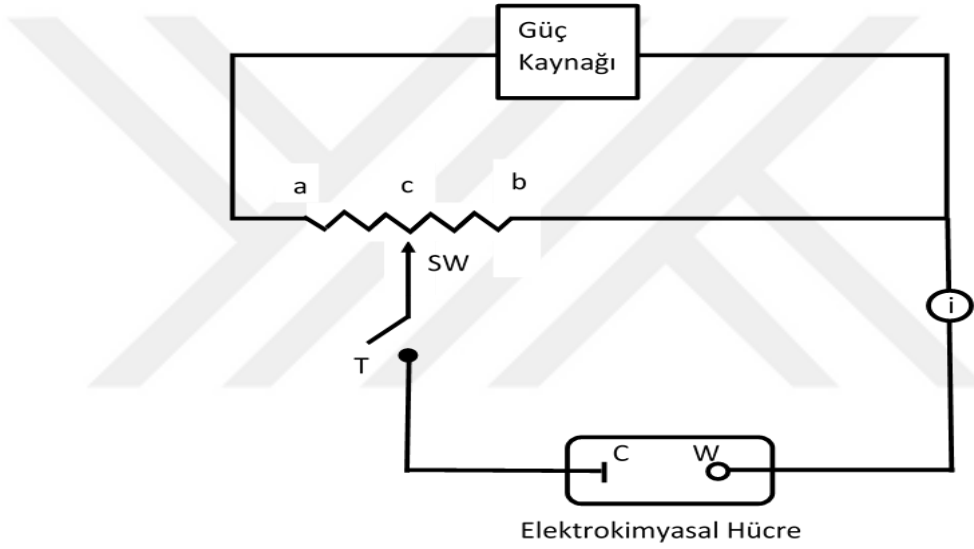
$E_{hücre}$, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel fark ve R_{cb} , kayan rezistörün c ve b noktaları arasındaki direncidir. $i_{üst} = i_{alt} = 0$ olduğunda, ampermetreden akım geçmez ve elektrokimyasal hücrenin potansiyeli;

$$E_{hücre} = \frac{R_{cb}}{R_{ab}} \times E_{ps} \quad (3.5)$$

Akım sıfır değilse, kayan kablo rezistörünü ayarlar ve akımı sıfırlar, bu işlem akım sıfır olana kadar devam eder. Akım sıfır olduğunda, $E_{hücre}$ 'i hesaplamak için denklem (3.5) kullanılmaktadır.

Şekil 3.3'de manuel bir potansiyometrenin şematik diyagramı verilmektedir. C; karşıt elektrottur, W; çalışma elektrotu, SW; kayan tel direnci, T; kontrol anahtarı ve i; akımı ölçmek için bir ampermetredir.

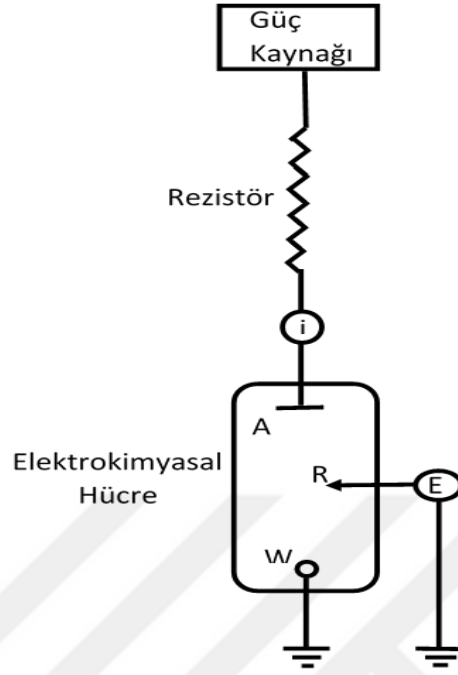
Elektrokimyasal hücreyi içeren devreyi anlık olarak kapatmak için kontrol anahtarı kullanılarak, hücrenin içinden geçen akım en aza indirilir ve elektrokimyasal hücrenin bileşimindeki değişimleri sınırlamaktadır. Örneğin, 1 saniye boyunca elektrokimyasal hücreden 10^{-9} A'lık bir akımın geçirilmesiyle hücredeki türlerin konsantrasyonları yaklaşık 10^{-14} mol değişmektedir. Modern potansiyometreler 10^{-9} A'dan daha düşük bir akım geçirirken, potansiyeli ölçebilen yüksek empedanslı bir voltmetre oluşturmak için işlevsel amplifikatörler kullanır.



Şekil 3. 3. Manuel potansiyometrenin şematik diyagramı (Harvey, 2000)

3.5. Galvanostatlar

Galvanostat, elektrokimyasal bir hücreden geçen akımı kontrol etmemizi sağlamaktadır. Sabit akımlı bir galvanostatın şematik diyagramı Şekil 3.4'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 4. Bir galvanostatın şematik diyagramı (Harvey, 2000)

Galvanostatın şematik diyagramında, A; karşıt elektrot, W; çalışma elektrotu, R; ise isteğe bağlı referans elektrot, E; yüksek empedanslı bir potansiyometre ve i; bir ampermetredir. Çalışma elektrotu ve isteğe bağlı referans elektrot bir toprağa hattına bağlanmaktadır.

Çalışılan elektrot boyunca güç kaynağından kaynaklanan akım;

$$i = \frac{E_{ps}}{R + R_{hücre}} \quad (3.6)$$

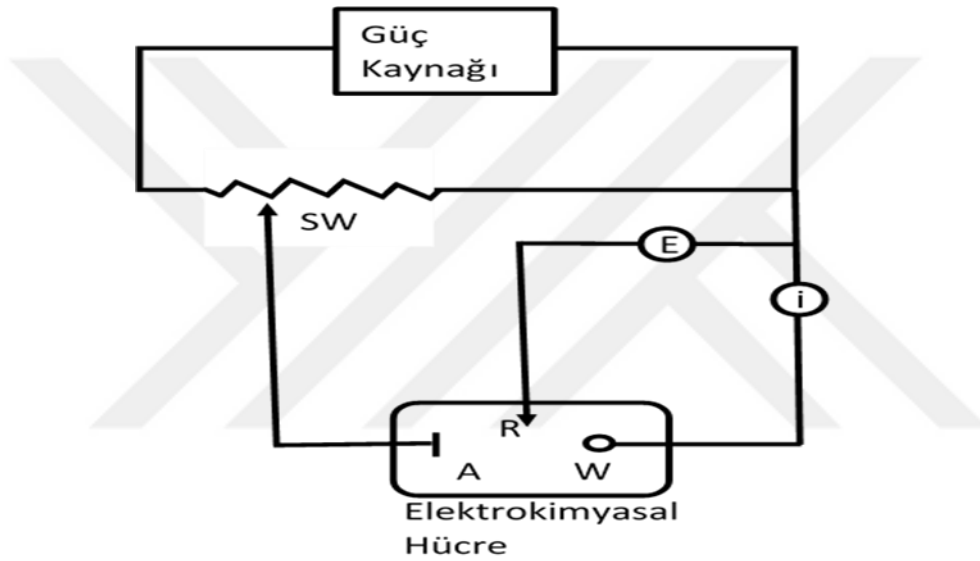
burada E_{ps} ; güç kaynağının potansiyeli, R; rezistörün direnci ve $R_{hücre}$ elektrokimyasal hücrenin direncidir. $R \gg R_{hücre}$ ise, karşıt ve çalışma elektrotları arasındaki akım;

$$i = \frac{E_{ps}}{R} \approx \text{sabit} \quad (3.7)$$

Elektrokimyasal hücrenin bileşimi değişikçe çalışma elektrotun potansiyelini izlemek için referans elektrot ve yüksek empedanslı bir potansiyometre içermelidir (Harvey, 2000).

3.6. Potansiyostatlar

Potansiyostat, çalışma elektrotunun potansiyelini kontrol etmemizi sağlar. Şekil 3.5 manuel bir potansiyostat için şematik diyagramı göstermektedir. Çalışma elektrotunun potansiyeli, yüksek empedanslı bir potansiyometre ile çalışma elektrotuna bağlanan sabit bir referans elektrotun potansiyeline göre ölçülebilir. Çalışma elektrot potansiyelini ayarlamak için karşıt elektrota bağlı olan kayan tel direnci değiştirilebilir. Karşıt ve çalışma elektrotu arasındaki akımı bir ampermetre yardımıyla ölçülebilir.



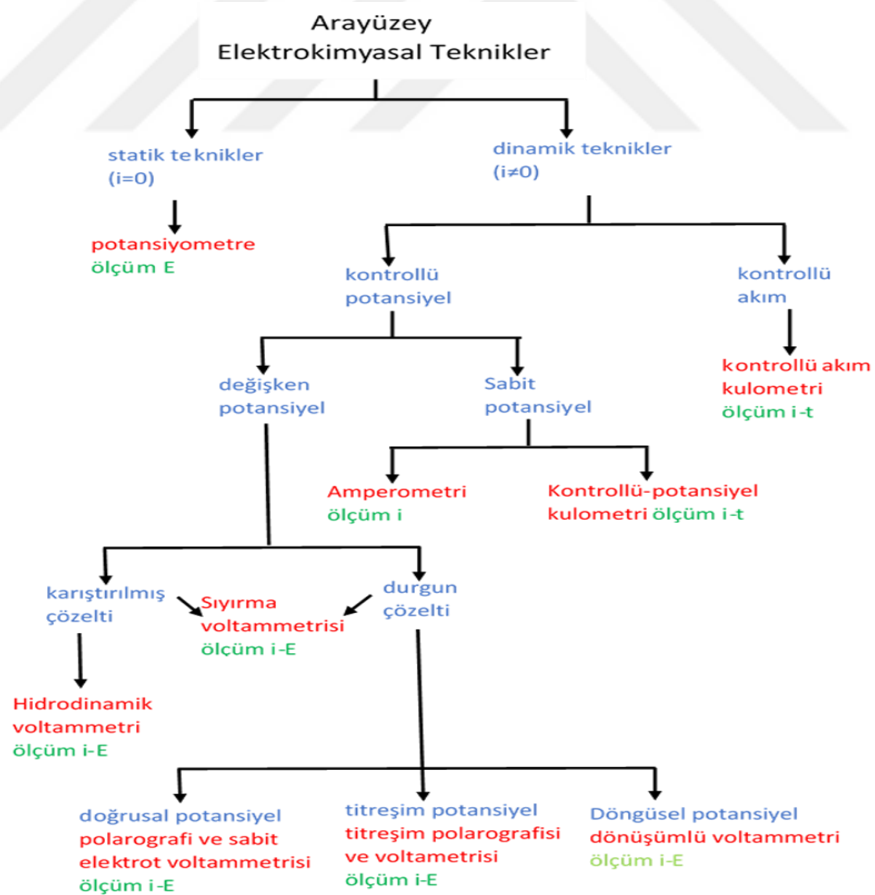
Şekil 3. 5. Manuel bir potansiyostat için şematik diyagram (Harvey, 2000)

Manuel bir potansiyostatta, W; çalışma elektrotu, A; karşıt elektrot, R; referans elektrot, SW; kayar tel rezistörü, E; yüksek empedanslı potansiyometre ve i; ampermetredir. Modern bir potansiyostat ile çok farklı devreler kullanılabilir. Genellikle çalışma elektrotu potansiyelinin nasıl kontrol edebileceğini ve ortaya çıkan akım değerinin anlaşılmasını sağlamaktadır.

3.7. Arayüzey Elektrokimyasal Teknikleri

Arayüzey elektrokimyasal tekniklerinin deney koşulları, analitik sinyali ve karşılık gelen elektrokimyasal teknikler Şekil 3.6'da detaylı olarak verilmiştir.

İlk aşama olarak ara yüzey elektrokimyasal teknikleri statik teknikler ve dinamik teknikler olarak ikiye ayrılmaktadır. Statik teknik, $i = 0$ olduğu durumda akımın analit çözeltisinden geçmesine izin verilmemektedir. Statik koşullar altında bir elektrokimyasal hücrenin potansiyelini ölçtüğümüz potansiyometri tekniğiyle belirlenmektedir. Dinamik teknik, $i \neq 0$ olduğu durumlarda akımın analit çözeltisinden geçmesine izin vermektedir. Bu durum en büyük arayüzey elektrokimyasal teknikler grubunu oluşturmaktadır. Kulometri ölçümü ile akım, zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülebilir. Başka bir ifade ile kulometri, elektrolizle gerçekleştirilen bir kimyasal reaksiyonun sonuna kadar harcanan elektrik miktarını ölçerek madde miktarının hesaplanması işlemidir. Kulometride elektroliz, sabit potansiyel ya da sabit akım şiddeti uygulanarak gerçekleştirilebilir. Şekil 3.6'da birkaç ara yüzeyin elektrokimyasal teknikleri vurgulanmaktadır. Özel teknikler kırmızı, deneysel koşullar mavi, analitik sinyaller yeşil renkte gösterilmiştir (Harvey, 2000)



Şekil 3. 6. Soy ağacı, ara yüzey elektrokimyasal teknikleri (Harvey, 2000)

3.8. Potansiyometrik yöntemler

Potansiyometri, statik koşullar altında oluşan bir elektrokimyasal hücrenin potansiyelinin ölçülmesini sağlayan bir yöntemdir. Hücreden hiçbir akım (veya yalnızca ihmal edilebilir bir akım) geçmediğinden bileşenler değişmeden kalmaktadır. İlk kantitatif potansiyometrik uygulama, 1889'da bir elektrokimyasal hücredeki elektroaktif türlerin konsantrasyonu ile potansiyel arasındaki ilişki Nernst denklemiyle ifade edilmiştir.

3.9. Potansiyometrik ölçümler

İki elektrot arasındaki potansiyel farkı belirlemek için potansiyometri tekniği kullanılmaktadır (Şekil 3.3). Referans elektrot bilinen sabit bir potansiyelde ve çalışma elektrotunun analit aktivitesine tepki vermektedir. Burada potansiyometri, elektrokimyasal hücrelerin tanımlanması için ölçülen potansiyel ile analit aktivitesi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

➤ Potansiyometrik elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal hücre, elektrotun potansiyelini belirleyen bir iyon çözeltisine batırılmış ve elektrot içeren iki yarım hücreden oluşmaktadır. Tipik bir elektrokimyasal hücrenin şematik diyagramı Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi KCl gibi inert bir elektrolit içeren bir tuz köprüsü sayesinde iki yarım hücre birbirine bağlanmaktadır. Tuz köprüsünün uçları gözenekli filtrelerle sabitlenme ve yarım hücre ile tuz köprüsü arasındaki geçişler elektrolitteki iyonlar sayesinde oluşmaktadır. Tuz köprüsündeki iyonların bu hareketleri elektrik devresini tamamlamaktadır. Genel olarak soldaki elektrot anot olarak tanımlanmakta ve bu hücre yükseltgenme reaksiyonu verir; Böylece



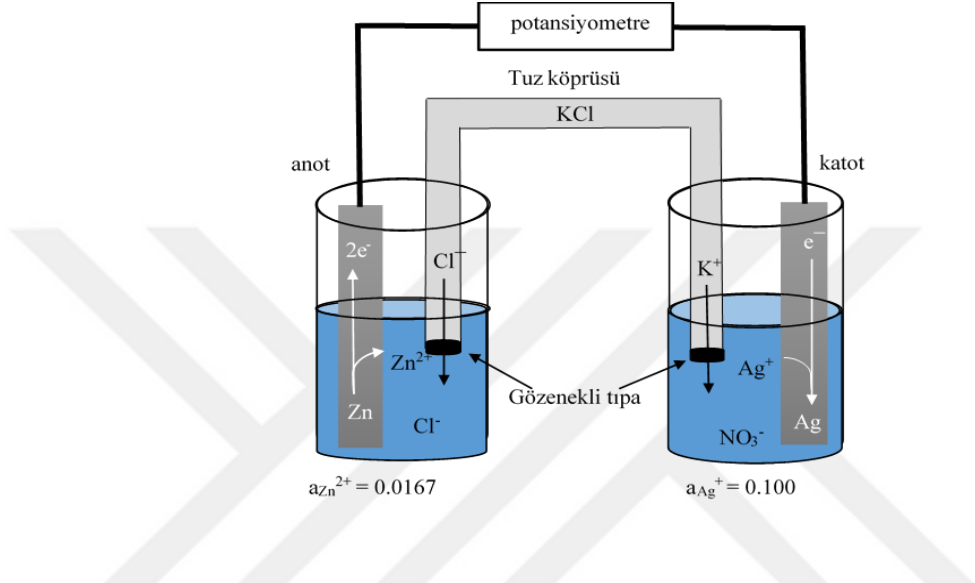
Sağdaki elektrot, indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği katot hücresidir.



Şekil 3.7'deki elektrokimyasal reaksiyon için



Ayrıca, Şekil 3.7 katodun çalışma ve anodun referans elektrot olduğu potansiyometrik elektrokimyasal hücreleri tanımlanmaktadır. Zn^{2+} ve Ag^+ 'nin aktiviteleri, iki yarım hücre ile gösterilmiştir.



Şekil 3. 7. Potansiyometrik elektrokimyasal hücre örneği (Harvey, 2000)

➤ Potansiyel ve aktivite – Nernst Denklemi

Potansiyometrik bir elektrokimyasal hücrenin potansiyeli

$$E_{\text{hücre}} = E_k - E_a \quad (3.11)$$

Katot ve anottaki redoks reaksiyonları için indirgeme ve yükseltgenme potansiyelleri Nernst denklemi ile hesaplanmaktadır.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.12)$$

E° ; standart potansiyeli, R; gaz sabiti, T; Kelvin cinsinden sıcaklık, n; redoks reaksiyonundaki elektron sayısı, F; Faraday sabiti ve Q; reaksiyon katsayısıdır. 298 K (25°C) sıcaklıkta Nernst denklemi

$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{n} \log Q \quad (3.13)$$

olarak verilmektedir.

Nernst denklemini kullanarak analit aktivitesini belirlemede kolaylık sağlamasına rağmen, bu yaklaşımla ilgili birkaç sorun bulunmaktadır. Bu sorun, standart potansiyellerinin sıcaklığa bağlı olması ve referans tablolarındaki değerlerin genellikle 25°C'lik bir sıcaklık için kullanılıyor olmasıdır. Elektrokimyasal hücreye 25°C sıcaklıkta sabit tutarak veya istenilen sıcaklıkta standart potansiyelinin ölçülmesiyle bu sorun ortadan kaldırılabilir. Diğer bir sorun ise, standart azaltma potansiyellerinin önemli matris etkileri gösterilebilmesidir. Örneğin, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks çifti için standart azaltma potansiyeli 1 M HClO_4 'de +0,735 V, 1 M HCl 'de +0,70 V, 10 M HCl 'de +0,53 V olarak değişiklikler göstermektedir. HCl konsantrasyonundaki artış ile daha negatif bir potansiyellere kayma, klorun Fe^{3+} ile Fe^{2+} 'den daha güçlü bir kompleks oluşturmalarının sonucudur. Standart potansiyeli matrise bağımlı potansiyel ile değiştirerek bu sorun minimuma indirebilir.

3.10. Voltametrik Yöntemler

Voltammetride, bir elektrokimyasal hücreye zamana bağlı bir potansiyel uygulanır ve ortaya çıkan akım bu potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülür. Akım ve uygulanan potansiyel bir voltammogram sonucu ortaya çıkan olaylar dizisidir. Yükseltgenme veya indirgeme reaksiyonunda yer alan türler hakkında niceliksel ve niteliksel bilgi sağlayan bir yöntemdir. İlk voltametrik teknik, Jaroslav Heyrovsky'nin 1920'lerin başında geliştirdiği polarografidir (1959'da Nobel Kimya Ödülü'ne layık görüldü). O yıllardan bu zamana kadar birçok farklı voltammetri formu geliştirilmiştir (Şekil 3.6).

3.11. Voltammetrik Ölçümler

Voltammetrik yöntemlerde sadece iki elektrot kullanılmasına rağmen modern bir voltammetride üç elektrotlu potansiyostat kullanılmaktadır (Şekil 3.5). Voltammetride çalışma elektrotuna zamana bağlı bir potansiyel uygulanır, potansiyel referans elektrotun sabit potansiyeline göre değiştirilir ve çalışma elektrotları arasında kalan akım ölçülür. Yardımcı elektrot genellikle bir platin teldir ve referans elektrot, bir doymuş kalomel referans elektrotu veya bir gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrotu olarak seçilebilir.

3.12. Voltametrik Teknikler

Voltametrizde, kontrolümüz altında üç önemli deney parametresi vardır: çalışma elektrotuna uyguladığımız potansiyelin nasıl değiştirildiği, akımı ölçmeyi seçtiğimizde çözeltinin karıştırıp veya karıştırılmaması voltametri için önemli parametrelerdir.

Polarografi geliştirilen ilk önemli voltametrik tekniktir ve çalışma elektrotu olarak da damlayan cıva elektrotu kullanılmaktadır. Lineer bir potansiyel rampası uygulanırken elektrokimyasal hücreden geçen akım ölçülebilir. Her ne kadar polarografi sürekli olmayan bir çözelti içinde yer alsa da, pik akımı yerine sınırlayıcı bir akım elde edilebilir.

Hidrodinamik voltametri, polarografide olduğu gibi aynı potansiyel profilleri kullanır. Ortaya çıkan voltammogramlar, cıva damlalarının büyümesinden kaynaklanan mevcut salınımların olmaması dışında, polarografi için olanlarla aynıdır. Hidrodinamik voltametri Hg elektrotları ile sınırlı olmadığından, daha pozitif potansiyellerde yükseltgenme veya indirgenme yapılabilen analitler için kullanışlıdır.

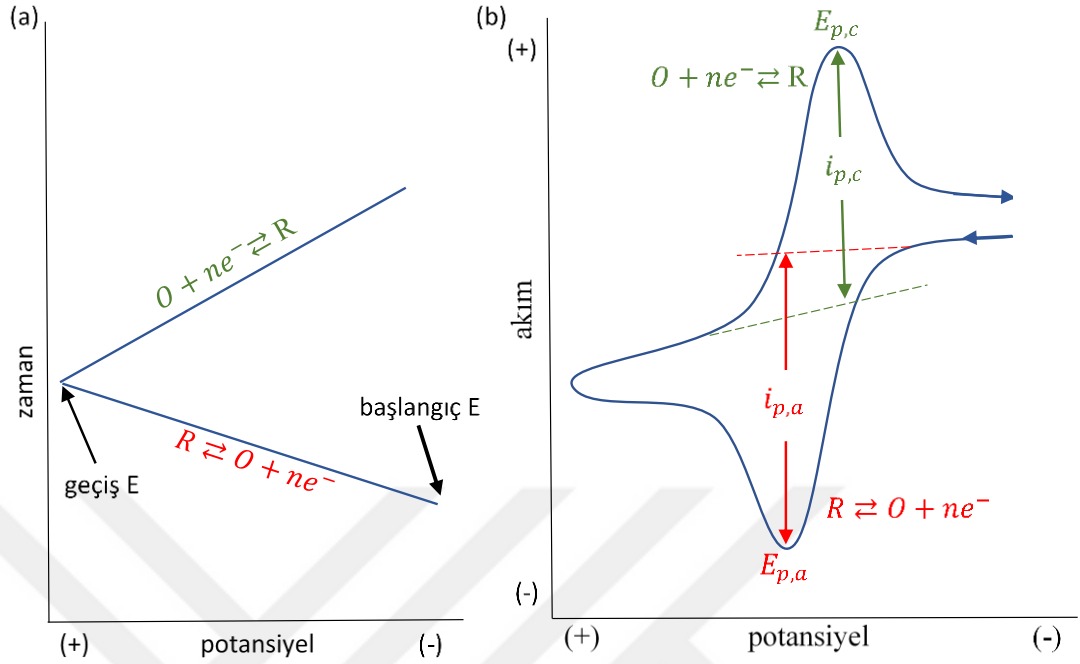
Diğer bir voltametrik teknik olan amperometri, çalışma elektrotuna sabit bir potansiyel uygulandığında ve akım zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Potansiyel değişmediği için amperometrik ölçüm bir voltammogramla sonuçlanamamaktadır. Amperometrinin önemli bir uygulaması kimyasal sensörlerin yapımıdır.

Genelde voltametrik tekniklerde potansiyel, pozitif ya da negatif yönde uygulanarak yapılmaktadır. Dönüşümlü voltametrizde ise her iki yönde de tarama yapılabilir. Şekil 3.8(a), tipik bir potansiyel uyarma sinyalini göstermektedir. Potansiyel daha pozitif değerlerde taranır, bu da “R” türü için aşağıdaki yükseltgenme reaksiyonu ile sonuçlanmaktadır.



Potansiyel önceden belirlenmiş bir geçiş potansiyeline ulaştığında, taramanın yönünü daha negatif bir potansiyele doğru tersine çevrilir. İleri taramada “O” türü üretildiği için, ters tarama sırasında tekrar “R”ye indirilir.





Şekil 3. 8. Dönüşümlü voltametri (Harvey, 2000)

Şekil 3.8’de dönüşümlü voltametri için detaylar verilmektedir (a) Başlangıç potansiyelini ve geçiş potansiyelini gösteren üçgen potansiyel uyarma sinyalinin bir döngüsüdür. Bu dönüşümlü voltametri bir döngü veya birçok döngüden oluşabilir. (b) Elde edilen dönüşümlü voltammogram, tepe akımlarının ve tepe potansiyellerinin ölçümünü göstermektedir. Şekil 3.8(b)’de gösterildiği gibi dönüşümlü voltammogramda akımları sınırlamak yerine tepe akımlarına sahiptir. Voltammogramın her bir tepe potansiyeli ve tepe akımı karakterize edilen, yükseltgenme ve indirgeme reaksiyonları için ayrı pikler vermektedir. Dönüşümlü voltametriye pik akım Randles-Sevcik denklemi (3.16) ile verilir.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C = KC \quad (3.16)$$

burada n ; redoks reaksiyonundaki elektron sayısı, A ; çalışma elektrotun alanı, D ; elektroaktif türler için farklılık içerir, v ; tarama hızı ve C ; elektrottaki elektroaktif türlerin konsantrasyonudur. İyi karıştırılmış bir sistem için, anodik ve katodik tepe akımları eşittir ve $i_{p,a} / i_{p,c}$ oranı 1,00’dir. Yarım dalga potansiyeli, $E_{1/2}$, anodik ve katodik tepe potansiyelleri arasında bir değere sahiptir.

$$E_{1/2} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (3.17)$$

Potansiyelin her iki yönde taranması elektrotta üretilen türlerin elektrokimyasal davranışlarını keşfedilmesini sağlamaktadır. Bu dönüşümlü voltametrimin diğer voltametrik tekniklere göre belirgin bir avantajıdır. Dönüşümlü voltametri tarama hızına göre farklılıklar göstermektedir. Daha yüksek tarama hızında iki tepe noktası görünür. Bununla birlikte daha yavaş tarama hızında, ters taramadaki tepe noktası kaybolmaktadır. Bunun nedeni, ileri taramada “R”nin azalmasından elde edilen ürünler ve bu ürünlerin elektroaktif olmayan bir kimyasal reaksiyona katılmak için yeterli zamana sahip olmamasıdır.

3.13 Elektrokimyasal Hücreler

Elektrokimyasal hücreler Faradayık akımın geçtiği hücreler olup, galvanik ve elektrolitik hücreler olarak sınıflandırılmaktadır. Galvanik hücre, dışarıdan herhangi bir etkide bulunulmadan elektrotlarda reaksiyonların kendiliğinden meydana gelmesiyle oluşmaktadır. Bu hücreler genellikle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için tercih edilmektedir. Ticari bir öneme sahip olan galvanik hücreler, birincil (yeniden şarj edilemeyen), ikincil (yeniden şarj edilebilir) ve yakıt hücrelerini içermektedir. Elektrolitik hücrede ise reaksiyondaki açık devre potansiyelinden daha büyük bir harici voltajın uygulanmasıdır.

Elektrokimyasal hücreler, iki elektrotlu veya üç elektrotlu sistemlerden oluşmaktadır. İki elektrotlu hücrede, gerçek elektrot potansiyeli belirsizdir bu nedenle elektrot potansiyeli ve indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri belirlenemez. Bu yüzden elektrokimyasal çalışmalarda üç elektrotlu sistemler tercih edilmektedir. Üç elektrotlu hücrelerde ise, referans elektrotun potansiyeli sabit olduğundan çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrotun potansiyeline göre belirlenmektedir. Bu sayede reaksiyonun her adımında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Elektrokimyasal hücre elektroaktif bileşen, destekleyici elektrolit ve üç ayrı elektrotu içeren sistem olup bunlar çalışma , referans ve karşıt elektrottur (Alanyalıoğlu, 2006).



Şekil 3. 9. Tam bir hücre standı (Fizik Bölümü Laboratuvarı)

Elektrokimyasal büyütme yöntemi ile büyütme yaptığımız sistem Şekil 3.9’da gösterilmektedir. Üç elektrotlu sistem olarak kullandığımız bu sistemde referans elektrot olarak Ag/AgCl , karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrotu olarak da ITO kullanılmıştır. Hücre içerisindeki bu elektrotların aralarındaki mesafelerini ve analiz yapmak için uygun bağlanmalarına dikkat edilmelidir. Kapalı hücre, oksijen üretmek için gaz girişi ve elektrotların yerleştirildiği toplamda beş giriş bölümünden oluşmaktadır. Üç elektrotu, gaz kontrol düğmesi ve manyetik karıştırıcıdan oluşan bu sistem ticari olarak mevcuttur (Çınar, 2012).

3.14. Elektrotlar

Üç elektrotlu sistemlerde; çalışma, referans ve karşıt elektrot bulunmaktadır. Bu üç elektrot bir sistem içine yerleştirilir ve indirgenme-yükseltgenme olayları burada gerçekleşmektedir.

3.14.1. Referans elektrot

Referans elektrotlar potansiyel değeri iyi bilinen, yarı hücre potansiyeli sabit elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmektedir. Çözeltinin bileşiminden bağımsız ve reaksiyonla hiçbir ilgisi yoktur. Referans elektrot kullanmamızın amacı çözelti içindeki potansiyel kaybının, direncin giderilmesi ve indirgenme-yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenmesi için kullanılmaktadır.

İdeal bir referans elektrot;

- Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uymaktadır.
- Zamanla değişmeyen bir potansiyel değerine sahiptir.
- Sıcaklıktaki değişime bağlı olarak çok küçük bir histeresizlik göstermektedir.

Referans elektrotun birçok çeşidi vardır. Bunlardan en çok bilinen doygun kalomel referans elektrot, standart hidrojen elektrotu ve Ag/AgCl referans elektrottur. Ag/AgCl referans elektrotu, laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve en kullanışlı elektrotlardan birisidir. Ag/AgCl referans elektrotun potansiyeli standart hidrojen elektrotu ile karşılaştırıldığında 25°C de 0,199 V 'dur. Elektrotta denklem 3.18'de verilen dönüşümlü reaksiyon meydana gelmektedir.



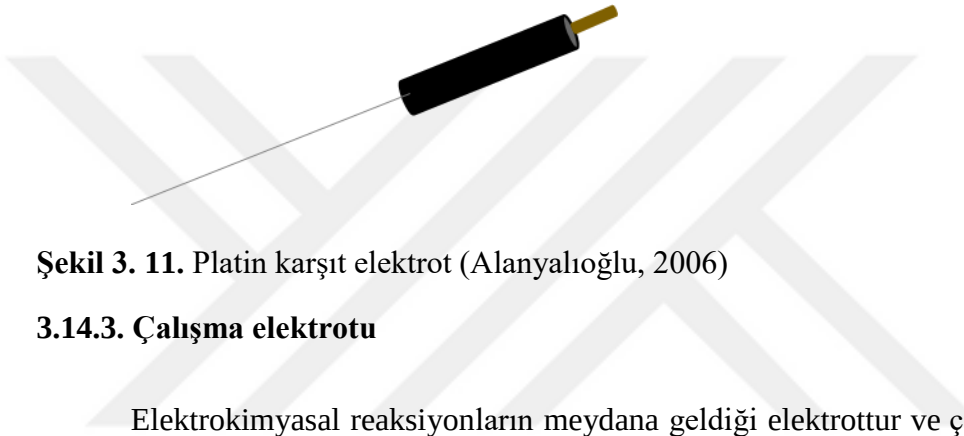
Ag/AgCl referans elektrotu 60°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilir olmaları standart kalomel elektrota göre bir avantajdır. Ag/AgCl referans elektrotun yapısı doygun bir KCl çözeltisine daldırılmış bir Ag tel ve tüp içerisinde çözelti konsantrasyonunu sabit tutmak için katı KCl bulunmaktadır. Uç kısmında ise analit ile çözelti arasında iletişimi sağlamak üzere gözenekli bir tıpadan oluşan bir yapı bulunmaktadır (Şekil 3.10).



Şekil 3. 10. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot (Alanyalıoğlu, 2006)

3.14.2. Karşıt elektrot

Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Çalışmalarımızda karşıt elektrot olarak platin tel elektrotu kullanılmıştır. Karşıt elektrot devreye yardımcı olan ve çözelti ile reaksiyona girmeyen bir elektrottur. Elektrokimyasal bir hücre de çalışma elektrotumuz katot ise karşıt elektrotumuz anot olarak diğer bir şekilde çalışma elektrotumuz anot ise karşıt elektrotumuz katot olarak devreyi tamamlamaktadır.



Şekil 3. 11. Platin karşıt elektrot (Alanyalıoğlu, 2006)

3.14.3. Çalışma elektrotu

Elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği elektrottur ve çalışma elektrotu iletken malzemelerden seçilmelidir. İdeal bir çalışma elektrotu, çözeltideki iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verebilmelidir. Çalışma elektrotu seçerken elektrotun aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Genellikle çalışma elektrotu olarak altın, platin, gümüş ve bazı metaller tercih edilir. Çalışmamızda çalışma elektrotu olarak geçirgen indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam elektrot kullanılmıştır.

3.15. İndiyum Kalay Oksit (ITO)

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ayrıca indiyum kalay oksit veya ITO olarak da bilinir) iyi bilinen saydam bir iletken oksittir ve n-tipi geniş aralıklı bir yarı iletkenidir. ITO filmleri görünür aralıkta yüksek geçirgenliğe ve aynı anda yüksek iletkenliğe sahip filmlerdir. Yüksek kaliteli ITO filmlerin geçirgenliği 400-700 nm aralığında (görünür spektrumda ortalama olarak %80-95 olduğu bilinmektedir) ve elektrik direnci $200 \Omega\text{cm}$ 'nin altındadır. Bu filmler teknolojik olarak önemli özelliklere sahiptirler; yüksek ışık geçirgenliği, yüksek kızılötesi yansıma özelliği, iyi bir elektrik iletkenliği, mükemmel bir yüzey yapışmasına,

sertliğe ve kimyasal etkisizliğe sahiptirler. ITO filmlerinin elektriksel özellikleri, oksijen boşluklara ve kalay atomlarının varlığına bağlıdır. Şeffaf elektrot olarak kullanılan bu filmler de elektriksel iletkenlik ile optik geçirgenlik arasında etkileşime rastlandığından bunlar arasında iyi bir ayrımın yapılması gerekmektedir. ITO filmlerinin direncinin azalması, taşıyıcı konsantrasyonunda veya mobilitede artış gerektirmektedir. Bu sayede görünür emilimde artışa sebep olur. Mobilitenin arttırılması, ITO filmler için yüksek elektriksel ve optik özellikler elde etmek için önemli bir husustur. ITO bant yapısı, direkt bant aralığı yaklaşık 3,75 eV ve indirekt aralığı yaklaşık 2,6 eV olan bir yarı iletken malzemedir. Malzemenin optoelektronik özelliklerine, bant boşluğunun yakınındaki elektrik yapısı hakimdir. Elektriksel özellikleri, optik özellikleri ve kimyasal etkisizliği sebebi ile çalışmamızda çalışma elektrotu olarak (ITO) kullanılmıştır (Qiao, 2003).

3.16. ITO Altlıkların Temizlenmesi

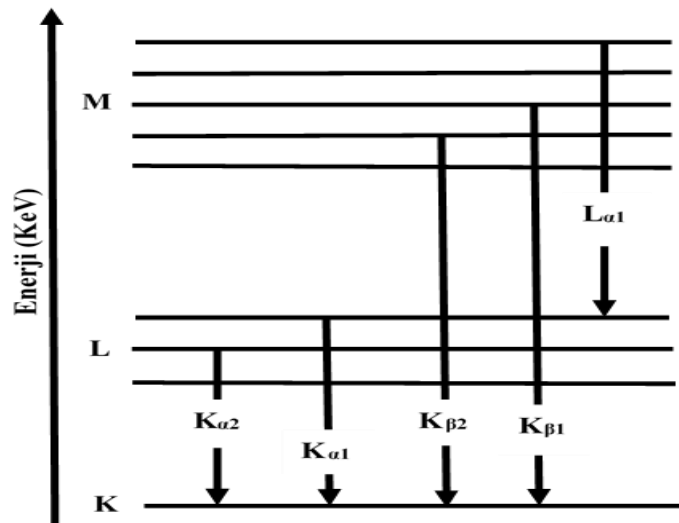
Elektrokimyasal olarak ITO altlık üzerine hematit ince filminin büyütülmesi işlemine geçilmeden önce kullanacağımız ITO altlıklar için özel bir kimyasal temizleme işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemler sırasıyla aşağıdaki prosedürler takip edilerek yapılmıştır.

1. Alttaş için gerekli olan ITO kullanıma uygun olarak elmas kesici ile kesilmesi.
2. İzopropanol ile 5 dk boyunca ultrasonik temizleme.
3. Aseton ile 5 dk boyunca ultrasonik temizleme.
4. Metanol ile 5 dk boyunca ultrasonik temizleme.
5. Deiyonize su ile 5 dk boyunca ultrasonik temizleme.
6. Kurutma kağıdı ile kurutulma.
7. Azot gazında kurutulma.
8. Temizlenen ve kurutulan ITO altlıklar 30 dk boyunca 300°C’de azot ortamında tavlama işlemi uygulanmıştır.

3.17. Karakterizasyon Sistemleri

3.17.1. X-ışını difraksiyonu (XRD) sistemi

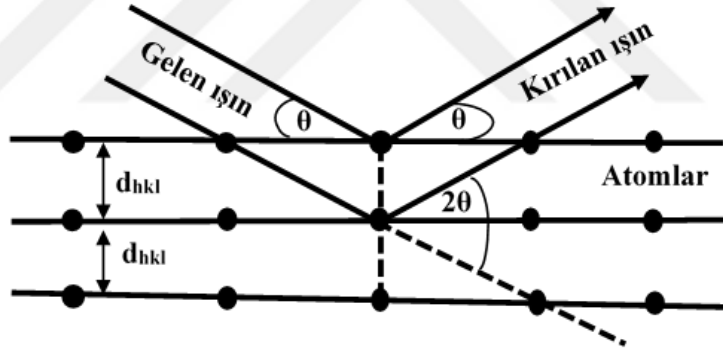
X-ışınlarının keşfi 1895 yılında Wilhelm Conrad Roentgen tarafından yapılmıştır(Röntgen, 1895). Özellikle, Friedrich ve Knipping tarafından 1912’de başlatılan kristallerle yapılan X-ışını kırınımı (XRD) ile ilgili araştırmalar kristal haldeki malzemelerle çalışmalara yeni olanaklar sağlamıştır (Friedrich, Knipping, & Laue, 1913). O zamanlardan beri, bu yöntemler malzeme bilimi ve mühendislik alanlarında çok güçlü araçlar haline getirilmek için daha da geliştirilmiştir. Günümüzde de XRD tekniği birçok bilim dalında ki araştırmalarda kullanılan en yaygın teknikler arasındadır. XRD yöntemleri karakteristik bir şekilde x-ışınlarını dağıtma kabiliyetine dayanarak kristallerin kristal fazlarının yapısının hassas bir şekilde incelenmesine izin vermektedir. Kaydedilen kırınım desenleri bir numunenin makro ve mikro yapı özellikleri hakkında bilgileri içermektedir. Oluşan kırınım desenleri incelenerek o numunenin uzay grubu, kimyasal bileşim, kalitatif faz analizi ve pik konumu ile örgü parametreleri incelenebilir. Pik yoğunluğuna dayanarak, kristal yapısı (atomik pozisyonlar, sıcaklık etkisi veya doluluk) ile doku ve nicel faz analizleri hakkında bilgi elde edilebilecek bir sistemdir. Bunların yanında tepe şekli mikro tabakalar ve kristalit boyutu hakkında bilgi vermektedir (Le Bail, 2008).



Şekil 3. 12. Atomik enerji seviyelerinin şematik gösterimi ve karakteristik X-ışını radyasyonunun yayılması (Epp, 2016)

Daha kararlı bir durum elde etmek için dış kabuk da ki elektronlar bu boşluğu doldurur. Şekil 3.14’de (Epp, 2016) gösterildiği gibi iç kabuğun elektron enerjileri ile gelen elektronun enerjileri arasındaki fark, elektronların başlangıç ve son kabuk pozisyonuna bağlı olarak karakteristik bir enerji ile malzemenin üzerine foton şeklinde yayılmaktadır (Schwartz & Cohen, 2013). Karakteristik ışınım, hedef malzemeye bağlı olarak yayılacak elektronların minimum uyarılma potansiyeli uygulanması gerekmektedir.

Rayleigh saçılması olarak da bilinen elastik bir saçılma fotonlarla atom çekirdeğini çevreleyen elektronlar arasında meydana gelmektedir. Bu durumda, dağınık dalgaının enerjisi değişmez ve olay dalgası ile faz ilişkisi korumaktadır (Le Bail, 2008). Sonuç olarak, ışınlanmış bir hacmin tüm atomlarını etkileyen x-ışını fotonları her yöne dağılmaktadır (Noyan & Cohen, 2013). Bununla birlikte, bir kristal yapının periyodik doğası nedeniyle yapıcı ya da yıkıcı saçılmış radyasyon malzemenin kristal yapısını araştırmak için çalışılabilecek karakteristik kırınım olaylarına yol açacaktır.



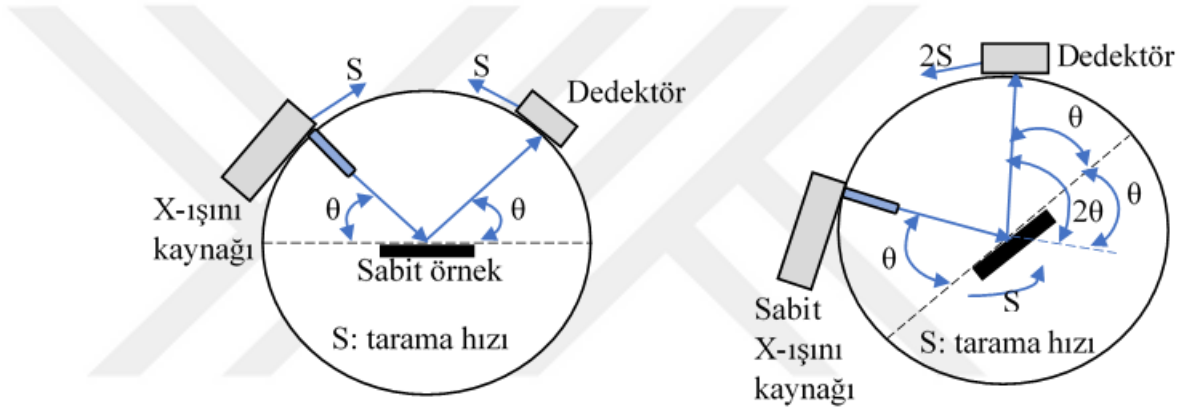
Şekil 3. 13. Örgü düzlemlerinin kırınım için geometrik koşulu (Spieß, Teichert, Schwarzer, Behnken, & Genzel, 2009)

X-ışınlarının periyodik atom düzlemleri tarafından kırınımı ve kırınım sinyalinin açısına veya enerjisiyle tespitine dayanmaktadır. XRD olgusunun geometrik yorumu (yapıcı girişim) W.L. Bragg tarafından verilmiştir (Bragg, 1929). Şekil 3.13’de kırınım için geometrik durum ve Bragg yasasının belirlenmesi için detayları vermektedir.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (3.19)$$

Burada, n kırınım sırası, λ ; nm cinsinden gelen ışının dalga boyu, d_{hkl} ; nm cinsinden örgü aralığı ve θ ; kırılmış ışının derecesidir.

Yöntemin avantajlarından biri çok sayıda tepe noktası kaydetmek için dedektör hareketine gerek olmamasıdır. Bu sayede numunenin hareket etmemesi sayesinde hızlı ölçümler alınabilmektedir. Diğer bir avantajı ise, geri besleme modunda yapılan ölçümlerde kapsanan enerji aralığı nedeniyle değişen nüfuz derinliğine dayanmaktadır. Bu özelliği sayesinde farklı enerji seviyelerinde ki değişen kırılma tepeleri, farklı derinlik konumlarına atanabilir ve analiz sırasında malzeme sökülmeden, numune veya dedektör hareketi olmadan ölçüm yapılabilir (Şekil 3.14). Dedektörlerin çalışma prensibi, çarpışan x-ışını fotonlarının analiz edilebilen başka bir sinyale dönüştürülmesine dayanmaktadır (Epp, 2016).



Şekil 3. 14. Açık ölçerlerin prensibi (Epp, 2016)

Tanecik büyüklüğü hesabı, XRD'den alınan ölçümler sonrasında elde edilen piklerin Scherrer denklemi ile hesaplanması sonucu belirlenir. Elde edilen piklerin maksimum şiddetinin gözlemlendiği açıdaki yarı yükseklik ve genişliği ile ilişkilidir. Kristalin boyutu Scherrer formülü,

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} \quad (3.20)$$

ile verilir. Burada, β ; x-ışını kırınımı sonucu elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, t ; kristal ebadı, λ ; x-ışınının dalga boyu, θ ; düzlemde oluşan pikin Bragg açısı ve K ; (hematit için 0,90 değerindedir) düzeltme faktörü olan bu formül sayesinde tanecik büyüklüğü hesabı yapılabilir (Sarma, Mohan, & Shukla, 2020). Denklem (3.20)'de de görüldüğü gibi t ile β birbiri ile ters orantılıdır. Bu da demek oluyor ki piklerin geniş olması düşük kristal ebatlarının bir göstergesidir ve bu istenmeyen bir durumdur. Tanecik büyüklüğünün hesabı kristalin kalitesi hakkında da bilgi vermektedir (Hamurcu, 2014).



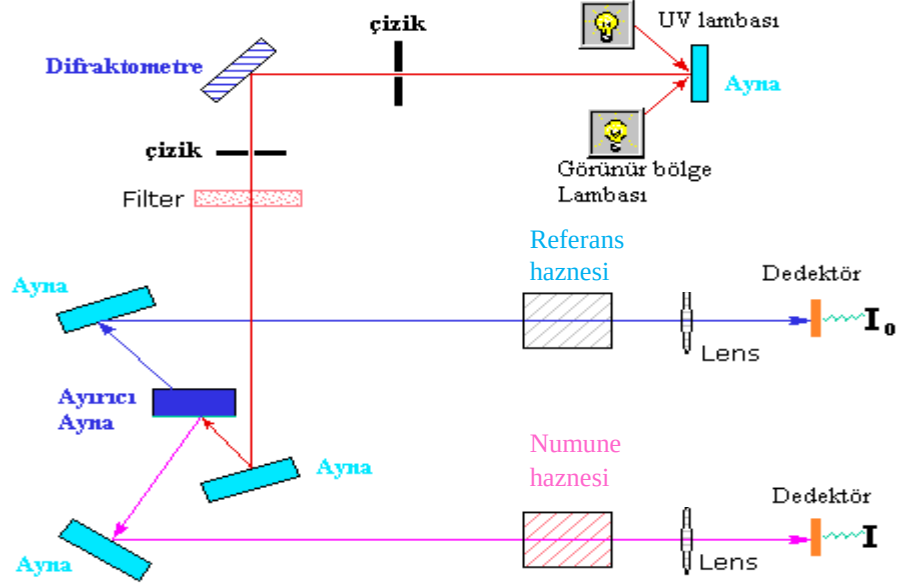
Şekil 3. 15. Xrd cihazı (Fizik Bölümü Kristal Büyütme Laboratuvarı)

3.17.2. Soğurma ölçüm sistemi

Soğurma, incelenen malzeme içerisindeki yükler ile numune üzerine düşürülen elektromanyetik dalgaların birbirleriyle etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Numune üzerine gönderilen ışınlar belli şartlar doğrultusunda yansiyabilir, geçebilir veya soğurulabilir. Soğurma analizi sırasında numune yüzeyine zarar vermeden alınan ölçümlerdendir. Yarıiletken malzemelerde optik soğurma aralığı ve yasak enerji aralığını belirlemede en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Beer-Lambert yasası elektromanyetik dalgaların numune tarafından ne kadar soğurulduğunu belirten yasadır. Bu yasaya göre, numune yüzeyinden geçen elektromanyetik dalganın şiddeti;

$$I = I_0 e^{-ad} \quad (3.21)$$

eşitliği ile verilmektedir. Buradaki I_0 ; malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddeti, I ; d kalınlığındaki materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddeti, a ; soğurma katsayısı ve d ; numune kalınlığını ifade etmektedir.



Şekil 3. 16. Soğurma ölçüm sisteminin şematik gösterimi (Sarıtaş, 2017)

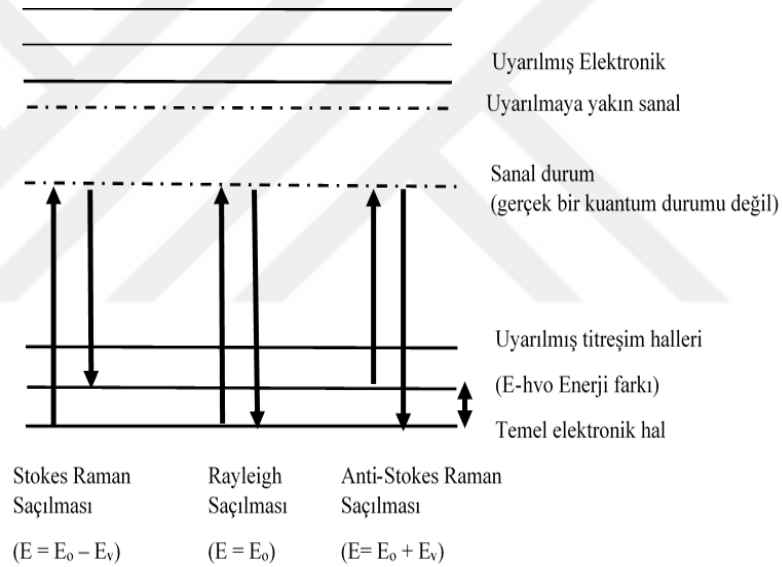


Şekil 3. 17. Soğurma ölçüm cihazı (Fizik Bölümü Kristal Büyütme Laboratuvarı)

3.17.3. Raman spektroskopisi sistemi

Raman etkisi olarak bilinen elastik olmayan ışık saçılımı olgusunu 1928 yılında Hintli fizikçi Chandrasekhara Venkata Raman keşfetmiştir. Bu olay, ışınınkinden farklı bir frekansa sahip ve moleküller tarafından yayılan küçük bir radyasyon frekansının dalga boyundaki değişimini açıklamaktadır (Raman & Krishnan, 1928). Dalga boyundaki bu değişim saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır.

Raman spektroskopisi, bileşiklerin kantitatif ve kalitatif analizine izin vermektedir. Molekölün yapısı, simetri, elektronik ortamı ve bağlanması ile ilgili bilgi sağlayabilen moleküler titreşimler hakkında bilgi edinmek için dağınık ışığı kullanmaktadır. Bir molekölün monokromatik bir ışıkla ışıması her zaman iki çeşittir, elastik ve elastik olmayan ışık saçılımlarıdır. Elastik saçılmada, foton frekansı, dalga boyu ve enerjisinde herhangi bir değişiklik olmaz. Elastik olmayan saçılmada ise, foton bir miktar enerji kaybederek molekülerin titreşerek uyarılması ile enerji kazanabileceği veya devre dışı bırakılması sebebiyle foton frekansındaki kayma ile birlikte gelen saçılmadır (Kaur, 2010). Böylece, şekil 3.18’de görüldüğü gibi üç tip olay ortaya çıkabilir (Jickells & Negrusz, 2008).



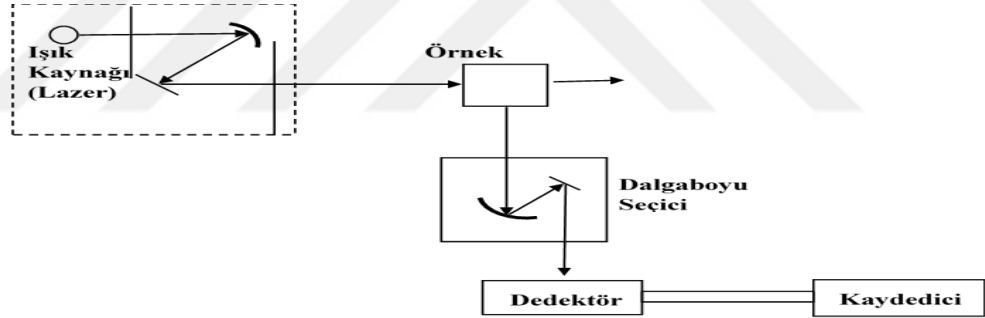
Şekil 3. 18. Raman saçılma mekanizması (Das & Agrawal, 2011)

Birincisi, bir moleköl üzerinde ışık olduğunda, molekülle etkileşime girebilir, ancak net enerji değişimi (E) sıfırdır, bu nedenle dağınık ışığın frekansı olay ışığının frekansı ile aynıdır ($E = E_0$). Bu işlem Rayleigh saçılması olarak bilinir.

İkinci olarak, ışık molekülle etkileşime girebilir ve net enerji değişimi bir moleküler titreşiminin enerjisidir. Etkileşimle ışık fotonun molekolden titreşimsel enerji kazanmasına neden olursa, o zaman saçılan ışığın frekansı, anti-Stokes Raman saçılması olarak bilinen olay ışığından ($E = E_0 + E_v$) daha yüksek olacaktır.

Üçüncüsü, eğer etkileşim molekülün fotondan enerji kazanmasına neden olursa, o zaman saçılan ışığın frekansı olay ışığından daha düşük olacaktır ($E = E_o - E_v$), bu işlem Stokes Raman saçılması olarak bilinir.

Raman spektroskopisi, elektrot yüzeylerindeki türleri karakterize etmek için kullanılan ilk titreşim spektroskopisidir. Bununla birlikte, çok düşük algılama hassasiyeti nedeniyle kendine özgü dezavantajı vardır. Yüzey türlerinin tespit hassasiyetindeki sınırlamanın üstesinden gelebilmek için Southampton Üniversitesi'nden Feischmann, Hendra ve McQuillan adsorbe edilen moleküllerin sayısını artırma ve piridin gibi çok büyük bir Raman kesiti olan bir absorbe seçme stratejisini geliştirmişlerdir. Bu sayede Raman bantları potansiyel değiştikçe yoğunlukta belirgin bir şekilde değişmiştir (Harvey, 2000). Bu önemli buluş yalnızca elektrokimyasalın yanında biyolojik ve diğer ortam ara yüzleri içinde geçerli olan yüksek hassasiyetli yüzey tanımlama teknikleri için fırsat sunmaktadır.



Şekil 3. 19. Raman spektroskopisinin şematik gösterimi (Teja & Koh, 2009)



Şekil 3. 20. Raman cihazı (DAYTAM)

3.17.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) sistemi

Taramalı elektron mikroskopu (SEM), bir numunenin büyüklüğü, şekli, bileşimi, kristalografisi, fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında mikroskopik ölçekte büyütülmüş görüntüler oluşturan bir araçtır. SEM'in temel çalışma prensibi, bir elektron kaynağından yayılan emisyon yoluyla ince odaklanmış elektron demeti oluşturulmasını içermektedir. (Goldstein et al., 2017).

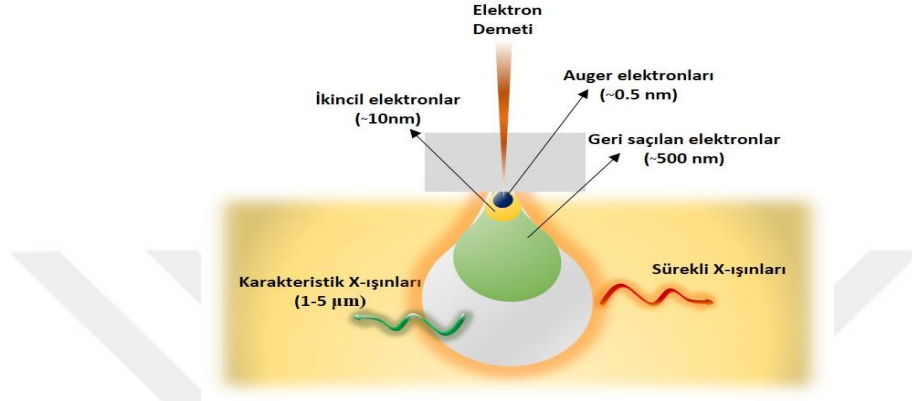


Şekil 3. 21. SEM cihazı (DAYTAM)

SEM'deki görüntü oluşumu, elektron ışını ve numune etkileşimlerinden oluşan sinyallerin alınmasına bağlıdır. SEM'de bir görüntüyü oluşturmak için kullanılan bu sinyaller ek olarak, karakteristik x-ışınları, Auger elektronları ve katodüminesans emisyonu da dahil olmak bir elektron ışını numuneye çarptığında başka sinyaller üretilebilir (Zhou, Apkarian, Wang, & Joy, 2006). Şekil 3.21'de taramalı elektron mikroskopunda elektron ışını ile numune etkileşimi tarafından üretilen çeşitli sinyallerin ve sinyallerin algılanabileceği bölgeleri göstermektedir.

Yük elektronu numune yüzeyine çarptığında hemen sıçramak yerine güçlü elektronlar numune atomu ile karşılaşmadan ve çarpışmadan önce bir süre boyunca numuneye nüfuz etmektedir. Bu olay gerçekleşirken birincil elektron ışını çeşitli sinyallerin üretildiği bir birincil uyarma bölgesi olarak bilinen bölgeyi oluşturmaktadır. Birincil elektron ışınının numune ile etkileşimiyle üretilen en yaygın sinyal ikincil elektron emisyon sinyalidir. Numunedeki atomların iyonlaşmasına neden olan birincil ışın numune yüzeyine çarptığında serbest bağlı elektronlar yayılabilir ve bu yayılan

elektronlar ikincil elektronlar olarak adlandırılmaktadır. Yaklaşık 3-5 eV'lık bir düşük enerjiye sahip olduklarından sadece numune yüzeyinin birkaç nanometre içindeki bir bölgeden kaçabilirler. Böylece ikincil elektronlar ışının konumunu doğru bir şekilde belirler ve iyi çözünürlüklü bir topografik bilgi vermektedir.



Şekil 3. 22. Taramalı elektron mikroskopunda elektron ışını ile numune etkileşimi (Zhou et al., 2006)

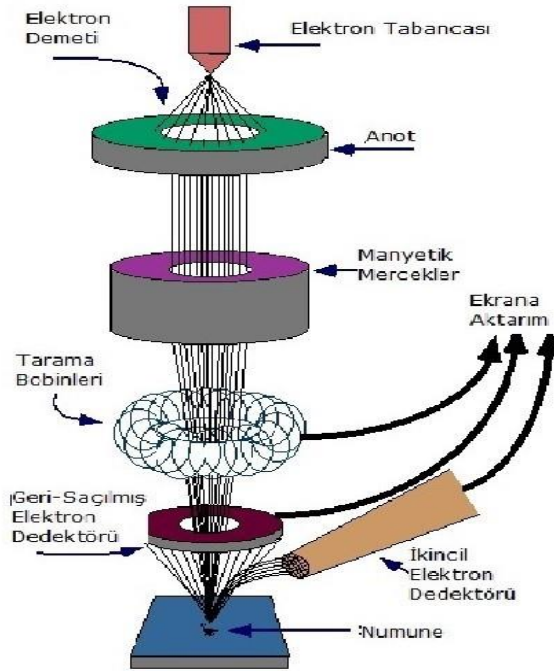
İkincil elektron temel olarak yüzey dokusunu ve pürüzlülüğünü görselleştirmek için kullanılmaktadır. SEM’de ki topografik resim ikincil elektronların kaç tanesinin dedektöre ulaştığına bağlıdır (Zhou et al., 2006).

Geri saçılmış elektronlar numune tarafından emilmelerini önleyen büyük bir enerjiye sahip olmaları nedeniyle ikincil elektronların üretildiği numune bölgesinden oldukça büyük bir bölgede üretilmektedir. Nüfuz etme derinliği ve genişliğinin büyük olması sayesinde geri saçılmış elektronlar numune yüzeyinin altında kalan yapının özellikleri hakkında bilgi taşımaktadır (Zhou et al., 2006).

Birincil elektron ışınının numune ile etkileşimiyle üretilen bir başka sinyal de karakteristik x-ışınıdır. Kimyasal bilgi sağlamak için SEM’de en yaygın kullanılan mikro analitik tekniktir. Auger elektronları, gelen elektron ışını ile bir atomun iyonlaşmasını ve bir iç kabuk boşluğunu doldurmak için bir dış kabuk elektronunun geri düşmesini takiben üretilir. Bu süreçte salınan fazla enerji bir Auger elektronu tarafından taşınabilmektedir. Taşınan elektron karakteristik bir enerjiye sahiptir ve bu nedenle kimyasal bilgi sağlamak için kullanılabilir. Auger elektronları düşük enerjiye sahiptirler. Bu yüzden yalnızca yüzeye yakın bölgeden yayılmaktadır. Sadece birkaç nanometreden kaçış derinliğine sahiptir ve temel olarak yüzey analizinde kullanılmaktadır (Zhou et al., 2006).

Numune akımı, birincil ışın akımı ve toplam yayıcı akım (geri saçılmış, ikincil ve Auger elektronları) arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle daha güçlü emisyon akımlarına sahip olan numuneler daha zayıf numune akımlarına sahip olacaktır. Numune akım görüntülemenin bir avantajı, numunenin kendi dedektörünün olmasıdır. Bu sayede istenilen yakınlıkta numuneden görüntü alınabilmektedir (Zhou et al., 2006).

Elektron ışınları, manyetik ve elektronik alanla odaklanabilmektedir ancak manyetik alan tarafından kontrol edilen elektron ışını daha küçük sapmalara sahiptir. Bu nedenle SEM sisteminde sadece manyetik alan kullanılmaktadır. “Elektromıknatıs” olarak bilenen tel bobinler SEM’de manyetik alan oluşturmak için kullanılmaktadır. Bobinlere uygulana akım ile elektronların yörüngeleri ayarlanabilmektedir (Zhou et al., 2006).



Şekil 3. 23. Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi (Sarıtış, 2017)

Sinyal üretiminde elektron ışınlarının numune ile etkileşimi numune yüzeyinin altındaki bir uyarma haciminde gerçekleşmektedir. Etkileşim hacminin derinliği numunenin bileşimine, elektron ışınının enerjisine ve açısına bağlıdır (Xu et al., 2014).

İkincil elektron dedektörü, ikinci elektronları toplayarak SEM’de görüntü oluşmasını sağlar. İkincil elektronlar düşük enerjileri olduğundan numune yüzeyinden

gelen bu ışınları toplayarak numune topografisi ve kimyası hakkında zengin bir bilgi çeşitliliği sağlamaktadır (Zhou et al., 2006).

3.17.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) sistemi

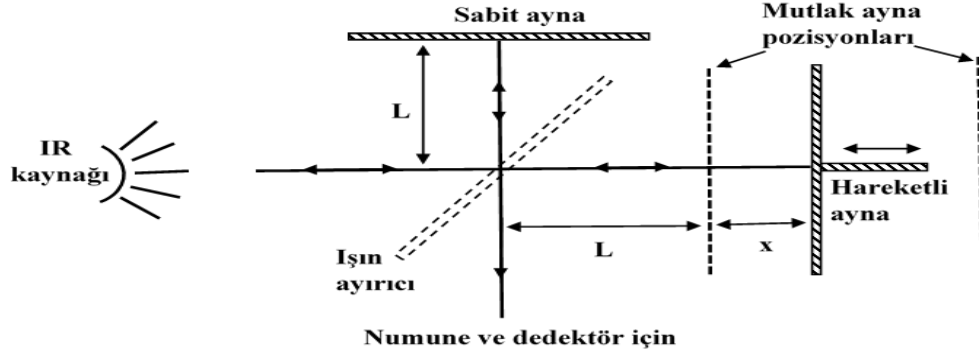
20. yüzyılın başında William W. Coblentz, yüzlerce inorganik ve organik bileşikler için moleküllerin farklı titreşim durumları arasındaki geçişlerin IR spektral bölgesinde ölçümler yapmıştır. 20.yy ortalarına kadar akademik ve endüstriyel laboratuvarlarda önemli bir yöntem olarak IR spektroskopisinin kurulmasına yol açmıştır. IR spektroskopisinde önemli bir buluş neredeyse bir asır önce Albert Michelson tarafından keşfedilen interferometre adı verilen bir enstrüman kullanılarak FT-IR spektrometrelerinin tanıtılmasıdır. 1820'lerde Fransız matematikçi Forier tarafından matematiksel bir işlem geliştirilmiş ve bu işlemin spektruma dönüştürülebileceğini fark etmiştir. Bu keşiflerin birleşimi FT-IR spektrometrelerinde kullanılan IR spektrumunun ölçülmesi ve hesaplanması için yeni bir teknolojinin gelişmesine sebep olmuştur. Ancak yapılan çalışmalarda gereken hesaplamaların karmaşıklığı ile spektroskopinin kabulü gecikmiştir. 1964'de James Coolley ve John Tukey tarafından Fourier dönüşümü algoritmasının keşfedilmesiyle spektrum hesaplama süresi saatlerden birkaç saniyeye düşürülmüştür. İlk ticari FT-IR spektroskopisinin 1969'da Digilab tarafından geliştirilmesiyle kısa bir süre sonra çizilen spektrumun görünmesi sağlanmıştır (Walia et al., 2013).

Kızılötesi spektroskopide IR radyasyonu numuneden geçirilir. Kızılötesi radyasyonun bir kısmı numune tarafından emilir ve bir kısmı ise iletilir. Elde edilen spektrum, moleküler absorpsiyon ve iletimi temsil etmektedir. Bu spektrum numunenin molekül parmak izini oluşturmaktadır ve iki benzersiz moleküler yapı aynı kızılötesi spektrumu üretmez. Kızılötesi spektroskopisi kalitatif analiz elde edilmesini sağlar ve spektrumdaki tepe noktalarının boyutu mevcut malzeme miktarının doğrudan bir göstergesidir (Y. Liang et al., 2008).

FTIR spektroskopisi sayesinde,

- Bilinmeyen malzemeleri tanımlayabilir.
- Bir numunenin kalitesini veya tutarlılığını belirleyebilir.

- Karışımındaki bileşen miktarını belirleyebilir.



Şekil 3. 24. Michelson interferometrenin optik düzeninin şematik diyagramı (Amand & Tullin, 1999)

FTIR spektrometresindeki temel donanım parçası modifiye edilmiş bir Michelson interferometresidir (Amand & Tullin, 1999). Karşılıklı olarak dik iki düzlem aynadan oluşmaktadır ve bu aynalardan biri düzleme dik olan eksen boyunca hareket edebilir. Michelson interferometresinde bir ışın ayırıcı cihaz bulunmaktadır. Bu cihaz sayesinde ışının %50'sinin hareketli aynaya geçmesine diğer %50'sinin ise sabit aynaya yansımaya izin vermektedir. Sabit aynaya giden ışın toplamda $2L$ 'lik bir optik yol uzunluğundan sonra tekrardan ışın ayırıcıya geri dönmektedir. Hareketli aynada da aynı durum söz konusudur. Hareketli ayna x uzaklığı boyunca ileri ve geri hareketler etmektedir. Bu nedenle hareketli aynadan yansıtılan ışının toplam optik yol uzunluğu $2(L+x)$ kadardır. Her iki aynadan yansıyan ışınlar ışın ayırıcı cihazına geri döndüklerinde $2x$ 'lik bir optik gecikme sergilemektedirler. Oluşan bu yol farklılığı kısmi dalgaların girişimden kaynaklanmaktadır. Kısmi dalgaların optik gecikmelerini λ 'nin katları şeklinde olduğunda yapıcı bir müdahale ettiği söylenebilir.

$$2x = m\lambda \quad (3.22)$$

burada ki m doğal sayıdır $m=0,1,2,3,\dots$

Kısmi dalgalar aşağıdaki durumda yıkıcı şekilde müdahale eder:

$$2x = (2m + 1)\frac{\lambda}{2} \quad (3.23)$$

Rekombinasyondan sonra ışın ayırıcı tarafından kısmen yansıtılır ve bu ışınlar daha sonra numune bölgesinden geçirilir. Bu bölgeden geçen ışınlar dedektör üzerine

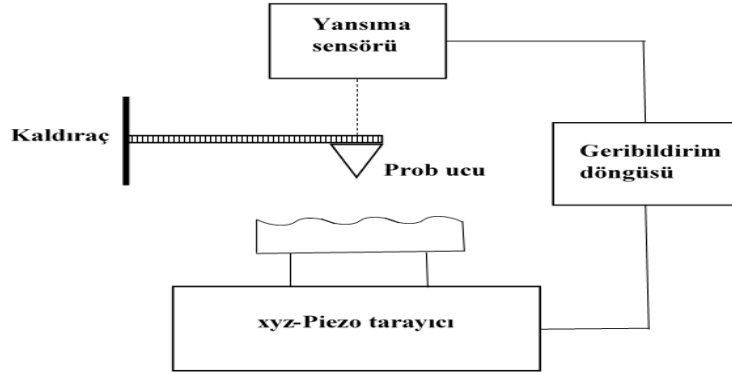
odaklanır ve kısmi ışınlar arasındaki optik yol farkının bir fonksiyonu olarak tespit edilen kızılötesi radyasyonun tüm dalga boylarındaki yoğunluğu olan interferogramı ölçmektedir (Walia et al., 2013).



Şekil 3. 25. FTIR cihazı (DAYTAM)

3.17.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) sistemi

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzeyleri görüntülemek için kullanılan bir cihazdır ve ilk olarak 1986'da Binnig, Quate ve Gerber tarafından icat edilmiştir (Binnig, Quate, & Gerber, 1986). AFM, kuvvetleri algılamak için mekanik yaylar kullanılan mekanik profilometrenin ve tarama için piezoelektrik dönüştürücüler kullanılan bir mekanizmaya sahiptir (Meyer, 1992). Taramalı tünelleme mikroskobunda (STM) sadece iletken ve yalıtkan malzemeler üzerinde çalışmalar yapılıyordu. Bu cihaz sayesinde polimerler, seramikler, kompozitler, cam ve biyolojik numunelerde dahil olmak üzere hemen hemen her türlü yüzeyi görüntüleme imkanı oluşmuştur ve numunedeki pürüzlülük, yükseklik dağılımları gibi özellikler hakkında kantitatif bilgi sunarak numunelerin morfolojisini karakterize eder. Numunelerde ölçüm alınırken ortam basıncına ya da sıvılarda özel yüzey hazırlığı yapılmadan ölçümler alınabilir.



Şekil 3. 26. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) şematik gösterimi (Nayfeh, 2018)

AFM'nin temel prensibi, konsol tipi bir yay üzerine keskin bir prob ucu monte edilmiştir. Uç ve numune arasındaki kuvvet bir sapma sensörü tarafından izlenen konsol sapmalarına neden olmaktadır. Prob ucundaki nanoyapılı keskin iğne ile yüzey arasındaki mekanik kuvvetin ölçülmesine dayanmaktadır. Kuvvetin etkisi ile sapmalar meydana gelecek ve bu sapmalarda numune yüzeyindeki topografik özelliklerin kaydedilmesini sağlamaktadır. AFM cihazında alınan ölçümlerde üç boyutlu görüntü elde edilebilmektedir. AFM cihazı yanal ve dikey nanoyapı boyutlarını ölçebilmektedir. Bu cihazlarda numune yüzeyine ve yapısına göre farklı çalışma modları bulunmaktadır (Nayfeh, 2018).

- Temas modu (itici mod): prob numunenin birkaç nanometre üzerinde tutulmaktadır. Numune ve uç arasındaki itici bir kuvvet aracılığı ile bu modda etkileşmektedir. Numune ile uç arasındaki mesafe sabit tutulur ve numune yüzeyi boyunca tarama yapılmaktadır. Ortaya çıkan yükseklik haritası numune yüzeyinin topografisini temsil etmektedir.

- Temassız mod (çekici mod): prob numunenin birkaç on nanometre üzerinde tutulmaktadır. Doğal frekansının üzerinde titremeye ayarlanır ve çekici bir moleküler kuvvet vasıtasıyla etkileşime girmektedir



Şekil 3. 27. AFM cihazı (DAYTAM)

3.18. Büyütme Parametreleri

Elektrokimyasal olarak ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmin büyütülmesi oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak altlık üzerine büyütme yapılmıştır. Referans elektrot olarak 3,5M'lık Ag/AgCl , karşıt elektrot Pt tel ve büyütme yapılacak altlık olarak da ITO tercih edilmiştir. En başta tuzları karıştırmak için 1M H_2O_2 ve deiyonize su ile birlikte 100ml'lik solüsyon hazırlandı. Hematitin oluşturulması için kullanılan tuzlar 5 mM $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 mM K ve 0,1 M KCl kullanılarak sulu ortamda çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti koyu kahve tonlarındadır ve zaman geçtikçe rengi açık sarıya dönmektedir. pH değeri her bir çözelti için sabit 3,3 olarak kaydedilmiştir. Bu çalışmada 0 ile -0,3V arası potansiyel uygulanarak dönüşümlü voltametri tekniği ile büyütme yapılmıştır. Döngü sayısı 30 ve tarama hızı 10 mV/s olarak seçilmiştir. Büyütme sonrasında oluşan filmler 500°C, 550°C ve 600°C'de tavlama işlemi yapılarak farklı sıcaklıklarda hematit yapısı elde edilmiştir.

3.19. Tavlama Fırını

Malzemelerin belli bir sıcaklığa çıkarılması, belli bir süre muhafaza edilmesi ve daha sonra isteğe bağlı olarak sıcaklığın düşürülmesi işlemi tavlama fırınlarında gerçekleştirilmektedir. Tavlama işlemi, malzemenin mukavemetini, sertliğini, yapıdaki düzensizliklerin giderilmesi, altlıkların temizlenmesi, malzeme yüzeyindeki oksitleme veya yüzeyden oksijen koparmak gibi çalışmaların tercihli bir şekilde yapıldığı sistemdir. Bu çalışmada ilk olarak tavlama fırını, altlık olarak kullanılan ITO'nun temizleme

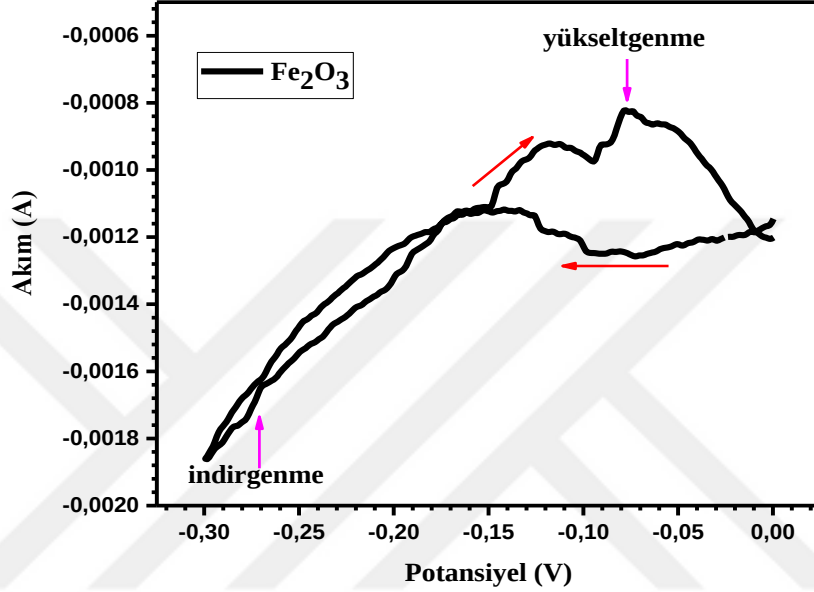
işleminde sonra altlık yüzeyinin daha da iyileştirmek için hava ortamında 300°C’de 30 dakika boyunca tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Hazırlanan altlıklar elektrokimyasal büyütme yönteminde kullanılmıştır. Hematit yapısında tavlamanın etkisi incelendiği için farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi yapılmıştır. Bu çalışmada 500°C, 550°C ve 600°C’de hava ortamında 2 saat boyunca tavlama işlemi yapılmış ve numuneler kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3. 28. Tavlama fırını (Fizik Bölümü Kristal Büyütme Laboratuvarı)

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1. Dönüşümlü Voltamogram ile Fe₂O₃ İnce Filminin Potansiyelinin Belirlenmesi

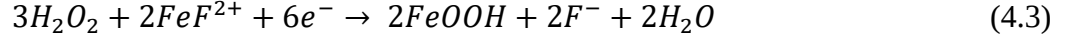


Şekil 4. 1. ITO altlık üzerine büyütülen Fe₂O₃ ince filminin dönüşümlü voltamogramı

Elektrokimyasal büyütme yönteminde dönüşümlü voltamogram uygulaması kullanılarak Şekil 4.1’de 5 mM FeCl₃.6H₂O, 5 mM KF, 0,1 M KCl ve 1 M H₂O₂ çözeltisi içerisinde ITO altlık üzerine Fe₂O₃’ün potansiyel değerinin incelendiği voltametrik davranışı göstermektedir. Fe₂O₃’ün indirgenmesi için 0 V ile -0,3 V arasında tarama yapılmıştır. Şekil 4.1’den görüldüğü gibi katodik potansiyele doğru gidildikçe Fe₂O₃ indirgenmektedir. Yaklaşık -0,15 V’den sonra Fe₂O₃’ün yüzeye tutunmaya başladığı ve -0,3 V’ye kadar devam ettiği görülmektedir. pH’ı 3,3 olan asidik çözelti içerisinde anodik potansiyelerde de Fe₂O₃’ün yüzeye tutunması gözlemlenmiştir. Şekilden de görüldüğü Fe₂O₃’ün belirtilen şartlar altında 0 ile -0,3 V arasında hem katodik yönde hem de anodik yönde altlık üzerine büyüme gerçekleşmiştir.

Elektrokimyasal büyütme yöntemiyle ITO altlık üzerine büyütülen ince filmler reaksiyona sonucuna göre FeOOH oluşumu göstermektedir.

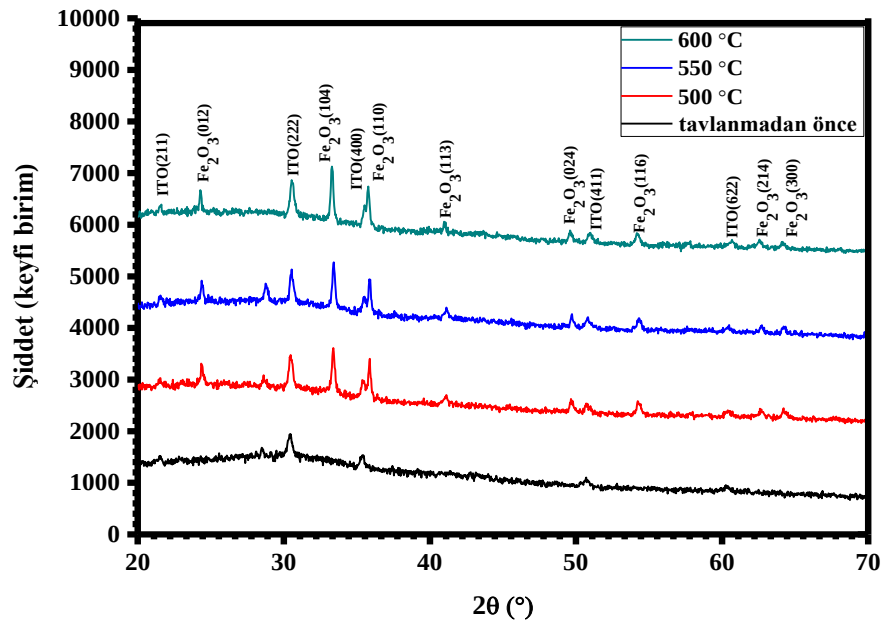




Tavlama işlemi uygulanan filmler amorf yapılı FeOOH yapısından Fe₂O₃ ince film yapısına dönüşmektedir.

4.2. ITO Üzerine Büyütülen Fe₂O₃ Filmlerinin XRD Analizleri

Elektrokimyasal büyütme yöntemiyle ITO altlık üzerine büyütülen filmlerin ve farklı tavlama sıcaklıklarında oluşan Fe₂O₃ ince filmlerinin XRD kırınım deseni Şekil 4.2’de verilmiştir. Elektrokimyasal büyütme sonrasında alınan XRD sonuçlarında herhangi bir hematit ince filminin kristal yapısına rastlanmaz iken 500°C, 550°C ve 600°C’de tavlanan ince filmlerde 2θ=24°, 33°, 35°, 41°, 49°, 54°, 62° ve 64° açılarında sırasıyla (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) ve (300) (Referans Kodu 00-001-1053) yönelimlerde karakteristik hematit pikleri gözlemlenmiştir. Farklı tavlama sıcaklıkları sonucu elde edilen karakteristik hematit filmlerinin romboedrik yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 2. ITO altlık üzerine büyütülen Fe₂O₃ filmlerinin farklı tavlama sıcaklığında ki XRD grafikleri

Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı Fe_2O_3 ince filmlerin en şiddetli piki $2\theta=33^\circ$ açısına karşılık (104) yöneliminde olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça hematit ince film yapılarında iyileşmeler ve pik şiddetlerinde artışlar gözlemlenmiştir. Hematit yapısının en iyi olduğu sıcaklık 600°C ve bu sıcaklıkta hematit piklerinin şiddeti diğer sıcaklıklara göre en yüksek değeri göstermiştir. Tavlama sıcaklığının maksimum sıcaklık olarak 600°C seçilmesinin sebebi, altlık olarak kullanılan ITO bu sıcaklık üzerine çıkıldıkça yapısında bozulmalarının olması ve erimeye başlamasıdır.

Çizelge 4.1'de elektrokimyasal olarak büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerinin büyütme sonrasında 500°C , 550°C ve 600°C 'de ki sıcaklıklarda tavlandıktan sonra alınan XRD grafikleri yardımıyla hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri verilmektedir. Fe_2O_3 filmlerinin tanecik büyüklüğü değeri ve düzlemler arası mesafe Scherrer denkleminde hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonrasında tavlama sıcaklıkları sırası ile (012) yönelimli FWHM değerleri 0,19; 0,13 ve 0,16 olarak ölçülmüş ve bunlara karşılık hesaplanan tanecik büyüklüğü değerleri sırasıyla 428,62; 624,99 ve 508,51 Å olarak hesaplanmıştır. (104) yönelimli hematit pikleri için FWHM değeri 0,21; 0,21 ve 0,19 belirlenmiş ve bunlara karşılık hesaplanan 395,52; 395,60 ve 437,34 Å olarak tanecik büyüklüğü değerleri hesaplanmıştır. Aynı şekilde (110) yönelimli pikler için 0,13; 0,16 ve 0,22 olan FWHM değerine göre hesaplanan tanecik büyüklüğü değerleri 642,07; 522,40 ve 379,48 Å olarak bulunmuştur. (113) yöneliminde ise 0,10; 0,12 ve 0,03 olan değerlerinin tanecik büyüklüğü değerleri 851,42; 708,69 ve 2846,86 Å olarak hesaplanmıştır. Yönelimi (024) olan pikler için FWHM değerleri 0,09; 0,25 ve 0,05 olarak ölçüldü ve bunlara karşılık gelen 973,14; 350,53 ve 1755,54 Å değerleri hesaplanmıştır. (116) yöneliminde olan hematit pikleri için FWHM değerleri 0,11; 0,14 ve 0,37'ye karşılık 811,57; 638,61 ve 241,50 Å olarak tanecik büyüklüğü değerleri belirlenmiştir. Elde edilen yedinci hematit piki (214) için de FWHM değerleri 0,03; 0,03 ve 0,20 olarak ölçüldü ve 3121,06; 3123,98 ve 464,87 Å olan tanecik büyüklükleri değerleri hesaplanmıştır. Son olarak da (300) yönelimli hematit piki için FWHM değerleri 0,16; 0,03 ve 0,05 olarak bulunmuş ve bunlara karşılık tanecik büyüklüğü değerleri 586,99; 3149,44 ve 1881,31 Å olarak hesaplanmıştır.

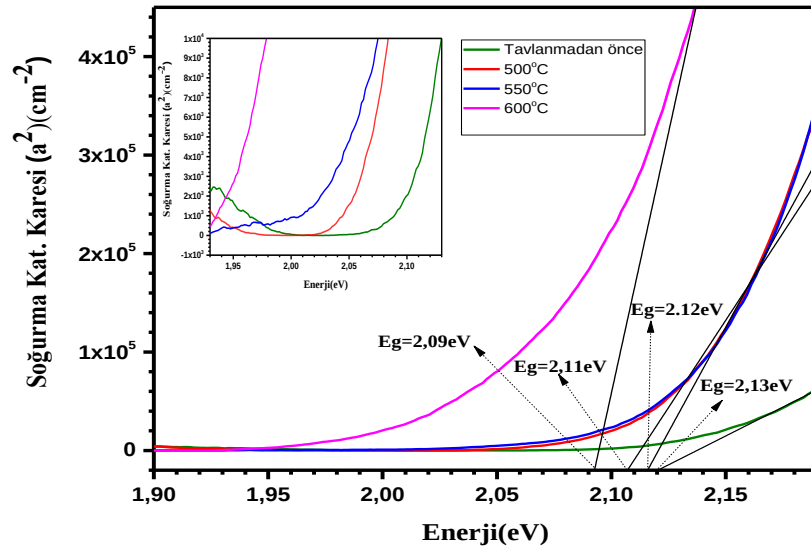
Çizelge 4.1 ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 filmleri için hesaplanan kristal büyüklükleri göstermektedir

(hkl)	FWHM	Şiddet	2θ	d- değeri	Tanecik Büyüklüğü (D) Å	Tavlama Sıcaklığı
(012)	0,19	1764,51	24,35	3,65	428,62	500°C
	0,13	1682,51	24,35	3,65	624,99	550°C
	0,16	1792,19	24,34	3,65	508,51	600°C
(104)	0,21	2066,04	33,33	2,69	395,52	500°C
	0,21	2033,95	33,41	2,68	395,60	550°C
	0,19	2241,53	33,33	2,68	437,34	600°C
(110)	0,13	1855,17	35,84	2,50	642,07	500°C
	0,16	1705,94	35,84	2,50	522,40	550°C
	0,22	1853,87	35,76	2,51	379,48	600°C
(113)	0,10	1157,89	41,19	2,19	851,42	500°C
	0,12	1160,95	41,12	2,19	708,69	550°C
	0,03	1176,45	40,96	2,20	2846,86	600°C
(024)	0,09	1075,89	49,62	1,84	973,14	500°C
	0,25	1033,08	49,70	1,83	350,53	550°C
	0,05	1014,60	49,54	1,84	1755,54	600°C
(116)	0,11	1035,14	54,26	1,69	811,57	500°C
	0,14	953,14	54,26	1,69	638,61	550°C
	0,37	959,13	54,19	1,69	241,50	600°C
(214)	0,03	891,51	62,60	1,48	3121,06	500°C
	0,03	815,11	62,77	1,48	3123,98	550°C
	0,20	835,20	62,53	1,48	464,87	600°C
(300)	0,16	897,11	64,26	1,45	586,99	500°C
	0,03	791,68	64,26	1,45	3149,44	550°C
	0,05	789,92	64,17	1,45	1881,31	600°C

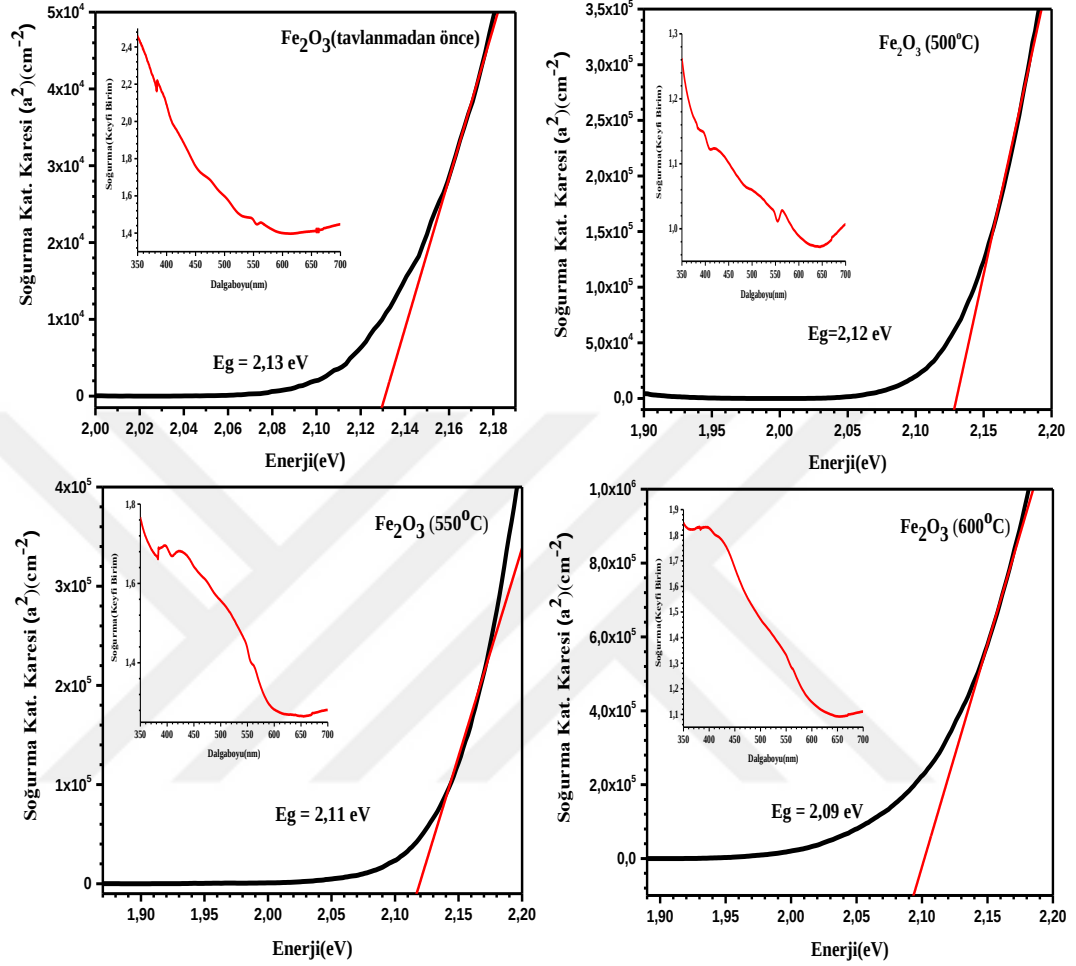
Tüm değerlerden de anlaşıldığı gibi FWHM değerleri ile yani yarı yükseklik pik genişliği ile tanecik büyüklüğü arasında ters orantı vardır. Pik genişliği arttıkça tanecik büyüklüğü azalmakta ve bu istenmeyen bir durumdur. XRD analizleri ve hesaplamalar sonucunda da belirtildiği gibi tavlama sıcaklığı arttıkça hematit piklerinin şiddetleri ve tanecik büyüklüğünde artışların olduğu gözlemlenmiştir.

4.3. ITO Üzerine Büyütülen Fe₂O₃ Filminin Soğurma Analizleri

Elektrokimyasal büyütmeye yöntemi ile ITO altlık üzerine büyütilen Fe₂O₃ ince filmlerinin soğurma grafikleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Tavlanmadan önce, 500°C, 550°C ve 600°C’de ki hematit filmlerinin soğurma katsayısının karesine karşılık enerji ve soğurma spektrumlarının grafikleri verilmiştir. Soğurma katsayısının karesinin (α^2) enerjiye ($h\nu$) bağlı grafiğindeki eğrilere fit yapılarak Fe₂O₃ ince filmlerinin yasak enerji aralıkları (E_g) belirlenmiştir. Büyütme sonrası elde edilen hematit ince filmin ve farklı sıcaklıklarında tavlanan Fe₂O₃ ince filmlerinin yasak enerji aralıkları 2,0 ile 2,2 eV arasındaki değerler olarak belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça hematit ince film yapısının yasak enerji aralığı değerleri azalmaktadır.



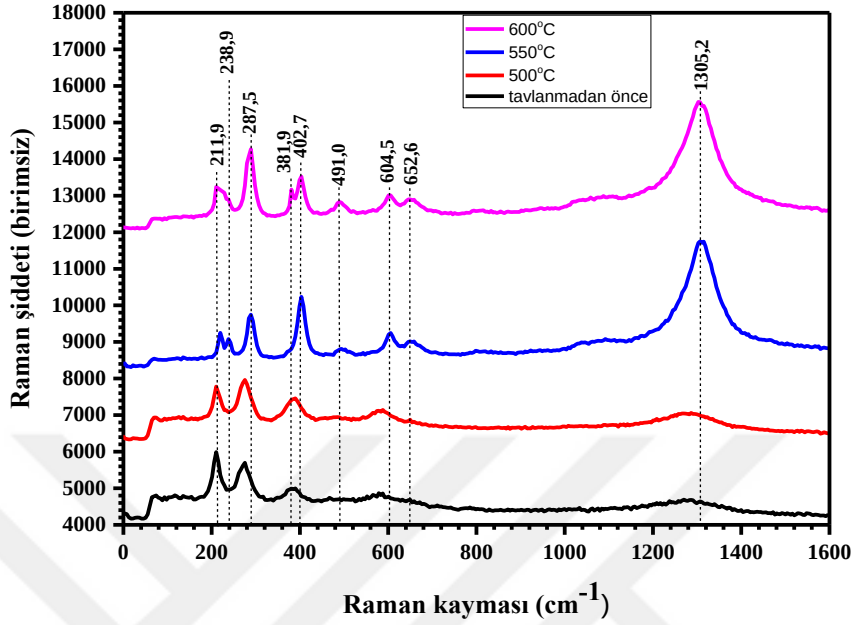
Şekil 4. 3. ITO altlık üzerine büyütilen Fe₂O₃ filmlerinin tüm sıcaklıklardaki soğurma grafikleri



Şekil 4. 4. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarında ki soğurmaya grafikleri

4.4. ITO Üzerine Büyütülen Fe_2O_3 Filminin Raman Analizleri

Raman spektroskopisi, farklı oksitlerin tanımlanması ve ayrıştırılması için uygun bir tekniktir. Şekil 4.5’de numune yüzeyinde elde edilen Raman spektrumları belirtilmiştir. Çizelge 4.2’de hematit film yapısına ait farklı sıcaklıklarda Raman verileri ve hematit ince filminin Raman modları verilmiştir. Tavlama öncesi (209,8; 274,7; 383,8; 465,8; 585,5; 1277,9 cm^{-1}) ve 500°C’de (209,8; 274,7; 388,1; 482,6; 585,5; 1280,1 cm^{-1}) hematit pikleri belirgin olarak gözlenmektedir.



Şekil 4. 5. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarında ki Raman grafikleri

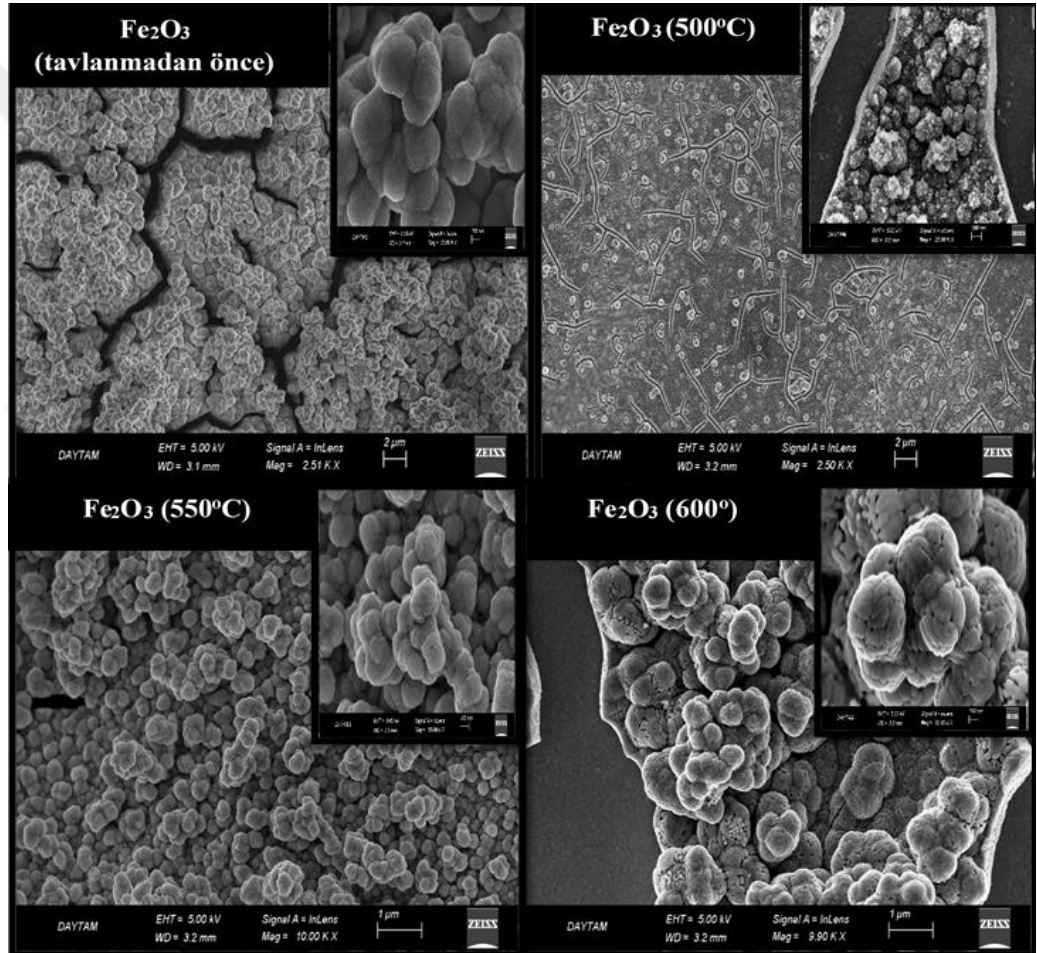
550°C (218,1; 238,9; 387,5; 402,7; 495,0; 604,5; 654,8; 1309,6 cm^{-1}) ve 600°C'lık (211,9; 287,5; 381,9; 402,7; 491,0; 604,5; 652,6; 1305,2 cm^{-1}) tavlama sonrası hematit piklerinde ki değerlerde artışların olduğu gözlemlenmiştir. Hematit ince filmlerinde tavlama sıcaklığı arttıkça Raman piklerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2 Fe_2O_3 ince filmlerin Raman değişimleri ve modları

Sıcaklık	Değişim (cm^{-1})	Mod
(tavlama öncesi)	209,8; 274,7; 383,8; 465,8; 585,5; 1277,9	$[A_{1g}(225)]$, $[E_g(293)]$, $[E_g(412)]$,
(500°C)	209,8; 274,7; 388,1; 482,6; 585,5; 1280,1	$[A_{1g}(498)]$, $[E_g(247)]$,
(550°C)	218,1; 238,9; 387,5; 402,7; 495,0; 604,5; 654,8; 1309,6	$[E_g(613)]$, $[E_g(299)]$,
(600°C)	211,9; 287,5; 381,9; 402,7; 491,0; 604,5; 652,6; 1305,2	$[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(1320)]$

Raman spektrumunda, iki A_{1g} fonon modü, beş E_g fonon modü ve $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$ modü gibi sekiz tane fonon çizgisinin ortaya çıkması beklenmektedir. 225 ve 498 cm^{-1} 'deki pikler A_{1g} fonon moduyla ilişkiliyken 247, 293, 299, 412 ve 613 cm^{-1} 'deki pikler E_g moduyla ilişkilidir. 1320 cm^{-1} 'deki yoğun özellik, antiparalel yakın spin sitelerinde oluşturulan iki magnonun etkileşiminden kaynaklanan, iki magnon saçılmasına atfedilmektedir (De Faria, Venâncio Silva, & De Oliveira, 1997).

4.5. ITO Üzerine Büyütülen Fe_2O_3 Filmlerinin SEM Görüntü Analizleri

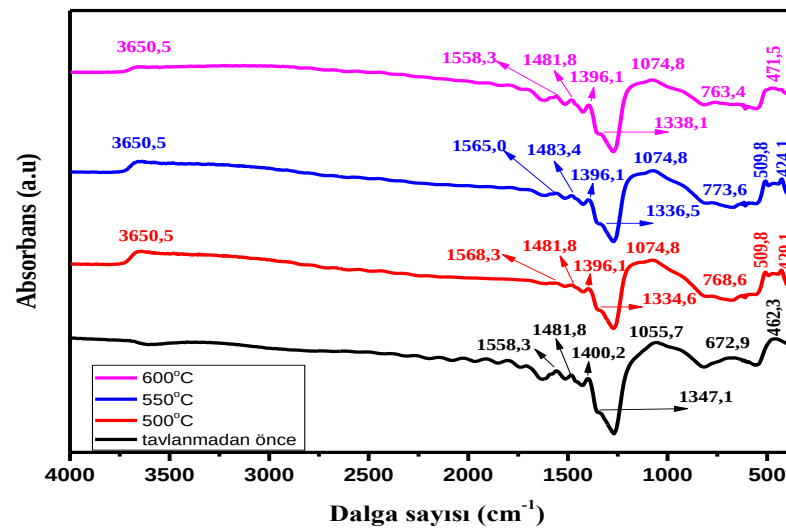


Şekil 4. 6. ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki SEM görüntüleri

Elektrokimyasal olarak ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filminin yüzey morfolojisi görüntüleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. SEM ölçümleri yardımıyla filmlerin yüzeyinde kristal taneler bulunduğu gözlemlenmektedir. Tavlanmadan önce filmin SEM görüntüsünde tanecikler tüm yüzey alanına yayılmış ve yüzey alanında küçük çatlaklar

oluşturmuştur. Film yüzeyinde farklı yerlerinde üst üste yığılmalar oluşmuştur. 500°C tavlama işlemi sonrasında alınan SEM görüntüsünde yer yer çatlakların ve yığılmaların olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça yapı arasındaki çatlaklar daha belirgin bir hal almaktadır. 550°C’de tavlanan hematit ince filmindeki nanopartiküllerin bazı yüzey bölgelerinde daha fazla birikme göstermektedir. Bu sıcaklıkla tavlamadan sonra üst üste biriken Fe₂O₃ tanecikleri belirgin olarak görülmektedir. Hematit filminin 600°C tavlama sonrasında ITO yüzeyinde oluşan görüntüde taneciklerin boyutlarında büyümeler görülmektedir. Diğer sıcaklıklarda olduğu gibi yığılmalar oluşmuş ancak oluşan çatlaklar daha belirgin bir hal almıştır. Çatlaklar da genişlemeler mevcuttur. Bu çatlakların oluşmasını nedeni yüzey aktif malzemelerin entropi yönelimlerinden dolayıdır. Entropi kaynaklı taneciklerin enerjisinin minimuma, düzensizliğinin maksimuma ulaştırma amaçlı hareketleridir. Bir diğer neden ise tavlama işlemi yüzeyden başlayıp daha sonra alt tabakalarda devam eden bir işlemdir. Yüzeyde gerekli yapı oluştuğunda devam eden tavlama işlemiyle filmin içerisinde kalan sıvı fazlar buharlaşmak için film yüzeyinde çatlaklar oluştururlar. Film alt tabakalarındaki yapılar buharlaşmak için kendilerine alan oluşturmaktadırlar.

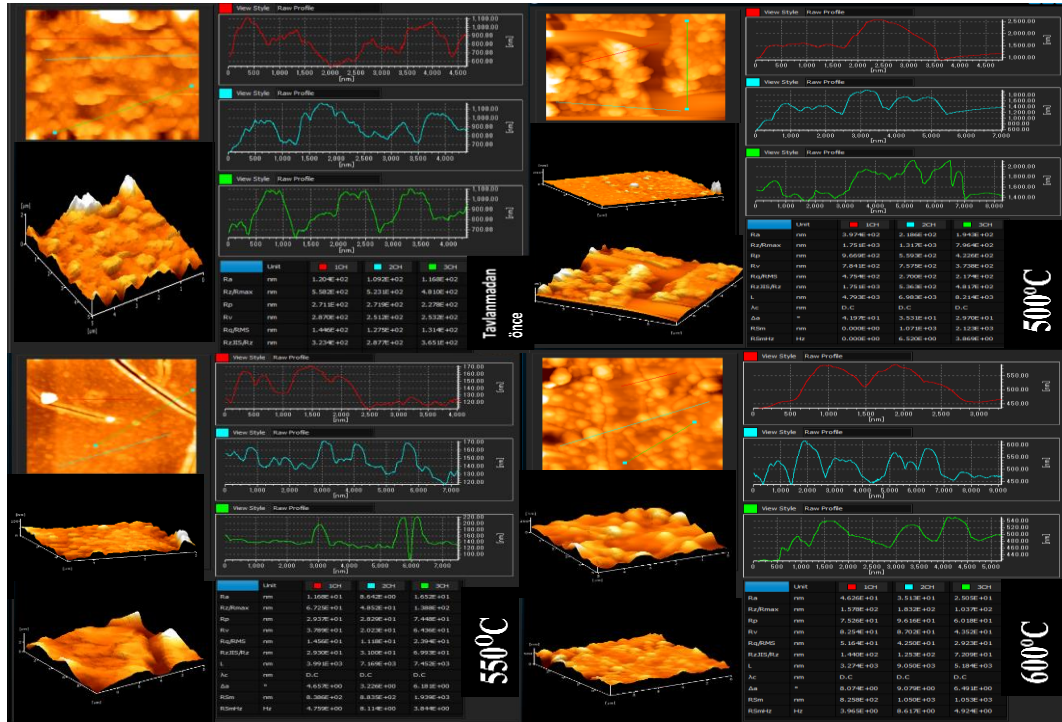
4.6. ITO Üzerine Büyütülen Fe₂O₃ Filmlerinin FTIR Analizleri



Şekil 4. 7. ITO altlık üzerine büyütülen Fe₂O₃ ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki FTIR grafikleri

Elektrokimyasal büyütme tekniği ile ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerin tavlama öncesi ve hava ortamında 500-600°C arasında değişen farklı tavlama sıcaklıklarında ki FTIR grafikleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Büyütme sonrası Fe_2O_3 ince filminde 462,3, 672,9, 1055,7, 1347,1, 1400,2, 1481,8 ve 1558,3 cm^{-1} ’de FTIR pikleri oluşmaktadır. 500°C’de ki tavlama sonrasında 429,1, 509,8, 768,6, 1074,8, 1334,6, 1396,1, 1481,8, 1568,3 ve 3650,5 cm^{-1} dalga sayılarında FTIR pikleri gözlenmektedir. Tavlama sıcaklığının 550°C olduğu Fe_2O_3 ince filminde ki FTIR dalga sayıları 424,1, 509,8, 773,6, 1074,8, 1336,5, 1396,1, 1483,4, 1565,0 ve 3650,5 cm^{-1} ’de pikleri gözlemlenmiştir. Son olarak 600°C’de ki tavlama sonucunda 475,5, 763,4, 1074,8, 1338,1, 1396,1, 1481,8, 1558,3 ve 3650,5 cm^{-1} ’de FTIR hematit piklerinin olduğu gözlemlenmiştir. ITO altlık üzerine büyütülen hematit ince filmlerinin farklı sıcaklıklarda tavlanaşına rağmen 1074,8, 1396,1 ve 3650,5 cm^{-1} ’de değerlerin değişmediği gözlemlenmiştir. FTIR piklerindeki değişimler Fe-O bağının titreşimi ile O-H bağının gerilme ve bükülme karakteristiğinden kaynaklanmaktadır.

4.7. ITO Üzerine Büyütülen Fe_2O_3 Filmlerinin AFM Görüntü Analizleri



Elektrokimyasal olarak ITO altlık üzerine büyütülen 500°C, 550°C ve 600°C’de ki sıcaklıklarda tavlanan Fe₂O₃ ince filmlerinin atomik kuvvet mikroskobu ile incelenen yüzeyleri ve yüzey özellikleri gözlemlenmiştir. Filmlere ait çizgi profili, 5µ ve 10µ’da ki 3 boyutlu diyagramları şekilde verilmiştir. Tavlama öncesinde alınan AFM görüntülerinde homojen olmayan bir dağılım ve birikmeler görülmektedir. Tavlama öncesindeki numunedeki yüzey pürüzlülük değeri (Ra) 12 nm olup, maksimum yüksekliği (Rp) 27 nm ve maksimum derinlik (Rv) 28 nm’dir. Ortalama pürüzlülük değeri olarak kullanacağımız Rq/RMS değeri 14 nm’dir ve bu değer hemen hemen çizgisel pürüzlülük değeri ile uyumludur. 500°C sıcaklıkta tavlanan Fe₂O₃ ince filminde yer yer tepeler ve çukurlar görülmektedir. Film yüzeyinde yığılmalara benzer daha sıkı bir yapının mevcut olduğu görülmektedir. 500°C’de yüzey pürüzlülük değeri yaklaşık 39 nm olup, maksimum yükseklik 96 nm ve maksimum derinlik 78 nm’dir. Ortalama pürüzlülük değeri 47 nm olup hemen hemen çizgisel pürüzlülük değeri ile uyumludur. 550°C’de tavlanan Fe₂O₃ ince filminde yer yer tepeler ve daha derin çukurlar olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta tavlanan film yüzeyinde tanecikli yapıların oluştuğu ve yığılmalar şeklinde birikmelerin olduğu görülmektedir. 550°C’de yüzey pürüzlülük değeri 11 nm olup, maksimum yükseklik 29 nm ve maksimum derinlik 37 nm’dir. Ortalama pürüzlülük değeri 14 nm olup bu değer hemen hemen çizgisel pürüzlülük değeri ile uyumludur. Son olarak 600°C’de tavlanan Fe₂O₃ ince filminde yüzey pürüzlülük değeri 46 nm, maksimum yükseklik 75 nm ve maksimum derinlik 82 nm’dir. 600°C’de ortama pürüzlülük değeri Rq/RMS 51 nm olup yaklaşık olarak çizgisel pürüzlülük değeriyle uyumlu olduğu görülmektedir. AFM analizi sonucunda tavlama işlemi uygulanan numuneler sıcaklık arttıkça ortalama pürüzlülük değerleri de artmaktadır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

İnce film büyütme için birçok fiziksel ve kimyasal yöntem bulunmasına rağmen, elektrokimyasal büyütme tekniğini düşük maliyetli, kolay uygulanabilirliği, yüzey alanının istenilen şekilde ayarlanabilmesi, büyütme zamanının kolayca değiştirilebilmesi, büyütme sıcaklığının kontrolü ve çevre dostu olması gibi pek çok üstün özelliğinden dolayı daha fazla dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal olarak ITO altlık üzerine ince film olarak büyüttüğümüz Fe_2O_3 , çevre dostu özellikleri, bol rezervlerinin bulunması, yüksek fotokorozyon direnci ve yüksek kararlılığa sahip olması sebebi ile sulu ve alkali çözeltiler içinde daha avantajlı olan bir demir oksit çeşididir.

5.1. Büyütme Parametrelerinin Hematit İnce Filmler Üzerindeki Etkileri: molarite, pH, büyütme potansiyeli, büyütme süresi ve tavlama sıcaklığı

Hematit ince filmleri, elektrokimyasal büyütme tekniğiyle ITO altlık üzerine (belirlenen optimum şartlar altında) büyütülmüş ve bu filmler üzerine uygulanan farklı tavlama sıcaklıklarıyla filmlerde oluşan değişimler karakteristik olarak incelenmiştir. Elektrokimyasal yöntemde önemli parametrelerden biri üzerinde çalışma yapılacak olan elektrotun iletken özelliğe sahip bir altlık olması gerekmektedir. Ticari olarak alınan ITO ($15\text{-}25\ \Omega$ direnç) iletken bir malzemedir. Büyütme öncesi altlık olarak kullandığımız ITO'nun yüzeyinde oluşmuş veya oluşabilecek kirlilikleri minimuma indirmek için temizleme prosesi ve iletkenliğini arttırmak için tavlama işlemi uygulanmıştır.

5.1.1. Molaritenin etkisi

Elektrokimyasal büyütme tekniğinde üç elektrotlu sistem tercih edilmiştir. Bu sistemde ITO çalışma elektrotu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal büyütme yöntemiyle ITO altlık üzerine hematit ince filmini elde etmek için $5\ \text{mM}\ \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $5\ \text{mM}\ \text{KF}$, $0,1\ \text{M}\ \text{KCl}$ ve $1\ \text{M}\ \text{H}_2\text{O}_2$ öncülleri kullanılarak sentezlenmiştir. Elektrokimyasal büyütmede çözeltinin konsantrasyonu önemli parametrelerdendir çünkü düşük veya yüksek molarite filmin kalınlığını, kalitesini ve büyüme oranı üzerinde istenmeyen etkilerin oluşmasını sağlayabilir. Sulu çözeltilerde elektrolitin konsantrasyonu arttıkça nanopartiküllerin boyutlarında da artış olduğu

bilinmektedir. Meng, Sharmin, Lassoued ve diğerlerinin yaptığı çalışmalarda da belirtildiği gibi elektrolit konsantrasyonundaki değişimler nanopartikül yapısını doğrudan etkilemektedir. Genel olarak elektrolitin konsantrasyonu arttırıldığında nanopartiküllerin de boyutunda artışların olduğu belirtilmiştir. Ancak çözelti konsantrasyondaki farklılıklar nanopartiküllerin tercihli yöneliminde pek bir fark oluşturmamaktadır. (Lassoued, Dkhil, Gadri, & Ammar, 2017; Meng et al., 2016; Sharmin & Podder, 2019)

Meng ve diğerleri, ITO altlık yüzeyine katodik elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle farklı molaritedeki FeCl_2 ve FeCl_3 tuzlarını kullanarak Fe_2O_3 ince filmlerini oluşturmuşlardır. Elektrolit konsantrasyonlarında değişiklikler yaparak hematit ince filmler üzerindeki etkisini incelemiştir. Sonuçta olarak, elektrolit konsantrasyonundaki artışın nanopartikül boyutlarını etkileyeceğini ve boyutlarda artışların olduğunu belirtmişlerdir (Meng et al., 2016).

Sharmin ve diğerleri, mikroskop cam lamalar üzerine spreylendirilmiş piroliz yöntemiyle Mg katkılı Fe_2O_3 ince filmi sentezlemiştir. Mg konsantrasyonunu 0, 2, 4, 6, 8, 10% oranında değiştirilerek film yapısındaki değişimleri gözlemlemiş ve yapılan bu çalışmada Mg konsantrasyonunun artmasıyla kristal boyutunun 29 ile 87 nm arasında artışların olduğunu belirtmişlerdir (Sharmin & Podder, 2019).

Lassoued ve diğerleri, kimyasal çökeltme yöntemiyle bu tez çalışması kapsamında bizimde kullandığımız demir (III) klorit heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzunu kullanmışlardır. Öncül olarak seçilen tuzun 80°C 'de 30 dakika süreyle su ile çözündürme işleminden sonra, 50 ml'lik suyla karıştırılan amonyum hidroksit (NH_4OH) çözeltisini pH değerini etkilememek için yavaş yavaş öncül tuza eklemiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için 3 saat boyunca 80°C 'de manyetik karıştırıcıda bekletildikten sonra çökeltileri santrifüjlemiş ve 80°C 'de hava ortamında kurutulduktan sonra Fe_2O_3 yapısını elde ettiklerini belirtmişlerdir. Öncül olarak seçilen tuzun molaritesini 0,05; 0,1; 0,2 ve 0,4 M'de değişiklikler yaparak bu işlemleri tekrarlamış ve sonuçta molarite arttıkça kristal boyutunun 21 ile 82 nm aralığında değiştiğini gözlemlemiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda çözeltideki öncül ürünlerin molaritesi arttırıldığında nanopartiküllerin boyutunda da artış olduğunu belirtmişlerdir (Lassoued et al., 2017).

5.1.2. pH etkisi

Çözeltinin pH değeri elektrokimyasal büyütme yönteminde önemli parametrelerdendir, asidik veya bazik durumlarda elektrolit film yüzeyinde farklı etkileşimler göstermektedir. Elektrokimyasal büyütme yöntemiyle biriktirilen nanoyapılı filmlerde üç önemli aşama bulunmaktadır; iyon taşınması, çekirdeklenme ve büyümedir. Bu elektrokimyasal biriktirme aşamaları adım adım gerçekleşmekte ve birbirleriyle etkileşime girmektedirler. Bu adımlar arasında çekirdeklenme en önemli aşama olarak kabul edilir çünkü film özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Elektrolitin asidik olması elektrokimyasal yöntemde ITO yüzeyini aktive edebildiğini, kendiliğinden çekirdeklenmeyi ve izole edilmiş Fe_2O_3 nanopartiküllerini destekleyebildiği bilinmektedir. pH değerinin değişmesi hidrojen elektrot potansiyelinin de değiştireceği için büyütme süresince uygulanan potansiyeli etkileyerek film yapısında da farklılaşmalara sebep olacaktır. pH değerinin çok düşük olduğu asidik durumlarda biriktirme potansiyelinin yükselmesi, film yapısında ve akım verimliliğinde bir değişikliğe yol açacaktır. Bu çalışmada pH değeri 3,3 olarak ölçülmüş ve elektrolitin pH değeri değiştirilmemiştir. Kuvvetli asidik koşullarda iyonlaşma daha fazla meydana geleceği için çözelti içerisindeki türler daha kısa sürede altlık üzerine tutunacaktır. pH değerindeki değişiklik çözelti içerisindeki iyon hareketlerini etkileyecek ve bu durumda ince filmin kristal yapısını değiştirecektir.

5.1.3. Büyütme potansiyelinin etkisi

Elektrokimyada önemli parametrelerden biri de büyütme potansiyelidir, potansiyel aralığı doğru seçilmez ise filmlerin elektriksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebilir. Potansiyel seçimine bağlı olarak film yüzeyinde birikme veya sıyrılma durumları gözlemlenebilir ve ayrıca doğru seçilmez ise istenmeyen maddeler film yüzeyinde birikebilmektedir. Bu çalışmada hem yükseltgenme hem de indirgenme basamaklarında altlık üzerine birikmelerin oluşabilmesi için dönüşümlü voltametri tekniği tercih edilmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme basamaklarının bulunduğu bu voltamogramda potansiyel aralığı belirlenmiştir (Şekil 4.1). Elektrokimyasal olarak ITO altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince film sentezi için potansiyel aralığı 0 ile -3 V olarak seçilmiştir çünkü bu potansiyel aralığında hem anodik yönde hem de katodik yöndeki

taramalarda çözelti içindeki türlerin altlık üzerine tutunduğu gözlemlenmiştir. Choi, Jang ve diğerleri, çalışmalarında potansiyeldeki farklılıkların ince film yapısındaki değişimleri nasıl etkilediğini incelemiş ve genellikle büyütme potansiyeli düşük olduğunda çekirdek yoğunluğunun da düştüğünü belirtmişlerdir. Düşük bir büyütme potansiyeli, düşük yoğunluklu bir çekirdek ürettiğinden çekirdek üzerinde yetiştirilen filmin tane boyutu artmaktadır (Choi et al., 2018; Jang et al., 2015).

Choi ve diğerleri, FTO altlık üzerine sabit büyütme sıcaklığında FeCl_3 , H_2O_2 , KF ve KCl kullanılarak bir elektrokimyasal büyütme yöntemiyle FeOOH yapısını elde etmişlerdir. Filmler termal olarak 600°C 'de tavlama sonrasında Fe_2O_3 ince film yapısını oluşturmuşlardır. Bu çalışma kapsamında kullanılan kimyasal tuzlar ile bizim kullandığımız kimyasallar tuzlar aynı olup, bizim çalışmamızda da öncelik olarak FeOOH yapısı elde edilmiş ve gerekli tavlama sonucunda Fe_2O_3 ince filmleri elde edilmiştir. Elektrokimyasal büyütme yöntemiyle Fe_2O_3 ince filmlerine tek aşamalı ve iki aşamalı olarak büyütme potansiyelleri uygulamışlardır. Tek aşamalı büyütmede potansiyel değeri sabit, iki aşamalı büyütmede ise biriktirme sırasında iki süreli büyütme potansiyeli uygulamışlardır. Tek aşamalı büyütmede uygulanan potansiyel $-0,005 \text{ V}$ ile $-0,45 \text{ V}$ arasında ayarlanmış ve büyüme süresi $-0,25 \text{ V}$ 'de 1 dakika ile 15 dakika arasında ayarlamışlardır. İki aşamalı büyütmede ise ikinci aşama potansiyeli $-0,25 \text{ V}$ 'a sabitlenmiş ve ilk adım potansiyeli ve büyüme süresi sırasıyla $-0,001 \text{ V}$ ile $-0,35 \text{ V}$ ve 0-180 saniye arasına ayarlamıştır. Bu iki aşama birbiri ile kıyaslanmış ve iki aşamalı olarak büyütmenin tek aşamalı büyütmeyle göre daha iyi bir fotoelektrokimyasal özelliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen analizler sonucunda potansiyel değeri azaldıkça filmin kristal yapısının iyileştiğini gözlemlemişlerdir (Choi et al., 2018).

Jang ve diğerleri, hematit ince filmlerini büyütme amaçlı potansiyel, büyütme süreleri ve sıcaklık gibi parametreler üzerinde değişiklikler yaparak ince film yapısındaki farklılıkları incelemişlerdir. Üç elektrotlu elektrokimyasal biriktirme sistemi kullanılarak $0,025 \text{ M FeCl}_3$, $1 \text{ M H}_2\text{O}_2$, $0,1 \text{ M KF}$ ve $0,1 \text{ M KCl}$ 'den oluşan çözelti $-0,1 \text{ V}$ ile $-0,35 \text{ V}$ aralığındaki farklı büyütme potansiyelleri uygulayarak film üzerindeki etkisini incelemişlerdir ve yaptıkları çalışma bizim çalışmamızın potansiyel aralığını kapsamaktadır. FTO altlık üzerine büyütülen goetitin (FeOOH) 625°C 'de 2 saat tavlama sonucunda Fe_2O_3 ince film yapısını oluşturmuşlardır. Büyütme potansiyeli

-0,1 V ile -0,35 V olan çalışmaları film kalınlıkları 227 nm ile 522 nm olarak ölçmüşlerdir ve ölçümler sonucunda büyütme potansiyeli arttıkça hematit film kalınlıklarının da arttığını belirtmişlerdir (Jang et al., 2015).

5.1.4. Büyütme süresi

Nanoboyutta yapılan çalışmalarda elektrokimyasal yöntemde büyütülen filmlerin kalınlığı önemli bir etkidir ve kalınlığı etkileyen faktörlerden birisi de biriktirme süresinin doğru seçilmesidir. Aksi durumda film istenilen durumdan daha kalın veya ince olma durumları oluşabilir bunlar nanoboyutta yapılan çalışmalar için istenmeyen bir durumdur. Eğer zaman doğru seçilmez ise filmin kalınlığı artacak ve bu durumda filmin ışığı emme oranı azalacaktır. Elektrokimyasal büyütme yöntemiyle ITO altlık üzerine büyütülen ince filmlerde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır ve döngü sayısı 30 olarak seçilmiştir. Dönüşümlü voltametri tarama hızına ve döngü sayısına bağlı olarak büyütme süreci değişmektedir. Yapılan bu çalışmada film kalınlıklarının eşit olabilmesi için tarama hızı ve döngü sayısı değiştirilmemiştir. Literatürdeki çalışmalardan edinilen bilgilere göre, elektrokimyasal büyütme yönteminde biriktirme süresi arttıkça film kalınlığı artmakta olduğu belirtilmiştir (Liu et al., 2015; Meng et al., 2016).

Meng ve diğerlerinin, ITO altlık üzerine elektrokimyasal büyütme yöntemiyle sentezlenen Fe_2O_3 filmlerin bu çalışmadaki bir adımında büyütme süreleri 0-200 saniye aralığında değiştirilmiş ve partikül boyutları karşılaştırılmıştır. 0-200 saniye arasında büyütülen filmlerin partikül büyüklüğü 0-558 nm ve ortalama parçacık boyutu 0-257 nm aralığında değiştiğini gözlemlemişlerdir. Elektrokimyasal büyütme yöntemiyle büyütülen Fe_2O_3 filmlerinde büyütme süresinin artmasıyla beraber partikül büyüklüğü ve parçacık boyutunda artışların olduğunu belirtmişlerdir. Nanopartiküllerin boyutunun ve şeklinin, biriktirme süresi, akım yoğunluğu, reaksiyon sıcaklığı ve çözelti konsantrasyonu dahil olmak üzere elektrokimyasal büyütme koşulları ile belirlendiğini göstermişlerdir (Meng et al., 2016).

Liu ve diğerleri, demir sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), sulfamik asit ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$), borik asit (H_3BO_3) tuzları ve damıtılmış su ile hazırlanan çözelti ile elektrodpozisyon yöntemiyle FTO altlık üzerine 120, 180 ve 360 saniye boyunca akım sabit tutularak büyütme yapmışlardır. Elektrokimyasal büyütme sonrasında filmler ilk 2

saat boyunca 150°C’de kül fırında tavlama işlemine maruz bırakmış ve daha sonra 2°C/dk ısıtma hızında 4 saat boyunca 520°C’de tavlama işlemi uygulamışlardır. Büyütme sonrası film mat siyah renkte Fe film yapısında iken tavlama işlemi sonrasında kırmızımsı renkte Fe₂O₃ ince film yapısı elde etmişlerdir. En son tavlama işleminde Fe₂O₃ yapısına dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Yapılan bu deney sonucunda farklı büyütme sürelerinin filme etkisine bakılmış ve büyütme süresi arttıkça filmin kalınlaştığını belirtmişlerdir (Liu et al., 2015).

5.1.5. Tavlama sıcaklığının etkisi

Elektrokimyasal büyütme tekniğiyle ITO altlık üzerine büyütülen ince filmler üzerinde tavlama sıcaklığının etkisiyle film yüzeyindeki değişimlerin incelenmesi için yapılan bu çalışmada, filmler 500°C, 550°C ve 600°C’de hava ortamında 2 saat süreyle tavlama işlemi uygulanmıştır. Büyütme sonrasında amorf yapılı olan FeOOH ince filmleri nanoyapılı ince filmlere dönüştürmek için farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanmıştır. Elektrokimyasal yöntemde altlık üzerine birikmeler genelde homojen bir şekilde olmamaktadır ve film üzerindeki yapıyı daha düzenli hale getirmek için tavlama işlemi uygulanmaktadır. Hematit ince filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiş ve elde edilen veriler doğrultusunda tavlama sıcaklığının artması ile hematit filmlerinde iyileşmelerin olduğu ve partikül boyutlarının sıcaklık ile doğru orantılı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışın nedeni yüksek tavlama işlemlerinden sonra hematit filminin partikül boyutunda bariz bir agregasyona sahip olmasıdır. Tavlama sıcaklığı arttıkça, ortalama hematit nanokristal boyutu da artmaktadır. Bunun nedeni demir ve oksijen atomlarının örgü bölgelerine dahil edilmesine yardımcı olan atomların göçünden kaynaklanmaktadır (Babar et al., 2017; Li et al., 2019; Phuan, Chong, Zhu, Yong, & Chan, 2015; Shahane, 2013). Hematit, iletim bandı kenarının enerjisi çok düşük olması sebebiyle düşük enerjili dönüşüm verimliliği sergilemektedir (Bedoya-Lora et al., 2017). Hematit gibi fotoelektrotların iletkenlik özelliklerini arttırmak için tavlama gibi işlemler uygulanarak performansları artırılabilir. Elektrokimyasal olarak oda şartlarında büyütülen hematit ince filmlerinin büyütme sonrasında tavlama, yeterli kristal yapıyı elde etmek ve kusur konsantrasyonlarını azaltmak için temel bir tedavi olarak önerilmektedir.

Li ve diğerleri, tavlama sıcaklığının hematit üzerindeki etkisinin araştırıldığı bu çalışmalarında 500°C-800°C arasında tavlama işlemi uygulamışlardır. Çalışılan bu sıcaklık aralığı bizim çalışma sıcaklığımızı da kapsamaktadır ve 500-600°C aralığındaki sıcaklıklarda da ince film yapılı hematit filmleri elde edilmiştir. FTO altlık üzerine anodik elektrokimyasal büyütme yöntemi sonucunda FeOOH nanoyapılı filmler oluşturulmuş ve tavlama sonrasında Fe₂O₃ yapısına dönüştürüldüğünü belirtmişlerdir. Yapılan bu deneysel çalışmada tavlama sıcaklıklarının karşılaştırılması sonucunda sıcaklık arttıkça hematit film partikül boyutunda artış olduğunu analizler sonucunda belirtmişlerdir (Li et al., 2019).

Babar ve diğerleri, nikel köpük (NF) substratı üzerine demir oksihidroksit (FeOOH) ince filmini elektrokimyasal büyütme yöntemiyle sentezlenmiş ve hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulamışlardır. 100-400°C aralığında hava ortamında 2 saat boyunca tavlama işlemi uygulan FeOOH ince filmlerinin tavlama işleminden sonra Fe₂O₃ ince film yapısına dönüştürülmüştür. Ancak yapılan bu çalışmada 200°C'ye kadar tavlamalarda film yapısının değişmediğini, 100-200°C'ye kadar olan sıcaklıklarda filmin amorf yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir. 200°C'den daha yüksek sıcaklıklarda Fe₂O₃ ince filmlerin oluştuğunu analizler sonucuyla da belirtmişlerdir (Babar et al., 2017).

Phuan ve diğerleri, FTO altlık üzerine katodik elektrokimyasal büyütme yöntemiyle amorf yapılı demir oksihidroksit (FeOOH) ince filmini sentezledikten sonra 400-600°C arasında değişen sıcaklıklarda tavlarken nanoyapılı Fe₂O₃ ince filmlerini elde etmişlerdir. Altlık üzerine büyütülen film ilk sarı renkte iken tavlama sonrasında kahverengine dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Farklı tavlama sıcaklıklarında sentezlenen nanoyapılı hematit ince filmlerin yoğun şekilde paketlenmiş altıgen şekilli hematit nanokristaller olduğunu gözlemlemişlerdir. Tavlama sıcaklığı arttıkça ortalama hematit nanokristal boyutunun 65 nm'den 95 nm'ye yükseldiği ve genel olarak tavlama sıcaklığı arttıkça nanoyapılı hematitin nanokristal boyutunun da artacağını belirtmişlerdir (Phuan et al., 2015).

Shahane, tavlamanın demir oksit nanopartiküllerinin yapısal ve manyetik özelliklerini incelendiği bu çalışmada kimyasal çökeltme yöntemi ile Fe₃O₄ yapısı elde

etmiştir. Fe_3O_4 yapısını elde etmek için FeCl_2 ve FeCl_3 'ün eşmolar çözeltileri stokiyometrik oranlarda karıştırılmış ve oda sıcaklığında homejenize etmiştir. Karışım yaklaşık 80°C 'de 1 saat boyunca ısıtılmış ve partiküllerin yığılmasını önlemek için yüzey aktif maddesi olarak oleik asit kullanmıştır. Fe_3O_4 numuneleri $300, 500$ ve 700°C 'de argon atmosferinde 1 saat boyunca tavlama işlemi uygulamıştır. Alınan XRD analizleri sonucunda sentez sonrası ve 300°C 'de tavlanan filmlerin Fe_3O_4 yapısında olduğunu, 500°C 'nin üzerine çıkıldıkça Fe_2O_3 yapısının elde edildiğini belirtmiştir. Düşük sıcaklıklarda tavlanan filmlerin kübik yapı Fe_3O_4 ve $500-700^\circ\text{C}$ 'de ise kararlı altıgen olan Fe_2O_3 yapısına bir faz geçişinin olduğunu gözlemlemiştir. Fe_3O_4 yapısından Fe_2O_3 yapısına geçerken tavlama sıcaklığının artması kristal boyutunun da 12 nm 'den 61 nm 'ye arttığını belirtmiştir (Shahane, 2013).

5.2. Fe_2O_3 İnce Filmlerinin CV Analiz Sonuçları

Elektrokimyasal büyütme sisteminde ITO altlık üzerine büyütülen hematit filminin oluşmasını sağlamak için dönüşümlü voltametri tekniği tercih edilmiştir. Dönüşümlü voltametride denemeler sonucunda büyütme şartlarının en uygun olduğu değerler; potansiyel 0 ile $-0,3\text{ V}$, tarama hızı 10 mV/s , döngü sayısı 30 ve pH değeri $3,3$ olarak sentezlenmiştir. Hazırlanan çözeltide sadece içindeki tuzlar karışması için birkaç saniyelik bir karıştırma işlemi uygulanmış ve daha sonra bekletilmeden hücreye yerleştirilmiştir. Çözeltinin rengi ilk başlarda koyu kahve rengine iken zaman geçtikçe çözelti açık sarı renge dönüşmüştür. ITO altlık yüzeyine biriken yapı turuncu renkte oluşmuştur. Yapılan bu çalışmada potansiyel, döngü sayısı ve tarama hızı gibi parametreler aynı şartlarda tutulmuş sadece tavlama sıcaklıkları değiştirilerek film üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elektrokimyasal büyütme tekniğiyle yapılan ince film büyütme optimum şartları sağlamak için molaritesi, potansiyeli, pH, kullanılan elektrot, karıştırma hızı, sıcaklık ve biriktirme süresi gibi birçok parametre dikkat edilmiştir. Ancak değişken olarak tek bir parametre tercih edilmiştir çünkü diğer parametrelerde ki değişimler filmin yapısındaki değişkenleri arttıracaktır. Literatür çalışmaları incelendiğinde konsantrasyon, potansiyel, pH ve büyütme süresi gibi parametreler filmin partikül boyutunu değiştirecektir. Literatürde de bizim çalışmamıza benzer veya farklı çalışmalar yapılmıştır ve sonuçta bu şartlar altınca Fe_2O_3 ince filmin

elde edildiğini analizler sonucu belirtilmiştir. Sonuç olarak, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılan bu çalışmada Şekil 4.1’de de gösterildiği gibi indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri film büyüme kalitesi için değerlik aralığı doğru seçilmiş olup diğer parametrelerinde yapılan analizler sonucu film büyümesinde ki yapının diğer çalışmalara göre karşılaştırılmasında kaliteli filmlerin elde edildiği gösterilmiştir. Aynı büyütme şartlarında yapılan çalışmalarda da görüldüğü gibi Fe_2O_3 ince film sentezi için seçilen optimum şartlar bu teknik için uygun parametrelerdir (Bhandary, Singh, Ingole, & Basu, 2016; Singh et al., 2017).

Singh ve diğerlerinin yaptıkları çalışmanın koşulları ile bizim çalışmamızın koşullarıyla aynıdır. Sadece 500°C sıcaklık parametresinde çalışmış olmalarına rağmen gözlemledikleri değerler bizdeki aynı sıcaklık değerlerinde bulunan özelliklerle aynıdır. Singh ve diğerleri, FTO altlık üzerine 5 mM FeCl_3 , 5 mM KF, 0,1 M KF ve 1 M H_2O_2 öncüleri eklenerek elektrokimyasal büyütme yöntemi olan dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak 0 ile -0,3 V potansiyel aralığında, 30 döngü sayısında, 10 mV/s tarama hızında büyütmüşler ve 500°C ’de 2 saat boyunca hava ortamında tavlansarak Fe_2O_3 ince filmini elde etmişlerdir. XRD analizi sonucunda (012), (104), (110), (113), (024) ve (116) yönelimli piklerin oluştuğunu ve kaydedilen desenlerin rombohedral Fe_2O_3 fazı için beklenenlerle iyi eşleşen bir dizi yansıma sergilediğini belirtmişlerdir (Singh et al., 2017).

Bhandary ve diğerleri, fotoelektrokimyasal hücrede verimli suyun ayrılması için yeni bir nikel mangan oksit (NiMnOx) ile katkılanmış hematitin ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fotoanodunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmalarında ITO altlık üzerine 5 mM FeCl_3 , 5 mM KF, 0,1 M KCl ve 1 M H_2O_2 ’den oluşan çözelti hazırlamışlardır. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak döngü sayısı 30, tarama hızı 10 mV/s ve potansiyel aralığı 0 ile -0,3 V’ta ITO altlık üzerine büyütme yapmışlardır. Elde edilen film yapısının FeOOH yapısında olduğunu ve 500°C ’de 2 saat tavlama ile $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ince film yapısının elde edildiğini gözlemlemişlerdir (Bhandary et al., 2016).

5.3. Fe_2O_3 İnce Filmlerinin XRD Analiz Sonuçları

Büyütülen filmlerin örgü parametreleri, düzlemler arası mesafenin, kristal yapıları ve tavlama sıcaklığının hematit ince filmlerinin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için

yapısal analize XRD analizi ile başlanmıştır. XRD analizinde tavlama öncesi ve farklı tavlama sıcaklıklarında ki Fe_2O_3 ince filmleri romboedrik polikristal yapılar sergilemiştir. Tavlama sonrası hematit ince filmlerinin yönelimlerinde genel olarak sıcaklık arttıkça pik şiddetinin de arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.2). Fe_2O_3 ince filmlerinin XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özelliklerini belirten parametreler Çizelge 4.1’de ayrıntılı olarak verilmiş olup, yapıdaki değişimler kademeli olarak gösterilmiştir. Elektrokimyasal büyütme sonrasında alınan XRD sonuçlarında herhangi bir hematit ince filmine rastlanmaz iken 500°C , 550°C ve 600°C ’de tavlama sıcaklıklarında $2\theta=24^\circ$, 33° , 35° , 41° , 49° , 54° , 62° ve 64° açılarında karakteristik hematit pikleri gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı hematit yapısındaki değişimleri incelemek için yapılan bu çalışmada XRD analizinde (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) ve (300) yönelimli pikler oluşmuştur. Hematit ince filmlerin sıcaklığa bağlı pik şiddetlerinin karşılaştırılmasında (113) yönelimine sahip pikin şiddeti sırasıyla 500°C ’de 1157,89 iken 550°C ’de 1160,95 ve sıcaklık 600°C ’e çıkarıldığında 1176,45 pik şiddetinde olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak sıcaklık arttıkça pik şiddetlerinin de arttığı söylenebilir. Yapılan bu çalışmadaki en şiddetli pikleri $2\theta=33,33^\circ$ açılı (104) yönelimli hematit pikidir. Sonuç olarak elektrokimyasal olarak ITO altlık üzerine büyütülen hematit ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak film yapısındaki değişimler incelenmiş, hematit ince filmlerde tavlama sıcaklığı arttıkça film yapısında iyileşmelerin olduğu ve pik şiddetinin arttığı XRD analizi sonucuyla kanıtlanmıştır. Literatürdeki çalışmalarda elektrokimyasal yöntem ya da diğer yöntemler ile elde edilen hematit filmlerinin XRD analizlerindeki değerler bu yapılan çalışmadaki piklerle uyumlu olduğunu göstermiştir (Bouhjar et al., 2018; Meftah et al., 2018; Phuan et al., 2015; Vanags et al., 2015).

Phuan ve diğerleri, FTO altlık üzerine dönüşümlü voltametri tekniğiyle FeCl_3 , KCl , NaF ve H_2O_2 öncülleri kullanılarak 100 döngüde, $0,1 \text{ V/s}$ tarama hızında $-0,5 \text{ V}$ ile 0 V potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak büyütülen amorf yapılı FeOOH filmlerini sentezlemişlerdir. Amorf yapılı FeOOH filmleri $400\text{-}600^\circ\text{C}$ ’deki farklı tavlama sıcaklıklarında 4 saat boyunca hava ortamında tavlama yapılarak Fe_2O_3 ince film yapısına dönüştüğünü gözlemlenmiştir. XRD analizi sonucunda (104), (110), (006), (202), (116), (211), (018), (214) ve (300) yönelimlerinde piklerin oluştuğunu ve tavlama sıcaklığı arttıkça pik şiddetlerinde de artışların olduğunu gözlemlenmiştir. Tavlama

sıcaklığının artışıyla nanoyapılı hematit ince filmlerin kristalliliğinde arttığını belirtmişlerdir (Phuan et al., 2015).

Vanags ve diğerleri, elektrokimyasal ve spreyliriz yöntemlerini kullanarak iki farklı yöntem ile FTO altlık üzerine hematit ince filmlerin biriktirilmesi amaçlamışlardır. Elektrokimyasal büyütme yönteminin dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak Fe_2O_3 ince filmini sentezlemişler ve bu yöntemde döngü sayısını değiştirerek film kalınlığına etkisini de incelemişlerdir. Elde edilen bütün filmlere $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ rampalı bir fırında 1 saat boyunca 450°C 'de tavlama işlemi uygulamışlardır. İki yöntemle de hematit ince film elde etmişler ancak elektrokimyasal büyütme yönteminin hematit ince film yapısının elde edilmesinde daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan bu iki yöntem ile alınan XRD analizlerinde 24, 33, 35, 41, 49, 54, 62 ve 64° açılarının karakteristik hematit piklerine ait olduğunu belirtmişlerdir ve uyumlu olarak aynı açılara sahip hematit piklerini XRD analizlerinde gözlemledik. Spreyliriz yöntemiyle oluşan hematit filmlerinin elektrokimyasal büyütme ile büyütülen filmlere göre daha kalın olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca elektrokimyasal büyütme yöntemiyle büyütülen filmlerin suyun ayrımı çalışmaları için daha avantajlı bir yapıda olduğunu belirtmişlerdir (Vanags et al., 2015).

Meftah ve diğerleri, 500°C 'de ısıtılmış cam yüzey üzerine hareket nozullu spreyliriz yöntemi kullanılarak Fe_2O_3 ince filmleri oluşturmuşlardır. Fe_2O_3 ince filmleri 0, 1, 2 ve 3 saatlik farklı tavlama sürelerinde hava ortamında 550°C 'de tavlama işlemi uygulamışlardır. Tavlama işlemi sonrasında alınan XRD analizlerinde 1, 2 ve 3 saatlik tavlamlar sonucu oluşan film yapılarının rombohedral kristal yapısında olduğunu belirtmişlerdir. 1 saatlik tavlama sonrasında (110) tercihli yönelim hematit piki mevcut olup, 2 saatlik tavlama da (110) ve (104) tercihli yönelimlerin olduğunu ve 3 saatlik tavlama da ise (104) tercihli yönelimli hematit piklerin oluştuğunu belirtmiştir. Meftah ve diğerlerinin yaptığı çalışmaya benzer olarak kendi numunelerimize aldığımız XRD analizlerine göre (104) yönelimdeki hematit piki en şiddetli piktir. Yapılan bu çalışmada en iyi hematit ince film kristal yapısının 2 saatlik tavlama işleminde gerçekleştiğini ve hematit yapısına ait (012), (104), (110), (113), (024) ve (116) yönelimli piklerin oluştuğunu belirtmişlerdir (Meftah et al., 2018).

Bouhjar ve diğerkleri, elektrokimyasal büyütmeye yöntemiyle FTO altlık üzerine α -Fe₂O₃(A) filmlerine hidrotermal olarak α -Fe₂O₃(B) yerleştirerek hematit (α -Fe₂O₃) iki tabakalı bir fotoanodun hazırlanması için yeni bir strateji önermişlerdir. 5 mM FeCl₃, 5 mM KF, 0,1 M KCl ve 1 M H₂O₂ çözeltisiyle katodik elektrokimyasal büyütmeye yöntemi kullanılarak -0,15 V'de FTO üzerine büyütülmüş ve büyütmeye sonrası 650°C'de 2 saat hava ortamında tavlayarak Fe₂O₃ ince film yapısını oluşturmuşlardır. FTO/ α -Fe₂O₃(A), FTO/ α -Fe₂O₃(B) ve FTO/ α -Fe₂O₃(A)/ α -Fe₂O₃(B) filmlerini XRD analizi sonucuyla karşılaştırılmış ve her üç filmde de (012), (104), (110), (113), (024), (116) ve (300) düzlemlerinde hematit fazlarını gözlemlemişlerdir. XRD analizlerini karşılaştırdıklarında çift katmanlı hematit yapısının tek katmanlı hematit yapısına göre daha iyi bir performans gösterdiğini belirtmişlerdir. Bouhjar ve diğerkleri XRD analizleri sonuçlarında yedi ayrı yönelimde büyüme gözlemlemişlerdir, aynı kimyasal grubuyla çalışıyor olmamıza rağmen bizim çalışmamızda (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) ve (300) yöneliminde sekiz ayrı hematit pikleri gözlemlenmiştir (Bouhjar et al., 2018).

5.4. Fe₂O₃ İnce Filmlerinin Soğurma Analiz Sonuçları

Hematit filmlerin Optik özelliklerini incelemek için soğurma ölçüsü alınmıştır. Soğurma ölçüsü yarıiletken malzemelerde yasak enerji aralığını belirlemede kullanılan en yaygın metotlardan biridir. Soğurma katsayısının karesine karşı enerji grafiğinde çizilen fit ile yasak enerji aralığı belirlenmiş ve sıcaklığa bağlı E_g'de ki değişimler incelenmiştir (Şekil 4.3). Başlangıçta tavlama öncesi 2,13 eV olan hematit yapısı son olarak ölçülen 600°C'de 2,09 eV olarak hesaplanan yasak enerji aralığında azalma gözlenmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça enerji aralığı değerlerinde bir azalma mevcuttur. Hematit ince filminde gözlenen optik yoğunluklardaki küçük farklılıklar kullanılan tavlama sıcaklıklarında ki değişiklikten kaynaklanmaktadır ve tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte ortalama hematit nanokristalit boyutu da artmaktadır. Nanoyapılı hematit ince film kristallliği, emilen ışık miktarını etkilemekte ve yüksek kristallliğe sahip hematit ince filmler daha iyi bir ışık emilimine sahiptirler. Alınan soğurma ölçümü sonucunda da görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı arttıkça hematit filmlerindeki yasak enerji aralığı değeri azalmıştır. Hematit filmlerinin yasak enerji aralığı 1,9-2,2 eV aralığında olduğu bilinmektedir. Elektrokimyasal olarak büyütülen Fe₂O₃ ince filmlerinin Şekil

4.4’de de gösterildiği gibi 500-600°C arası tavllanmış hematit ince filmlerinin yasak enerji aralığı 2,12-2,09 eV arasındaki değerlerde olduğu hesaplanmıştır. Bu çalışma literatürdeki diğer çalışmalar ile uyumlu yasak enerji aralığına sahiptir. (Heidari, Rezaei, & Shirmahd, 2018; Phuan et al., 2015).

Phuan ve diğerleri, FTO cam altlık yüzeyine hematit sentezlemek için katodik elektrokimyasal büyütmeye yöntemi kullanmışlardır. Büyütülen amorf FeOOH ince filmini 400-600°C’de tavlama işlemi uygulamış ve Fe₂O₃ nanoyapılı ince filmler elde etmişlerdir. Farklı tavlama sıcaklığı uygulanarak alınan soğurma ölçümlerinde ilk 2,17 eV (400°C) ve son olarak 2,13 eV (600°C)’de yasak enerji aralığında azalma olduğunu belirtmişlerdir. Phuan ve diğerlerinin 600°C’de 2,13 eV yasak enerji aralığına kıyasla ITO altlık üzerine büyüttüğümüz Fe₂O₃ filmlerinin yasak enerji aralığı 2,09 eV olduğu görülmektedir. Aynı sıcaklıkta elde edilen Fe₂O₃ yapısının daha düşük yasak enerji aralığına sahip olması çalışmamızın avantajlarından biridir. Tavlama sıcaklığındaki artışla beraber yasak enerji aralığındaki bu azalma sayesinde daha iyi bir görünür ışık emilimine sahip olacağını belirtmişlerdir (Phuan et al., 2015).

Heidari ve diğerleri, elektrokimyasal büyütmeye ve spreylendirme yöntemlerini kullanarak α -Fe₂O₃ filmlerinin PEC suyun ayrımı için yaptıkları bu araştırmada iki farklı yöntemle biriktirilen hematit filmlerinin soğurma ölçümlerindeki yasak enerji aralıklarının karşılaştırmaları yapılmıştır. Elektrokimyasal büyütmeye yönteminde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak FTO altlık üzerine sentezlenen filmler 500°C’de 2 saat hava ortamında tavlansak Fe₂O₃ filmlerinin büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. Diğer bir yöntem olan spreylendirme yönteminde de hazırlanan çözelti FTO altlık üzerine 500°C’de püskürtme işlemiyle gerçekleştirilmiştir. İki yöntemle elde edilen Fe₂O₃ filmlerinin UV-Vis spektrometresiyle elde edilen filmlerde elektrokimyasal büyütmeye yöntemi ile büyütülen filmin yasak enerji aralığı 2,1 eV ve spreylendirme yönteminde ise 2,7 eV olarak hesaplamışlardır. Sonuç olarak, soğurma spektrumları kullanılarak alınan ölçümler de elektrokimyasal büyütmeye yöntemi ile büyütülen filmin spreylendirme yöntemine göre büyütülen filme göre daha düşük yasak enerji aralığına sahip olmasından dolayı daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir (Heidari et al., 2018).

5.5. Fe₂O₃ İnce Filmlerinin Raman Analiz Sonuçları

ITO üzerine elektrokimyasal yöntemle büyütülen Fe₂O₃ ince filmlerin ve farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı değişimler incelenmiştir (Şekil 4.5). Raman değişimlerini ve modlarını gösteren Çizelge 4.2'e bakıldığında Fe₂O₃ ince filmlerin Raman pikleri görülmektedir. Tavlanmadan önce 209,1 cm⁻¹ olan Raman piki tavlama sıcaklığı arttıkça 218,3 cm⁻¹'lik bir Raman kayması görülmektedir. Raman spektrumundaki ~287 ve 1305 cm⁻¹'deki piklerin nispeten sıcaklık arttıkça daraldığı ve şiddetinin arttığı söylenebilir. Ayrıca ~211, 381, 402, 491, 604 ve 652 cm⁻¹'deki piklerin daha geniş ve şiddetlerinin düşük olması, polikristal yapının oluşmasından ve çoklu fazların mevcut olmasından kaynaklanmaktadır. 652,6 cm⁻¹ mod, yayınlanmış birkaç hematit spektrumun bulunmaktadır ve bu mod manyetit (Fe₃O₄)/ wüstit (FeO) safsızlığına atfedilir veya hematit özellikleri olarak kabul edilmekte olup bu mod bir bozukluk fazından kaynaklandığı düşünülmektedir (Glasscock, Barnes, Plumb, Bendavid, & Martin, 2008; Klahr, Martinson, & Hamann, 2010). Altlık üzerine Fe₂O₃ ince filminin sentezinden sonra alınan Raman ölçümünde altı pik (209,8; 274,7; 383,8; 465,8; 585,5; 1277,9 cm⁻¹) oluşmuş iken tavlama sıcaklığındaki artışı ile beraber pik sayısı artmakta ve bu değerler (211,9; 287,5; 381,9; 402,7; 491,0; 604,5; 652,6; 1305,2 cm⁻¹) literatürdeki verilere daha yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak Fe₂O₃ ince film yapısında sıcaklık arttıkça Raman piklerinin sayısının ve şiddetinin artması literatürdeki veriler ile de uyumlu olduğunu göstermektedir (Meng et al., 2016; Yılmaz & Unal, 2014).

Meng ve diğerleri, ITO altlık üzerine elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle hematit ince filminin farklı sıcaklıklar uygulamışlardır ve Raman spektrumunda 213, 274, 391, 477, 585 ve 1277 cm⁻¹'de keskin ve şiddetli pikler elde etmişlerdir (Meng et al., 2016). Tavlama sonucu elde edilen hematit yapısı Raman analizi sonucunda elde edilen pikleri literatür ile uyumludur (Meng et al., 2016).

Yılmaz ve diğerleri, Ce katkılı α -Fe₂O₃ filmlerinin elektrokimyasal olarak büyütülmesini incelemişlerdir. Elektrokimyasal büyütmeye için hem asidik hem de nötr kaplama çözeltileriyle çalışmalar yapmışlardır. ITO altlık üzerine yapılan biriktirme işlemlerinde asidik çözelti için FeCl₂, nötr çözeltiler için FeCl₂ ve NaCH₃OO tuzları kullanılarak sulu çözeltiler hazırlayarak elektrokimyasal biriktirme işlemi

gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal biriktirme işleminde çözelti sıcaklığı 75°C'e olarak ayarlanmış ve bunun yanında 130°C'de hidrotermal olarak biriktirilen filmlerin doğrudan hematit fazında oluştuğunu belirtmişlerdir. 75°C'de elektrokimyasal yöntemle hazırlanan filmlerin amorf yapıda olduğunu ve 520°C'de 30 dakika tavlama sonucunda Fe₂O₃ ince filmlerinin elde edildiğini belirtmişlerdir. Fe₂O₃ filmleri için alınan Raman spektrumunda 226, 247, 296, 411 ve 615 cm⁻¹'de şiddetli tepeler oluştuğunu ayrıca ~ 600 cm⁻¹ ve 1320 cm⁻¹ civarında da piklerin mevcut oluştuğu gözlemlenmiştir (Yılmaz & Unal, 2014).

5.6. Fe₂O₃ İnce Filmlerinin SEM Analiz Sonuçları

Elektrokimyasal büyütme yöntemi ile elde edilmiş hematit filmlerinin yüzey morfolojisi görüntüsü SEM ile incelenmiştir (Şekil 4.6). Aynı optimum şartlar altında büyütülen hematit filmlerinin 500°C, 550°C ve 600°C'deki SEM görüntülerinde belirgin hematit yapısı gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça tanecik boyutunda büyümeler ve daha fazla üst üste yığılmaların oluştuğunu göstermektedir. Tavlama sıcaklığı arttıkça ITO üzerine büyütülen hematit filmlerinde tanecikler arasındaki çatlaklarda artışlar gözlemlenmiştir. ITO üzerine elektrokimyasal büyütme yöntemiyle elde edilen hematit ince filmlerinde sıcaklık arttıkça film yüzeyindeki nanopartiküllerin boyutunda artışların olduğu ve mezo gözenekli yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan bu yapılarda ki gözenek ilerde yapılabilecek suyu ayırma çalışmaları için uygun bir yapı olduğunu göstermektedir. Tavlama sonrası hematit film yapısında ki değişimler hem bizim çalışmamızda hem de diğer çalışmalarla kıyaslandığında elde edilen sonuçları doğrulamaktadır. Sonuç olarak tavlama sıcaklığı arttıkça demir ve oksijen atomlarının örgü bölgesine dahil edilmesine yardımcı olan yüzey atomlarının göçünden kaynaklanır ve bu nedenle de tanelerin boyutu artmaktadır. (Li et al., 2019; Meftah et al., 2018; Phuan et al., 2015; Vanags et al., 2015).

Meftah ve diğerleri, spreyl piroliz yöntemi ile hematit filmini cam yüzey üzerinde ince bir film oluşturmuş ve bu filmlere 550°C'de farklı zaman aralıklarında tavlama işlemi uygulamışlardır. Tavlama sonucunda alınan SEM görüntüsünde değişken şekilli, düzgün tanecikli ve taneciklerin boyutunda artış olduğunu ifade etmişlerdir (Meftah et al., 2018).

Li ve diğerleri, FTO üzerine büyütülen FeOOH'dan dönüştürülen hematit yapısının önce elektrokimyasal büyütme süresini sonra tavlamaya bağlı değişimini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada farklı tavlama sıcaklıkları uygulayarak oluşan hematit yapısının sıcaklık arttıkça filmin kalınlaştığını ve yüksek tavlama sonrasında hematit filminin partikül boyutunda artışın gözlemlendiğini söylemişlerdir. Ayrıca bu çalışma içinde iki aşamalı tavlama işlemi de uygulanmıştır ve alınan sonuçlarda ki değerler tek aşamalı olarak yapılan tavlamalara benzer özellikler olduğunu XRD ve SEM analizi ile belirtmişlerdir (Li et al., 2019). Bizim yaptığımız çalışmada da sıcaklık arttıkça oluşan yapıların daha fazla üst üste birikmesi ve partikül boyutundaki artış olduğu gözlemlenmiştir.

Phuan ve diğerleri, amorf yapılı FeOOH ince filmleri nanoyapılı hematit ince filmlere dönüştürmek için yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi gerçekleştirmiş ve yapılan bu çalışmada 400°C-600°C'de aralığında termal olarak tavlannmıştır. Tavlama işlemi sonrasında yoğun bir şekilde paketlenmiş altıgen şekilli nanokristalitler gözlemlenmiş ve sıcaklık arttıkça nanokristalit boyutunda artış olduğunu analizler sonucu belirtmişlerdir (Phuan et al., 2015).

Vanags ve diğerleri, FTO üzerine elektrokimyasal ve sprej piroliz yöntemlerini kullanarak hematit ince filmleri oluşturmuşlardır. Amorf FeOOH filmlerini 1 saatde 450°C'de tavlarken oluşan filmlerdeki SEM görüntülerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal büyütme yönteminde bitişik taneler arasında damar şeklinde nanoboyutlu ve mezo gözenekli yapıların oluştuğunu ayrıca sprej piroliz yönteminde sıkıca paketlenmiş yapıların oluştuğunu belirtmişlerdir (Vanags et al., 2015).

5.7. Fe₂O₃ İnce Filmlerinin FTIR Analiz Sonuçları

Fe₂O₃ ince filmlerinin elektrokimyasal olarak ITO altık üzerine büyütülmesi ve farklı tavlama sıcaklıklarında film yapısındaki değişimleri FTIR ölçümüyle gözlemlenmiştir (Şekil 4.7). Büyütme sonrası tavlama işlemi uygulanmadan alınan FTIR ölçümünde 462,3-1558,3 cm⁻¹ aralığında değişen pikler gözlemlenmiş olup, 500°C'de 429,1-3650,5 cm⁻¹ arasında değişen FTIR pikleri, 550°C'de ise 424,1-3650,5 cm⁻¹ aralığında değerler alan pikler ve son tavlama sıcaklığı olan 600°C'de 471,5-3660,5 cm⁻¹

arasında değişen piklerin olduğu gözlemlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında 2 saat süreyle tavlanan hematit ince filmlerinin FTIR ölçümlerinde 1074,8, 1396,1 ve 3660,5 cm^{-1} değerlerinde sıcaklık artmasına rağmen piklerde değişme gözlemlenmemiştir. Başlangıçta tavlama öncesi 462,3 cm^{-1} olan pikin son olarak 600°C'de 471,5 cm^{-1} 'e yükseldiği gözlemlenmiştir. 600°C'de ki tavlama sonucunda elde edilen 471,5 ve 3660,5 cm^{-1} 'deki FTIR piklerinin %100 hematit piki olarak verilen 475,2 ve 3641,4 cm^{-1} değerlerine yakın değerlerin olduğu gözlenmiştir (Namduri & Nasrazadani, 2008). Sonuç olarak, optimize edilmiş hazırlama koşullarında ve farklı tavlama sıcaklıklarında sentezlenen Fe_2O_3 nanopartiküllerinin FTIR spektrumlarında tespit edilen en belirgin absorpsiyon dalga sayısı 3660,5 cm^{-1} 'de başlıca absorpsiyon bantlarıyla (3641,4 cm^{-1}) yaklaşık olarak oldukça benzerlik göstermektedir. 1620 cm^{-1} civarındaki düşük dalga sayısı bantları O-H bağının gerilme ve bükülme karakteristik özelliği göstermiştir. Yüksek dalga sayısı bölgesinde absorpsiyon bandının O-H gerilmesine ve Fe-O örgü titreşiminin bir sonucu olarak daha düşük dalga sayısına bağlı olduğu gözlenmiştir (Namduri & Nasrazadani, 2008; Ozer, Tepehan, & Tepehan, 1997).

Namduri ve diğerleri, maghemit-manyetit, hematit-manyetit ve hematit-maghemit tozlarından oluşan ikili karışımlar hazırlamışlar ve tüm numunelere kireç tozu eklemişlerdir. Numuneler hidrolik pres kullanılarak peletlerle sıkıştırılmıştır. Bu çalışmalarında, basınçlı su reaktörlerinin (PWR) ikincil döngüsünde oluşan korozyon ürünlerinin kantitatif olarak analiz etmek için FTIR uygulamasına dayanan sistematik bir yaklaşım benimsemişlerdir. Termal tavlamadan sonra tespit edilen en belirgin absorpsiyon bantları oldukça benzer, su nedeniyle ana emme bantları (yaklaşık 3433 cm^{-1}) ve 1620 cm^{-1} civarında düşük dalga sayısı bantları sırasıyla O-H bağının gerilme ve bükülme karakteristiğidir. 532-522 ve 484-434 cm^{-1} arasındaki diğer bantlar Fe-O bağının titreşimi nedeniyle oluşturmaktadır. Farklı tavlamanın (200, 300, 400 ve 500 ° C) üzerindeki etkisi, 3433 cm^{-1} 'deki bandı belirgin bir şekilde düşürür ve bu da numunelerdeki su moleküllerinin kaybı nedeniyle tavlama sıcaklığının artmasıyla sonuçlanır (Namduri & Nasrazadani, 2008).

Özer ve diğerleri, döndürülerek kaplama yöntemiyle polimerik sol-jel çözeltilerini cam yüzeyler üzerine biriktirerek demir oksit filmleri elde etmişlerdir. Filmlerde oluşabilecek organik maddeleri uzaklaştırmak için 180-450°C'lik bir ısıtma işlemi

uygulamışlardır. Fe_2O_3 filmleri 180°C 'lik bir ısıtıl işlem sonucunda elde edilmiş olup, FTIR analizinde 611, 736, 887, 1105, 1423, 1506, 2930 ve 3509 cm^{-1} 'deki pikleri gözlemlemişlerdir. 800 cm^{-1} 'in altındaki piklerin geniş emilim bandı ve Fe_2O_3 'ün örgü titreşimlerini temsil ettiğini, 610 ve 470 cm^{-1} 'deki güçlü bantların Fe_2O_3 'ün fonon spektrumları karakterize eden piklerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca 1722 cm^{-1} 'de ek bir serbest CO modunun varlığını, $3500\text{-}300$ ve $750\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantların suyun germe (hidrojen bağı OH:O) ve bükme (HO) modlarına karşılık geldiğini belirtmişlerdir (Ozer et al., 1997).

5.8. Fe_2O_3 İnce Filmlerinin AFM Analiz Sonuçları

ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen Fe_2O_3 ince filmlerinin tavlama öncesi ve farklı sıcaklıklarda tavlama filmlerden alınan AFM sonuçlarında yer yer tepeler ve çukurların mevcut olduğu gözlemlenmektedir (Şekil 4.8). Filmlere ait çizgi profili, 5μ ve 10μ 'da ki 3 boyutlu diyagramları Şekil 4.8'da gösterilmektedir. Elektrokimyasal büyütme sonrası farklı büyütme sıcaklıklarında alınan AFM görüntüsünde $500^\circ\text{C}\text{-}600^\circ\text{C}$ aralığındaki sıcaklıklarda yüzey pürüzlülük değerler $11\text{-}46\text{ nm}$ aralığında, maksimum yükseklikleri $29\text{-}96\text{ nm}$ aralığında, maksimum derinliği ise $37\text{-}82\text{ nm}$ aralığında ki değerlere sahiptir. Farklı tavlama sıcaklıklarında alınan görüntülerin yüzey pürüzlülük değerleri ($11\text{-}46\text{ nm}$ aralığında) ortalama pürüzlülük değerleriyle ($14\text{-}51\text{ nm}$ aralığında) uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. (Saritaş, Kundakçı, Gürbulak, & Yıldırım; Yang et al., 2016)

Saritaş ve diğerleri, spreyl piroliz yöntemiyle Zn: Fe_2O_3 , Mg: Fe_2O_3 ve Fe_2O_3 ince filmlerinin gaz sensörü uygulaması olarak yapılan bu çalışmalarında $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ ve NaOH tuzlarını kullanarak alt tabaka üzerine argon gazı ile 30 cm mesafede 320°C ısıtılmış alt tabaka üzerine püskürtülerek Fe_2O_3 ince filmi elde etmişlerdir. Fe_2O_3 ince filminin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntülerinde Fe_2O_3 filmlerinin çizgisel pürüzlülük değeri yaklaşık olarak $34,2\text{ nm}$ olduğunu belirtmişlerdir (Saritaş et al.).

Yang ve diğerleri, hematit/FTO'nun gelişmiş inter-difüzyon yoluyla birleştirilmesinde bir intergeme-tavlama işlemiyle yapının iyileştiğini ortaya koyan yeni

bir çalışma sunmuşlardır. FTO üzerine hidrotermal olarak büyütülen hematit filmlerinin polietilen pirolizinden sonra karbon ile desteklenmiş bir indirgeme-tavlama prosesi uygulamışlardır. Hematit filmler ilk olarak 1°C/dk hızında ısınan fırında 4 saat boyunca 400°C’de tavlamışlar ve oluşan yeni yapının Fe₃O₄ film yapısında olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen Fe₃O₄ filmini 500°C’de 30 dakika boyunca hava ortamında tavlایarak tekrardan Fe₂O₃ film yapısı elde etmişlerdir. İki aşamalı indirgeme-tavlama işlemine maruz bırakılan Fe₂O₃/FTO filminin alınan AFM analizlerine göre yüzey pürüzlülük değerinin 22 nm olduğunu belirtmişlerdir (Yang et al., 2016). ITO altlık üzerine büyütme yaptığımız çalışmamızda ki 500°C sıcaklıkta tavlanan hematit filminin AFM analizindeki yüzey pürüzlülük değeri 39 nm’dir ve Yang ve diğerlerinin bulduğu yüzey pürüzlülük değerine yakın bir değerdedir.

Yapılan bu tez çalışmasında elektrokimyasal büyütme yöntemi ile elde edilen hematit filmleri üzerine uygulanan farklı tavlama sıcaklıklarda oluşan filmlerin geniş çaplı incelenmesi yapılmıştır. Tercih edilen optimum şartlar altında elektrokimyasal olarak ITO altlık üzerine büyütülen Fe₂O₃ ince filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarındaki karakterizasyonları incelenmiş ve tavlama sıcaklığında ki artışın hematit ince film yapısında iyileşmelere sebep olduğu ve daha iyi bir yapının oluştuğu analizler sonucuyla belirlenmiştir.

Elektrokimyasal büyütme yöntemiyle ITO altlık üzerine sentezlenen ince filmlerin sıcaklık arttıkça film yüzeyindeki nanopartiküllerin boyutunda artışların olduğu ve mezo gözenekli yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan bu yapılarda ki gözenekler ilerde yapılabilecek suyun ayırma çalışmaları için uygun bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Alanyalıoğlu, M. (2006). S, Se ve Te'ün potansiyel altı depozisyonu ve PbS, PbSe ve PbTe'ün yeni bir elektrodpozisyon yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu. Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- Ali, A., Hira Zafar, M. Z., ul Haq, I., Phull, A. R., Ali, J. S., & Hussain, A. (2016). Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, science and applications*, 9, 49.
- Amand, L., & Tullin, C. (1999). *The Theory Behind FTIR Analysis Application Examples From Measurement at the 12 MW Circulating Fluidized Bed Boiler at Chalmers*. CECOST, Lund University, Sweden.
- Arama, M. T. v., & Müdürlüğü, G. Dünyada ve Türkiye'de Demir.
- Babar, P., Pawar, B., Lokhande, A., Gang, M., Jang, J., Suryawanshi, M., Kim, J. H. (2017). Annealing temperature dependent catalytic water oxidation activity of iron oxyhydroxide thin films. *Journal of energy chemistry*, 26(4), 757-761.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2): wiley New York.
- Bedoya-Lora, F. E., Hankin, A., Holmes-Gentle, I., Regoutz, A., Nania, M., Payne, D. J., Kelsall, G. H. (2017). Effects of low temperature annealing on the photoelectrochemical performance of tin-doped hematite photo-anodes. *Electrochimica Acta*, 251, 1-11.
- Bhandary, N., Singh, A. P., Ingole, P. P., & Basu, S. (2016). Enhanced photoelectrochemical performance of electrodeposited hematite films decorated with nanostructured NiMnO_x. *RSC Advances*, 6(42), 35239-35247.
- Bingöl, E. (2012). Yağ Temelli Polimer/silika-magnetit Kompozit Üretimi Ve Özelliklerinin İncelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9), 930.
- Boschloo, G., Goossens, A., & Schoonman, J. (1997). Investigation of the potential distribution in porous nanocrystalline TiO₂ electrodes by electrolyte electroreflection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 428(1-2), 25-32.
- Bouhjar, F., Bessaïs, B., & Marí, B. (2018). Ultrathin-layer α -Fe₂O₃ deposited under hematite for solar water splitting. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(8), 2347-2356.
- Bragg, W. L. (1929). The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal.
- Chirita, M., Grozescu, I., & Taubert, L. (2009). Fe₂O₃-nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications. *Chem. Bull*, 54(68), 1-8.
- Choi, H., Hong, Y., Ryu, H., & Lee, W.-J. (2018). Photoelectrochemical properties of hematite thin films grown via a two-step electrochemical deposition method. *Ceramics International*, 44(4), 4105-4113. doi:10.1016/j.ceramint.2017.11.209
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*: John Wiley & Sons.
- Çınar, K. (2012). Elektrokimyasal Olarak Büyütülen GaSe ve GaTe Filmlerinin Karakterizasyonu ve In/GaSe/p-Si/Al ve Ti/GaTe/p-Si/Al Schottky Diyodlar Üzerinde Radrasyon Etkileri Atatürk Üniversitesi,

- De Faria, D., Venâncio Silva, S., & De Oliveira, M. (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman spectroscopy*, 28(11), 873-878.
- Dzade, N. Y., Roldan, A., & De Leeuw, N. H. (2014). A density functional theory study of the adsorption of benzene on hematite (α -Fe₂O₃) surfaces. *Minerals*, 4(1), 89-115.
- Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 81-124).
- Eric, D. K. (1986). *Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology*. Anchor Book.
- Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *California Institute of Technology, Engineering and Science magazine*.
- Fortas, G., Saidoun, I., Abboud, H., Gabouze, N., Haine, N., Manseri, A., Cheraga, H. (2018). Synthesis of nanocrystalline α -Fe₂O₃ by using thermal oxidation of Fe Films. Paper presented at the *Journal of Physics: Conference Series*.
- Frey, H., & Khan, H. R. (2015). *Handbook of thin film technology*: Springer.
- Friedrich, W., Knipping, P., & Laue, M. (1913). Interferenzerscheinungen bei röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 346(10), 971-988.
- Glasscock, J., Barnes, P., Plumb, I., Bendavid, A., & Martin, P. (2008). Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition. *Thin Solid Films*, 516(8), 1716-1724.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*: Springer.
- Gupta, A. K., & Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *biomaterials*, 26(18), 3995-4021.
- Hamurcu, Y. (2014). Elektrokimyasal Olarak Büyütülen ZnSe İnce Filmlerinin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin ve Heteroeklem Uygulamalarının Araştırılması. (Yüksek Lisans). Kilis 7 Aralık
- Harvey, D. (2000). *Modern analytical chemistry*: Boston: McGraw-Hill Companies, Inc.
- Heidari, G., Rezaei, S. M., & Shirmahd, H. (2018). Comparative study of α -Fe₂O₃ films prepared by electrodeposition and spray pyrolysis methods as photoanode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(6), 4975-4980.
- Huber, D. L. (2005). Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 1(5), 482-501.
- Jang, J., Ryu, H., & Lee, W. (2015). The growth of hematite by electrochemical deposition for PEC applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 638, 387-392.
- Jickells, S., & Negrusz, A. (2008). Clarke's analytical forensic toxicology. Paper presented at the *Annales de Toxicologie Analytique*.
- Kaur, H. (2010). *Instrumental methods of chemical analysis*.
- Kennedy, J. H., & Frese Jr, K. W. Photo Oxidation of Water at α -Fe₂O₃ Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 125, 709.
- Klahr, B. M., Martinson, A. B., & Hamann, T. W. (2010). Photoelectrochemical investigation of ultrathin film iron oxide solar cells prepared by atomic layer deposition. *Langmuir*, 27(1), 461-468.

- Kment, S., Kmentova, H., Sarkar, A., Soukup, R., Ianno, N., Sekora, D., . . . Remes, Z. (2014). Epoxy catalyzed sol–gel method for pinhole-free pyrite FeS₂ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 607, 169-176.
- Lassoued, A., Dkhil, B., Gadri, A., & Ammar, S. (2017). Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Results in physics*, 7, 3007-3015.
- Le Bail, A. (2008). Powder diffraction: theory and practice: Royal Society of Chemistry.
- Li, L., Zhang, H., Liu, C., Liang, P., Mitsuzaki, N., & Chen, Z. (2019). The effect of annealing regime and electrodeposition time on morphology and photoelectrochemical performance of hematite converted from nanosheet γ -FeOOH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 369, 8-15.
- Liang, J., Luo, M., Yang, C., Fang, J., & Li, L. (2011). Synthesis of spindle-shaped α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanocrystals. *Crystal Research and Technology*, 46(5), 493-496.
- Liang, Y., Enache, C. S., & van de Krol, R. (2008). Photoelectrochemical Characterization of Sprayed International Journal of Photoenergy, 2008.
- Liu, Y., Xu, Z., Yin, M., Fan, H., Cheng, W., Lu, L., Zhu, X. (2015). Enhanced photoelectrocatalytic performance of α -Fe₂O₃ thin films by surface plasmon resonance of Au nanoparticles coupled with surface passivation by atom layer deposition of Al₂O₃. *Nanoscale research letters*, 10(1), 374.
- Meftah, Y., Bekker, D., Benhaoua, B., Rahal, A., Benhaoua, A., & Hamzaoui, A. (2018). Post annealing effect on structural and optical properties of (α -Fe₂O₃) thin films prepared by spray pyrolysis with moving nozzle. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 13(2), 465-474.
- Menceloğlu, Y. Z., & Mencelolu, Y. Z. (2008). Uluslararası rekabet stratejileri: nanoteknoloji ve Türkiye. In: TÜSİAD (Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği)/Sabancı Üniversitesi
- Meng, Q., Wang, Z., Chai, X., Weng, Z., Ding, R., & Dong, L. (2016). Fabrication of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles using electrochemical deposition. *Applied Surface Science*, 368, 303-308.
- Meyer, E. (1992). Atomic force microscopy. *Progress in surface science*, 41(1), 3-49.
- Namduri, H., & Nasrazadani, S. (2008). Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. *Corrosion Science*, 50(9), 2493-2497.
- Nasirpour, F. (2017). Electrodeposition of nanostructured materials: Springer.
- Nayfeh, M. H. (2018). Fundamentals and Applications of Nano Silicon in Plasmonics and Fullerenes: Current and Future Trends: Elsevier.
- Noyan, I. C., & Cohen, J. B. (2013). Residual stress: measurement by diffraction and interpretation: Springer.
- Ozer, N., Tepehan, F., & Tepehan, G. (1997). Preparation and optical properties of sol gel deposited electrochromic iron oxide films. Paper presented at the Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XV.
- Phuan, Y. W., Chong, M. N., Zhu, T., Yong, S.-T., & Chan, E. S. (2015). Effects of annealing temperature on the physicochemical, optical and photoelectrochemical properties of nanostructured hematite thin films prepared via electrodeposition method. *Materials Research Bulletin*, 69, 71-77.
- Qiao, Z. (2003). Fabrication and study of ito thin films prepared by magnetron sputtering. Citeseer,

- Raman, C. V., & Krishnan, K. S. (1928). A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048), 501-502.
- Rossnagel, S. (2003). Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5), S74-S87.
- Röntgen, W. (1895). Über eine neue Art von Strahlen. *Sitzungsberichte der Physik.-Med. Gesellschaft zu Würzburg*, 137, 132-141.
- Sarıtaş, S., Kundakçı, M., Gürbulak, B., & Yıldırım, M. Zn: Fe₂O₃, Mg: Fe₂O₃ and Fe₂O₃ Thin Films Grown by Spray Pyrolysis and Gas Sensor Application.
- Sarma, S. K., Mohan, R., & Shukla, A. (2020). Structural, opto-electronic and photoelectrochemical properties of tin doped hematite nanoparticles for water splitting. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 108, 104873.
- Schwartz, L. H., & Cohen, J. B. (2013). *Diffraction from materials*: Springer Science & Business Media.
- Shahane, G. (2013). Effect of annealing on structural and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *DAV International J. Science*, 2(2), 2277-5641.
- Sharifzadeh, M. (2006). *Nanotechnology Sector Report*. Cronus Capital Markets, 1st Quarter(s 5).
- Sharmin, M., & Podder, J. (2019). Band gap tuning, n-type to p-type transition and ferrimagnetic properties of Mg doped α -Fe₂O₃ nanostructured thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 152850.
- Singh, A. P., Saini, N., Mehta, B. R., Carraro, G., & Barreca, D. (2017). Hematite Thin Film Photoanodes for Visible Light Water Photooxidation: Effects of Zn Doping and Hydrogen Treatment. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(12), 8959-8966.
- Sönmezoğlu, S., Mehmed, K., & Seçkin, A. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(5), 389-404.
- Teja, A. S., & Koh, P.-Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 55(1-2), 22-45.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., & Kalpaklı, Y. (2013). General Principles of Sol-Gel. *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4).
- Vanags, M., Šutka, A., Kleperis, J., & Shipkovs, P. (2015). Comparison of the electrochemical properties of hematite thin films prepared by spray pyrolysis and electrodeposition. *Ceramics International*, 41(7), 9024-9029.
- Wagendristel, A., & Wang, Y. (1994). *An introduction to physics and technology of thin films*: World scientific.
- Walia, S., Balendhran, S., Nili, H., Zhuiykov, S., Rosengarten, G., Wang, Q. H., . . . Kalantar-zadeh, K. (2013). Transition metal oxides–Thermoelectric properties. *Progress in Materials Science*, 58(8), 1443-1489.
- Wang, C.-T., & Ro, S.-H. (2005). Nanocluster iron oxide-silica aerogel catalysts for methanol partial oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 285(1-2), 196-204.
- Xu, J., Sun, J., Wang, Y., Sheng, J., Wang, F., & Sun, M. (2014). Application of iron magnetic nanoparticles in protein immobilization. *Molecules*, 19(8), 11465-11486.

- Yang, X., Liu, R., Lei, Y., Li, P., Wang, K., Zheng, Z., & Wang, D. (2016). Dual influence of reduction annealing on diffused hematite/FTO junction for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *ACS applied materials & interfaces*, 8(25), 16476-16485.
- Yilmaz, C., & Unal, U. (2014). Effect of Cerium Doping on Morphology and Physical Properties of α -Fe₂O₃ Films Prepared by Hydrothermal Electrodeposition. *ECS Transactions*, 58(19), 55-63.
- Zboril, R., Mashlan, M., & Petridis, D. (2002). Iron (III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications. *Chemistry of Materials*, 14(3), 969-982.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In *Scanning microscopy for nanotechnology* (pp. 1-40): Springer.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğretimini Mersin’de tamamladı. 2011 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesini Fizik Öğretmenliği Bölümünü kazandı. 2015 yılında Fizik Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu. 2016 yılı içerisinde Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalında Nanokarakterizasyon Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2019’un Mart ayından itibaren 116F153 nolu Tübitak projesinde araştırmacı bursiyer olarak çalıştı.

