

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAF VE KATKILI NİOBYUM PENTOKSİT İNCE FİLMLERİN
OPTİK, YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE ELEKTROKROMİK
ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Esat PEHLİVAN

Anabilim Dalı : FİZİK

Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

MART 2007

**SAF VE KATKILI NİOBYUM PENTOKSİT İNCE FİLMLERİN
OPTİK, YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE ELEKTROKROMİK
ÖZELLİKLERİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Esat PEHLİVAN
(509992125)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 30 Ocak 2007

Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Mart 2007

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Galip TEPEHAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)

Prof. Dr. Önder PEKCAN (Işık Ü.)

Prof. Dr. Hilmi ÜNLÜ (İ.T.Ü.)

Prof. Dr. Sevim AKYÜZ (İ.Ü.)

MART 2007

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince sadece bilimsel olarak değil, her zaman bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışmanlarım Prof. Dr. Galip TEPEHAN ve Prof. Dr. Fatma TEPEHAN'a göstermiş oldukları ilgi, anlayış, yol gösterme ve yakınlıktan ötürü teşekkür ederim. Üniversiteden mezun oluşumdan itibaren geçen 11 yıl içerisinde nasıl bilim adamı olunacağını yanı sıra nasıl adam olunacağını da öğrettikleri için müteşekkirim.

Çalışmalarımın İsveç'te yapılan kısmında, gerek bilgileri gerekse arkadaşlıklarından çok şey öğrendiğim hocalarım Prof. Claes-Göran GRANQVIST ve Prof. Gunnar NIKLASSON'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında yabancı bir ortamda olduğumu bana hissettirmeyen arkadaşlarım Andris AZENS, Jonas BACKHOLM, Greger GUSTAVSSON, Pierre ROY ve Navtej SINGH'e yardım ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Çalışmalarımın en içinden çıkılmaz zamanlarında verdikleri gerek teknik gerekse manevi yoğun destekten ötürü ev arkadaşlarım Alper YEŞİLÇUBUK ve Gökhan ÇEVİKBİLEN'e, laboratuvardaki yardım ve desteklerinden ötürü İnce Film Laboratuvarı'ndaki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İhtiyacım olan her anda daima yanımda olan kardeşim Fevzi Çakmak CEBECİ'ye, iyi ve kötü günde verdiği destekler için baldızım Selin SUNAY'a şükranlarımı sunarım.

Bana inandığı için, bana verdiği sonsuz cesaret ve destek için, yaptığı tüm fedakarlıklar için, bunca süre bana anlayış gösterip katlanabildiği için en değerli varlığım İlknur BAYRAK'a gönül dolusu teşekkürlerimi sunarım. O olmasaydı da bu tez olurdu ama içimde bir şeyler eksik olurdu.

Beni bugünlere getirip benim ben olmamı sağlayan aileme sonsuz teşekkürler ederim.

Mart 2007

Esat PEHLİVAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROKROMİZM	4
2.1. Elektrokromik Cihazın Katmanları	6
2.1.1. Şeffaf Taşıyıcı	7
2.1.2. Şeffaf İletken Tabaka	7
2.1.3. İyon Depolayıcı Tabaka	8
2.1.4. İyon İletken Tabaka	8
2.1.5. Elektrokromik Tabaka	9
2.2. Elektrokromik Cihaz Nasıl Çalışır?	9
2.3. Elektrokromizm İle İlgili Önemli Terimler	10
2.4. Niobyum Pentoksit	11
3. RENKLENME MODELLERİ	15
3.1. Cisimler Niçin Renklidir?	15
3.2. Yapı Bozukluklarının Soğurmaya Etkisi	16
3.3. Elektrokromik Renklenme Modelleri	17
3.3.1. Serbest Elektron Soğurması (Drude Modeli)	17
3.3.2. Renk Merkezi Modeli	20
3.3.3. Bantlar Arası Yük Geçişi Modeli	21
3.3.4. Küçük Polaron Modeli	21
4. ÖLÇÜM VE KAPLAMA YÖNTEMLERİ	26
4.1. Optik Ölçümler	26
4.1.1. Yansıtma ve Geçirgenlik Ölçümleri	26
4.1.2. Yasak Bant Enerjisinin Hesaplanması	30
4.2. Elektriksel Ölçümler	32
4.3. Elektrokromik Ölçümler	34
4.3.1. Kütle Transferi	34
4.3.2. Üç Elektrot Yöntemi	35
4.3.3. Çevrimsel Voltametri	36
4.3.4. Akım – Zaman Ölçümleri	40
4.3.5. Yükün ve Renklenme Etkinliğinin Hesaplanması	41
4.4. Sol-Jel Yöntemi	43
4.5. Sıçratarak Kaplama Yöntemi	44

5. DENEYSEL ÇALIŞMA	47
5.1. Kullanılan Cihazlar ve Deneysel Parametreler	47
5.1.1. Film Kaplama	47
5.1.2. Optik Ölçümler	47
5.1.3. Kalınlık Ölçümleri	48
5.1.4. Yapısal Ölçümler	48
5.1.5. Elektriksel Ölçümler	49
5.1.6. Elektrokromik Ölçümler	49
5.2. Sol-Jel Yöntemi İle Kaplanan Filmler	49
5.2.1. Saf Niobyum Pentoksit Filmler	50
5.2.2. Tungsten Oksit Katkılı Niobyum Pentoksit Filmler	53
5.2.3. Zirkonyum Dioksit Katkılı Niobyum Pentoksit Filmler	57
5.2.4. Titanyum Dioksit Katkılı Niobyum Pentoksit Filmler	63
5.3. Sıçratma Yöntemi ile Kaplanan Filmler	66
5.3.1. Film Kaplama Parametrelerinin Belirlenmesi	66
5.3.2. Elektrokromik Cihaz Yapımı	75
5.3.3. Fraktal Boyut Analizi	79
5.3.3.1. LiClO_4 Elektrolit	81
5.3.3.2. Propiyonik Asit Elektrolit	83
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	96

KISALTMALAR

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu (Atomic force microscope)
CE	: Renklenme etkinliği (Coloration efficiency)
CPE	: Cross linked polyether
CV	: Çevrimsel voltametri (Cyclic voltammetry)
EPR (ESR)	: Elektron paramanyetik rezonans (Elektron spin rezonans)
EXAFS	: Genişletilmiş hassas yapıda X-ışını soğurması (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
FTO	: Flor katkılı indiyum oksit (Indium florine oxide, $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{F}$)
HUP	: Hydrogen uranyl phosphate
IVCT	: Bantlar arası yük geçiş teorisi (Intervalence charge transfer theory)
ITO	: Kalay oksit katkılı indiyum oksit (Indium tin oxide, $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$)
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
NKD	: Filmin kırma indisi, söndürme katsayısı ve kalınlığını bulmak için kullanılan optik analiz cihazı
PEO	: Poly ethylene oxide
PVSA	: Poly vinyl sulphonic acid
PVA	: Poly vinyl alcohol
PMMA	: Poly methyl methacrylate
PSSA	: Poly styrene sulphonic acid
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)
XRD	: X ışını kırınımı (X-ray diffraction)

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Katodik ve anodik elektrokromik renklenme gösteren metal oksitler	9
Tablo 3.1 Birbirini tamamlayan renkler ve karşılık gelen dalgaboyu aralıkları.....	16
Tablo 5.1 Sıçratarak kaplanan elektrokromik niobyum pentoksit filmlerin yük yoğunluğu, geçirgenliği ve renklenme etkinliğinin oksijen akış hızı ile değişimi	68
Tablo 5.2 Ag/AgCl referans elektrot, platin yardımcı elektrot ve propiyonik asit elektrolit kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen yük yoğunluğu, geçirgenlik ve renklenme etkinliği değerlerinin oksijen akış hızı ile değişimi	71

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 Elektrokromik camların pencerelerde kullanımı	5
Şekil 2.2 Farklı şiddetlerde renklendirilmiş elektrokromik camlar	6
Şekil 2.3 Elektrokromik cihazı oluşturan katmanlar	7
Şekil 2.4 Elektrokromik cihaza gerilim uygulandığında cihazın yapısındaki iyon ve elektronların hareketleri	10
Şekil 3.1 Yapısının düzenli olup olmamasına göre kristal örgü türleri a) düzenli, b) yapısal düzensiz, c) konumsal düzensiz, d) topolojik düzensiz.....	16
Şekil 3.2 İletim ve değerlik bantları ile yerelleşmiş durumların enerjiye bağlı değişimi	17
Şekil 3.3 Bant içi ve bantlar arası geçişler	18
Şekil 3.4 Katodik elektrokromik bir malzemede renklenme ve şeffaflaşmanın bant yapısı ile ilişkisi.....	20
Şekil 3.5 Kristal yapıya sokulan elektronun polaron oluşturmaları.....	22
Şekil 4.1 TE ve TM durumları için elektrik ve manyetik alan bileşenlerinin yönleri	26
Şekil 4.2 İki ortamı birbirinden ayıran sınıra gelen, yansıyan ve geçen ışığın bileşenlerinin S ve P durumunda gösterimi	27
Şekil 4.3 Yasak bant enerjisini bulmak için kullanılan grafiksel yöntem	31
Şekil 4.4 Elektriksel ölçümler için kullanılan 4 nokta prob cihazının çalışma ilkesi	32
Şekil 4.5 Elektrokimyasal deneylerde 3 elektrot yönteminin kullanımı	36
Şekil 4.6 Çevrimsel voltametriye uygulanan gerilimin zamanla değişimi.....	37
Şekil 4.7 CV deneyinde, numuneye gerilim uygulayınca elde edilecek olan akımın şekli	38
Şekil 4.8 Akım - zaman ölçümlerinde uygulanan gerilim ve ölçülen akımın zamana göre değişimi.....	40
Şekil 4.9 CV ölçümlerinde akım - gerilim eğrisinin akım - zaman eğrisine dönüştürülmesi	42
Şekil 4.10 Sıçratarak kaplama yönteminin çalışma ilkesi.....	45
Şekil 5.1 Corning cam üzerine kaplanan niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri	50
Şekil 5.2 İletken cam üzerine kaplanan niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri	51
Şekil 5.3 İletken cam üzerine kaplanan niobyum pentoksit filmin XRD eğrisi	52
Şekil 5.4 Niobyum pentoksit filmin CV eğrisi.....	52
Şekil 5.5 %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri	54
Şekil 5.6 Katkısız, %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin XRD eğrileri.....	54

Şekil 5.7	Katkısız ve %5 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin farklı sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulandıktan sonra çekilen SEM fotoğrafları.....	55
Şekil 5.8	Katkısız, %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin CV eğrileri.....	56
Şekil 5.9	Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan %5 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin içinden geçen akımın zamana göre değişimi.....	56
Şekil 5.10	%5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin içinden geçen akımın zamana göre değişimi	57
Şekil 5.11	Katkısız, %5 ve %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri	58
Şekil 5.12	%5 ve %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin kırma indislerinin dalgaboyuna göre değişimi.....	59
Şekil 5.13	%5 ve %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlere 550°C'de 15 dakika ısıtıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen XRD eğrileri	60
Şekil 5.14	%10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlere 550°C'de 2 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen XRD eğrileri	60
Şekil 5.15	Katkısız ve %5 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin SEM fotoğrafları	61
Şekil 5.16	Zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin CV eğrileri.....	61
Şekil 5.17	%5 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin akım - zaman eğrileri.....	62
Şekil 5.18	Farklı sıcaklık ve zirkonyum dioksit katkı oranlarındaki filmlerin yüzey fotoğrafları	62
Şekil 5.19	%5 ve %10 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin kırma indislerinin dalgaboyu ile değişimi	64
Şekil 5.20	%10 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmin yasak bant enerjisi	64
Şekil 5.21	%5, %10, %15 ve %20 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin AFM fotoğrafları	65
Şekil 5.22	%5, %10 ve %15 titanyum dioksit katkılı filmlerin CV eğrileri.....	65
Şekil 5.23	Sıçratma akımının ve kaplama hızının oksijen akış hızına göre değişimi	66
Şekil 5.24	3,5ml/dakika oksijen akış hızında kaplanan filmin CV eğrileri.....	67
Şekil 5.25	2 ml/dakika oksijen akış hızında kaplanan filmin geçirgenlik ve yansıtma eğrileri.....	69
Şekil 5.26	Havada tutulan renklenmiş filmin geçirgenliğinin zamanla değişmesi ..	69
Şekil 5.27	Havada tutulan filmin farklı dalgaboylarındaki geçirgenliğinin zamanla değişimi.....	70
Şekil 5.28	Ag/AgCl referans elektrot, platin yardımcı elektrot ve propiyonik asit elektrolit kullanıldığında elde edilen CV eğrisi	71
Şekil 5.29	Kaplanan filmlere ait parametrelerin oksijen akış hızına göre değişimi ..	72
Şekil 5.30	Eş zamanlı olarak yapılan CV ve geçirgenlik - zaman ölçümleri	73
Şekil 5.31	Eş zamanlı olarak yapılan akım - zaman ve geçirgenlik - zaman ölçümleri	73
Şekil 5.32	Sol-jel ve sıçratma yöntemleri ile kaplanan filmlere ait XRD eğrileri ...	74
Şekil 5.33	Üretilen elektrokromik cihazın şeffaf ve renkli durumdaki görüntüsü ...	75
Şekil 5.34	Elektrokromik cihazın farklı renklenme gerilimlerine verdiği cevap	76

Şekil 5.35	Cihazın renkli ve şeffaf durumdaki geçirgenliğinin renklenme gerilimi ile değişimi	76
Şekil 5.36	Elektrokromik cihazın dayanıklılık testleri	77
Şekil 5.37	Dayanıklılık testleri sırasında elde edilen geçirgenlik - zaman eğrileri ..	77
Şekil 5.38	Elektrokromik cihaza eş zamanlı olarak yapılan akım - zaman ve geçirgenlik - zaman ölçümleri.....	78
Şekil 5.39	Elektrokromik cihazın geçirgenliğinin, farklı sürelerde uygulanan şeffaflaşma ve renklenme gerilimleri ile değişimi	79
Şekil 5.40	LiClO_4 ve propiyonik asit çözelti için tepe akımının tarama hızına göre logaritmik grafiği	81
Şekil 5.41	RMS pürüzlülüğün uzunluğa göre değişiminin logaritmik grafiği	82
Şekil 5.42	Fraktal analiz için kullanılan AFM fotoğrafındaki tepelerin konumları ..	83
Şekil 5.43	Fraktal boyutu bulmak için yapılan tepe sayısı analizi	84

SEMBOL LİSTESİ

σ_0	: Frekansa bağılı olmayan iletkenlik
ω	: Işığın frekansı
τ	: Elektronun ortalama durulma zamanı
n	: Elektronun yoğunluğu
e	: Elektronun yükü
m_e	: Elektronun kütlesi
$D(E)$	: Durum yoğunluğu
E_F	: Fermi enerjisi
N	: cm^2 'deki renk merkezi sayısı
f	: Salıncı gücü
n	: Kırma indisi
a_p	: Kristalin soğurma yaptığı en büyük enerjideki soğurma katsayısı
$\Omega_{1/2}$	: Soğurma eğrisinin yarı yükseklikteki genişliği
d	: Film kalınlığı
$\bar{\omega}$	: Ortalama fonon frekansı
Ω	: Polaronu saran fonon bulutunun toplam frekansı
γ	: Fononların sayısı
E_a	: Aktivasyon enerjisi
u	: Polaronun zıpladığı komşu iki durum arasındaki potansiyel farkı
R	: Direnç
ρ	: Özdirenç
j	: Elektroaktif malzemenin akısı
μ	: İyonik mobilite
E	: Elektrik alanın şiddeti
v	: Çözeltinin vektörel hızı
D	: Difüzyon katsayısı
c	: Malzemenin konsantrasyonu

SAF VE KATKILI NİOBYUM PENTOKSİT İNCE FİLMLERİN OPTİK, YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Elektrokromik cihazların hem optik hem de elektriksel uygulamalarda geniş bir kullanım alanı vardır. Fazla enerji harcamalarına rağmen büyük oranda enerji tasarrufu sağlayan cihazlardır. Dünya çapında kullanılmakta olan elektrokromik cam miktarı “milyar m²” ile, elektrokromik cam için harcanan para miktarı “milyar dolar” ile ifade edilmektedir. Elektrokromik camlar, otomobillerde (ön ve yan camlarda, dikiz aynalarında), ekran uygulamalarında (bilgisayar ve televizyon ekranı, hesap makinesi ekranı, reklam panoları, yön levhaları), mimari alanda (binaların dış cepheleri, duvarlar) ve diğer bazı özel uygulamalarda (uçak ve helikopterlerin camlarında, motosiklet kasklarında, güneş gözlüklerinde) kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada, elektrokromik cihaz yapımı ve veriminin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için niobyum pentoksit kullanılmıştır. Elektrokromik cihazın renklenen tabakası niobyum pentoksit kullanılarak kaplanmıştır. Niobyum pentoksit tabakasının optik, yapısal, elektriksel ve elektrokromik özellikleri, tüm cihazın özelliklerini belli edeceği için bu tabakanın özellikleri incelenmiştir.

Çalışmalarda, sol-jel ve sıçratarak kaplama yöntemi kullanılarak filmler kaplanmıştır. Ucuz ve kolay uygulanabilen bir yöntem olması, sol-jel yönteminin tercih nedenidir. Sıçratarak kaplama yönteminde ise iyi yapışkanlık sağlanır ve sanayiye yönelik uygulamalarda daha çok kullanılır. Her iki yöntemle kaplanan tüm filmlerde yüksek geçirgenlik gözlenmiştir. Sıçratarak kaplanan filmler sol-jel ile kaplanan filmlere göre daha yoğun ve sıkı yapıya sahip olduğu için bu filmlerin kırma indisi daha büyük çıkmıştır. Saf niobyum pentoksit filmlerin elektrokromik özelliklerini iyileştirmek için tungsten oksit, zirkonyum dioksit ve titanyum dioksit katkısı yapılmıştır. Tungsten oksit ve titanyum dioksit katkısının niobyum pentoksitin elektrokromik özelliklerini olumlu yönde iyileştirdiği gözlenmiştir.

Anodik nikel oksit tabakası ve katodik niobyum pentoksit tabakasını içeren bir elektrokromik cihaz üretilmiş, cihazın performansı incelenmiştir. Üretilen cihazın renklenme etkinliği, kaynaklarda verilen değerlere oldukça yakın çıkmıştır. Üretilen cihaz, uzun süreli çevrimlere dayanabilmiştir. Ayrıca cihazın çok hızlı şeffaflaştığı gözlenmiştir.

Bu çalışmada, elektrokromik yüzeyin fraktal yapısı 2 farklı yöntem ile incelenmiştir. Elektrokromik cihazın yüzeyinin farklı elektrolitler ile nasıl etkileştiği çalışmanın bu kısmında incelenmiştir.

OPTICAL, STRUCTURAL, ELECTRICAL AND ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF PURE AND DOPED NIOBIUM PENTOXIDE THIN FILMS

SUMMARY

Electrochromic devices are frequently used in both optical and electrical applications. Although they do not consume much energy, they cause very huge amount of energy saving. Usage of electrochromic windows all over the world is expressed in billions of square meters and the amount of money spent for them is expressed in billions of dollars. Electrochromic windows can be used in automobiles (front glass, rear view mirror), display applications (computer and TV displays, calculator displays, advertisement boards, signboards), architectural applications (front face of buildings, walls) and some special applications (windows of airplane and helicopters, glass of the motorcycle helmets, sunglasses).

Producing an electrochromic device and improving its efficiency is aimed in this study. For this aim niobium pentoxide was used. Coloring layer of the electrochromic device was coated using niobium ethoxide. Optical, structural, electrical and electrochromic properties of niobium pentoxide layer were studied since all properties of the electrochromic device are determined by this layer.

Sol-gel and sputtering methods were used for coating the films. To be cheap and to be easy to apply is the reason for choosing sol-gel method. On the other hand, sputtering causes a good stickiness and it is widely used in industrial applications. High transmittance was observed for the films coated using both methods. Sputter coated films had higher refractive index since the structure of sputter coated films is dense and harder than sol-gel coated films. Tungsten oxide, zirconium oxide and titanium oxide doping were performed in order to improve the electrochromic properties of pure niobium pentoxide films. It was observed that tungsten oxide and titanium oxide doping improves the electrochromic properties of pure niobium pentoxide films.

An electrochromic device was produced by using anodic nickel oxide layer and cathodic niobium pentoxide layer, and the performance of this device was investigated. Coloration efficiency of the produced device was found very close to literature data. The device was stable after long-term cycling. In addition, a very fast bleaching property of the device was also observed.

In this study, fractal structure of the electrochromic surface was investigated by two different methods. How the surface of electrochromic layer is affected by different electrolytes was studied in this part of the study.

1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki petrol kaynakları sınırlıdır ve yeni petrol kaynaklarının oluşması binlerce yıl sürmektedir. Birleşmiş Milletler'in 1987 yılında yayınladığı ve "Brundtland Raporu" olarak da bilinen "Our Common Future" isimli raporda bu durum özetlenmiş, petrol gibi tükenebilir enerji kaynakları ve güneş enerjisi gibi sonsuz enerji kaynaklarının geleceği tartışılmıştır (<http://www.brundtlandnet.com>).

Enerji kaynaklarının sınırlı olması, bir taraftan alternatif, sınırsız, ucuz enerji kaynakları aramayı, diğer taraftan da mevcut enerji kaynaklarını mümkün olduğunca etkin kullanmayı zorunlu hale getirmiştir. Her iki zorunluluğun ortak çözümü, "doğal" enerji kaynaklarını "etkin" olarak kullanmaktır. Örneğin, yazın serinlemek kışın da ısınmak amacıyla kullanılan klimalar oldukça fazla enerji tüketmektedirler. Klimanın yerine kullanılabilecek, doğal bir enerji kaynağı kullanan, kullanımı sırasında mümkün olduğunca az enerji harcayan bir cihaz yapmak enerji kaybını önemli derecede engelleyecektir. Klima kullanımının çok fazla olduğu Amerika Birleşik Devletleri'nin yılda $2,75 \times 10^{13}$ kWsaat enerji tükettiği göz önünde bulundurulursa, bu oranın %1 azaltılmasının bile ne kadar büyük bir enerji tasarrufuna karşılık geleceği açıkça görülmektedir (<http://www.nrel.gov>). Kromojenik malzemeler, enerji üretmezler ancak mevcut enerjinin etkin olarak kullanımını sağlayarak enerji tasarrufuna önemli derecede katkıda bulunurlar.

Çeşitli fiziksel etkiler altında optik özellikleri değişen malzemelere "kromojenik malzemeler" denilir. Malzemenin optik özelliğini değiştirmek için sıcaklık kullanılıyorsa bu malzemeye "termokromik", ışık kullanılıyorsa "fotokromik", elektrik kullanılıyorsa "elektrokromik" malzeme denilir. Sıvı kristal malzemeler de kromojenik malzemelere dahil edilebilir. Kromojenik malzemelerin geçmişi 1704'te Diesbach'ın Prusya Mavisi'nin kimyasal renklenmesini bulmasına kadar uzanmaktadır. 1930'larda katı tungsten oksitte kimyasal renklenme gözlenmiştir. 20 yıl sonra Kraus, ince filmlerde renklenmeyi gözlemiştir (Lampert, 2004). Kromojenik malzemelerin geniş bir sınıflandırılması Lampert ve Granqvist tarafından yapılmıştır (Lampert ve Granqvist, 1990).

Elektrokromik malzemeler, kromojenik malzemeler içerisinde özel bir yere sahiptir. Bazı geçiş metallerinin oksitlerine bir elektrik alan yardımıyla H^+ veya Li^+ gibi iyonlar sokulursa, bu metal oksitler tersinebilir ve şiddeti kontrol edilebilir bir renklenme özelliği gösterirler. Malzemelerin optik özelliklerinin bu şekilde değişimine “elektrokromizm” denilir. Elektrokromizm, en basit şekilde, “uygulanan gerilim yardımı ile malzemenin geçirgenliğinin değiştirilmesi” olarak düşünülebilir. Elektrokromik malzemeleri özel yapan şey, malzemeye uygulanan gerilimi kontrol ederek malzemenin optik özelliklerini kontrol edebilmek, üstelik bunu çok kısa zamanlarda yapabilmektir. Örneğin, bir elektrokromik camın rengini 1 saniyeden daha kısa bir sürede koyu hale getirip yine 1 saniyeden kısa bir sürede tekrar şeffaf hale getirmek mümkündür.

Chromogenics, Gentex, Magna Donnelly, Murakami-Kaimedo, Nikon, NTera, Research Frontiers, SAGE, Saint-Gobain gibi bir çok firma elektrokromik cam üretmektedir. Dünya çapında 2004 yılında yaklaşık 4,1 milyar m^2 elektrokromik cam kullanılmış ve bunun için 40 milyar dolar para harcanmıştır (Lampert, 2004).

Elektrokromik camlar, ışık şiddetinin kontrolünü sağladıkları için arabalarda kullanılabilirler ve güvenli bir sürüş ortamı yaratırlar. Elektrokromik camların otomotiv sektöründe (dikiz aynası, yan aynalar, ön ve yan camlar, tavandaki cam) kullanımı yaygınlaşmaktadır. Elektrokromik camlar, uçaklarda ve helikopterlerde de kullanılmakta, güneşin rahatsız edici olduğu durumlarda pilot ve yolculara rahat bir görüş sağlamaktadır. Airbus ve Boeing firmaları, ileriki yıllarda üretecekleri uçaklarda elektrokromik cam kullanacaklarını açıklamışlardır (Lampert, 2004). Günümüzde kullanılmakta olan elektron tüplü ekranlar, hem saniyede onlarca defa ekrandaki görüntüyü tekrarlayarak aşırı derecede güç harcamakta ve ısınmakta, hem de insan gözü için zararlı ışınlar yaymaktadır. Oysa elektrokromik ekrandaki bir görüntü, saatlerce kendini koruyabilmekte, yenilenmeye ihtiyaç duymamaktadır. Bu nedenle de enerji tasarrufu sağlamaktadır. Ayrıca insan gözü için zararlı ışın yayması söz konusu bile değildir. Bu tür ekranlar dizüstü bilgisayarlarda, reklam panolarında, cep telefonu ekranlarında kullanılabilirler. Elektrokromik camlar, binalarda ısı ve ışık kontrolü amacıyla da kullanılabilirler. Elektrokromik camların verimi ile ilgili yapılan çalışmalar, binalarda elektrokromik cam kullanımının, normal cama göre enerji kullanımını %40 oranında azalttığını göstermiştir (Johnson ve diğ., 1985).

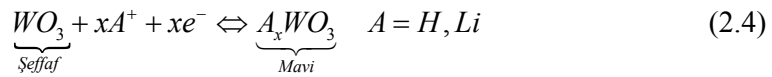
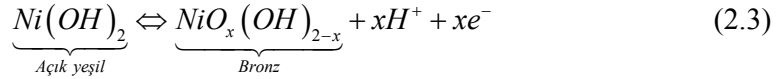
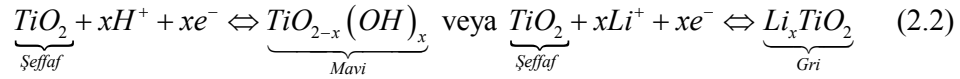
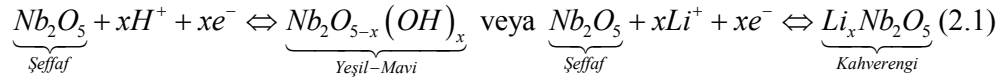
Şu an için üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle sınırlı oranda kullanımı olan elektrokromik camların, üretim maliyetlerinin düşürülmesi ile çok daha geniş kullanım alanı bulması mümkündür. Böylece, zaten sınırlı miktarda olan enerjinin verimli kullanılmasını sağlayacakları gibi ulusal ekonomiye de katkı sağlayacaklardır.

Büyük oranda enerji tasarrufu sağlaması, geçen ışık şiddetinin isteğe göre değiştirilebiliyor olması, kullanımının oldukça kolay olması, kullanımı sırasında çok az enerji harcaması, çok farklı alanlara uygulanabilir olması gibi olumlu özellikleri nedeniyle elektrokromik camların kullanımına ihtiyaç vardır. Bu nedenlerden dolayı elektrokromik camlar hakkında bir çok çalışma yapılmış, bir çok farklı malzeme ve bir çok farklı kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada, niobyum pentoksitin (Nb_2O_5) elektrokromik, yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Elektrokromik malzemeler, genellikle, amorf halde iken daha iyi derecede elektrokromik özellik göstermesine karşın niobyum pentoksit kristal halde de iyi derecede elektrokromik özellik gösterir. Niobyum pentoksit, kendisine katkılanan malzemenin cinsine bağlı olarak 3 farklı renkte elektrokromik özellik gösterir (Heusing ve diğ., 2006). Bu özelliği gösteren başka bir elektrokromik malzeme yoktur. Uygulama açısından incelendiğinde ise; kaplanması kolay, sağlık açısından zararsız, kristal yapısı iyi incelenmiş bir malzemedir. Bu özellikleri nedeni ile çalışılacak malzeme olarak niobyum pentoksit tercih edilmiştir. Bu malzeme ile ilgili ayrıntılı bilgi 2. Bölüm’de verilmiştir. Kaplama yöntemi açısından incelendiğinde, niobyum pentoksit kaplamak için sol-jel yönteminin yoğun olarak kullanıldığı görülmüştür Sol-jel yönteminin ucuz, kolay uygulanabilen bir kaplama bir yöntem olması bunun en büyük nedenidir. Ek olarak, elektrokromik uygulamalarda oldukça ihtiyaç duyulan gözenekli yapının sol-jel yöntemi ile kolayca elde edilebilmesi, bu kaplama yönteminin tercih edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Niobyum pentoksit filmler kaplamak için sol-jel yönteminden sonra en çok kullanılan kaplama yöntemi sıçratma yöntemidir. Bu çalışmada iki yöntem de kullanılmıştır.

2. ELEKTROKROMİZM

Elektrokromizm terimi ilk olarak 1961’de Platt tarafından kullanılmıştır (Platt, 1961). Platt, organik çözücüler kullanarak çözdüğü organik boya moleküllerinin bir elektrik alan altındaki optik soğurmalarının değişimini tarif etmek için bu terimi kullanmıştır. Organik olmayan malzemelerde elektrokromizm, ilk defa tungsten oksitte gözlenmiştir (Deb, 1969). 1970’lerde elektrokromik cihazlar ekran amaçlı olarak üretilmişlerdir. 1980’lerde araba aynası üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. 1990’larda ise bir çok firma her tür amaca uygun elektrokromik cam üretmeye başlamıştır (Lampert, 2004).

Co, Cr, Fe, Ir, Mo, Mn, Nb, Ni, Rh, Ta, Ti, V ve W gibi bazı metallerin oksitlerine bir elektrik alan yardımıyla H^+ veya Li^+ iyonları katkılanırsa, bu metal oksitler tersinir bir renklenme gösterirler. Niobyum oksit, titanyum oksit, nikel oksit ve tungsten oksitin renklenme reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Aegerter ve diğ., 1997; Özer ve Lampert, 1998).



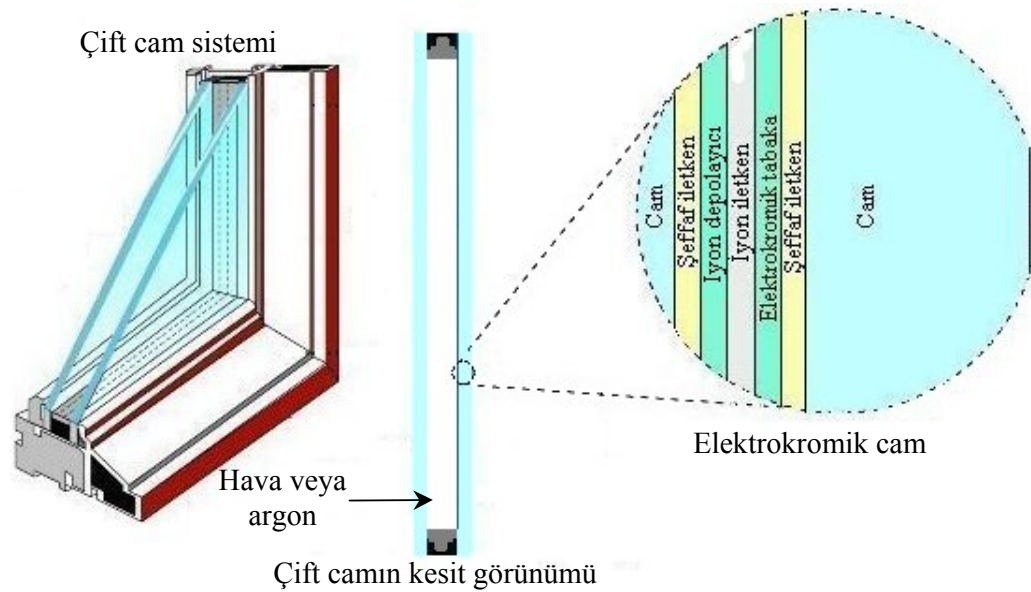
Elektrokromik filmin hangi renk olacağı; kullanılan metal oksite, metal oksitin içine sokulan iyon ve filmin yapısına bağlıdır. Örneğin titanyum dioksit (TiO_2) H^+ sokulursa mavi renklenme, Li^+ sokulursa gri renklenme* gözlenir. Diğer taraftan,

* Buradaki “renklenme” terimi ile, başlangıçta şeffaf olan filmin gerilim uygulanması neticesinde belli bir renk kazanması, gerilimin değiştirilmesi ile de aynı rengin farklı tonlarının elde edilmesi kastedilmektedir. Uygulanan gerilimi değiştirerek başka renkler elde edilmez.

amorf haldeki niobyum pentoksit kahverengi renklenme gösterirken kristal haldeki niobyum pentoksit mavi renklenme gösterir. Yani, filmin kristal yapısı da renklenmeyi etkiler.

Metal oksite katılacak olan iyonun mutlaka H^+ veya Li^+ olması gerekmez. Bunların dışında, periyodik tablonun 1A grubunda bulunan alkali metaller de (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+) katılabilir. Ancak uygulamada genelde küçük iyon yarıçapı ve daha elektronegatif (reaksiyon verici) oluşları nedeniyle H^+ ve Li^+ tercih edilir.

Normal bir elektrokromik camda geçirgenlik, genel olarak 0,2 ile 0,7 arasında değişmekle birlikte, özel olarak üretilen camlarda bu değerler 0,01 ile 0,9 arasında olabilir (Lampert, 2004). Eğer elektrokromik cama uygulanan gerilim ters yönde uygulanırsa, cam tekrar eski geçirgenliğine sahip olur, yani renklenme ve şeffaflaşma reaksiyonları tersinirdir. Diğer taraftan, uygulanan gerilim değiştirilerek elde edilecek olan renklenme ayarlanabilir. Yani, kontrol edilebilir bir renklenme söz konusudur. Elektrokromik camı renklendirmek için kullanılan gerilim, genelde 2-3 Volt mertebesinde. Bu yüzden gerek binaların dış cephelerinin kaplanması gerekse ekran amaçlı olarak kullanıldığında oldukça ekonomiktirler, fazla güç harcamazlar.



Şekil 2.1 Elektrokromik camların pencerelerde kullanımı

Elektrokromik camların pencerelerde kullanımı, Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi elektrokromik cam, çift cam sisteminin birbirine bakan yüzeyinden birini oluşturmaktadır. Her iki cam da elektrokromik cam olacak şekilde çift cam

sistemleri de yapmak mümkündür. Ayrıca, şeffaf iletken tabaka üzerine enerji kaybını azaltıcı bir katman da kaplamak mümkündür.



Şekil 2.2 Farklı şiddetlerde renklendirilmiş elektrokromik camlar

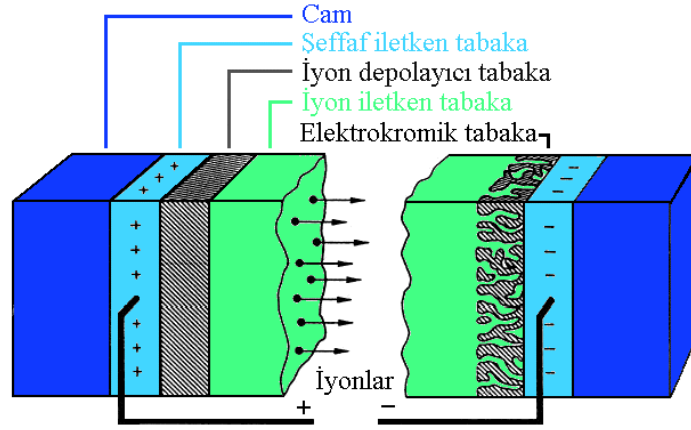
Elektrokromik camlar, geçirgenliklerinin uygulanan gerilime göre değiştirilebilir olması nedeniyle bir çok alanda kullanılabilirler. Pencere camları, araba camları ve ekranlar bu uygulama alanlarından en önemlileridir. Şekil 2.2, elektrokromik cam kullanılan bir pencereyi göstermektedir. Şekilde, en üstteki 3 cam en koyu durumda, ortadaki 3 cam orta koyu ve en alttaki 3 cam ise en şeffaf durumdadır. Görüldüğü gibi, ışığın şiddeti kontrol edilebilmektedir.

Elektrokromik camlar, diğer hiç bir malzemenin sahip olmadığı üstün özellikleri ile teknolojiye oldukça farklı bir yer tutmaktadır. Bunlar; 2-3 Volt gibi bir gerilim uygulanması ile geçirgenliğinin değiştirilebilmesi, geçirgenliğinin uygulanan gerilimin şiddetine göre ayarlanabilmesi, sadece koyu ve açık rengin değil aradaki renk tonlarının da seçilebilmesi, sadece renk değişimi gerektiğinde yeniden gerilim uygulanmasının gerekmesi ve böylece büyük oranda enerji tasarrufu sağlaması, rengini 12-48 saate kadar koruyabilmesi şeklinde sayılabilir.

2.1. Elektrokromik Cihazın Katmanları

Basit bir elektrokromik cihaz, Şekil 2.3'te görüldüğü gibi 7 katmandan oluşur (Granqvist, 1995). Elektrokromik cihazın verimini arttırmak, camdan kaynaklanan

bazı olumsuz etkenlerden kurtulmak, dış etkenlere karşı sağlamlığını arttırmak veya cihazı neme karşı daha dayanıklı hale getirmek için başka katmanlar da eklenebilir.



Şekil 2.3 Elektrokromik cihazı oluşturan katmanlar

Elektrokromik cihaz üretmek için önce camın üzerine şeffaf ve iletken bir tabaka, bu tabakanın üzerine de iyonların depolanacağı bir tabaka kaplanır. Başka bir camın üzerine ise yine şeffaf ve iletken bir tabaka, onun üzerine de elektrokromik tabaka kaplanır. Daha sonra bu iki kaplama bir araya getirilir ve bir iyon iletken tabaka yardımıyla birleştirilir. Böylece elektrokromik cihaz oluşturulur. Elektrokromik cihazın katmanlarının işlevleri aşağıda anlatılmıştır.

2.1.1. Şeffaf Taşıyıcı

Elektrokromik cihazın her iki ucunda da şeffaf taşıyıcı bulunmaktadır. Şeffaf taşıyıcı olarak cam veya şeffaf plastik kullanılmaktadır. Cam, elektrokromik cihaza hem şeffaflık hem de darbe ve çizilme gibi dış ortam koşullarına karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Elektrokromik cihazın esnek olmasının gerektiği durumlarda, cam yerine şeffaf plastikler kullanılmaktadır.

2.1.2. Şeffaf İletken Tabaka

Elektrokromik cihazın her iki tarafındaki camların birbirlerine doğru bakan yüzleri iletken bir tabaka ile kaplıdır. Uygulamalarda en çok kalay katkılı indium oksit (indium tin oxide, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO), kalay oksit (SnO_2) veya flor katkılı kalay oksit (fluorine tin oxide, $\text{SnO}_2:\text{F}$, FTO) kullanılır. Elektrokromik cihazın renk değiştirmesine neden olan gerilim, bu iki tabakaya uygulanmaktadır. Bu tabakaların direncinin az olması gerekmektedir ve uygulamalarda genelde birim alanının direnci 10-20 Ω olan iletken tabakalar kullanılır. Diğer taraftan bu tabaka, elektrokromik

cihazın toplam geçirgenliğini etkilememelidir. Bu yüzden de bu tabaka sadece iletken değil, aynı zamanda şeffaf olmalıdır.

2.1.3. İyon Depolayıcı Tabaka

İyon depolayıcı tabaka, elektrokromik katmana gönderilecek olan iyonların depo edildiği tabakadır. Uygulanan gerilimin neden olduğu elektrik alan yüzünden iyonlar bu tabakadan çıkarak iyon iletken tabakayı geçerler ve elektrokromik tabakaya gelirler. Elektrokromik tabakada renklenme reaksiyonu meydana gelir. Gerilim ters yönde uygulanmadığı sürece iyonlar elektrokromik tabakada dururlar. Gerilim ters yönde uygulandığında iyonlar elektrik alan nedeniyle tekrar iyon depolayıcı tabakaya gelirler ve burada toplanırlar. İyon depolayıcı tabakayı daha aktif olarak kullanmak da mümkündür. İyon depolayıcı tabaka, aynı zamanda elektrokromik özellik gösteren bir tabaka olabilir. Böylece elektrokromik cihazda 2 tane elektrokromik tabaka olur. Bu tabakalardan biri iyon alınca renklenir, diğeri de iyon verince renklenir elektrokromik tabaka olmalıdır. Böylece, bir elektrokromik tabaka iyon aldığı için renklenirken diğeri elektrokromik tabaka da iyon verdiği için renklenecek ve daha şiddetli bir renklenme elde edilecektir. Uygulamalarda genelde bu yöntem kullanılır.

2.1.4. İyon İletken Tabaka

Şeffaf iletken tabakalara uygulanan gerilim nedeniyle iyonlar, iyon depolayıcı tabakadan elektrokromik tabakaya doğru giderler. Bu iyonların iletimi, iyon iletken tabaka tarafından sağlanır. İyon iletken tabaka, elektrolit olabileceği gibi polimer de olabilir. Uygulamalarda en çok CPE (cross-linked polyether), glycerine, PEO (poly ethylene oxide) gibi organik polimer elektrolitler, PVSA (poly vinyl sulphonic acid), PVA (poly vinyl alcohol), PMMA (poly methyl methacrylate), PSSA (poly styrene sulphonic acid) gibi organik polielektrolitler, β -Alumina, Cr_2O_3 , HUP (hydrogen uranyl phosphate), nasicon (sodium silicon conductor), Ta_2O_5 gibi inorganik elektrolitler kullanılmıştır (Monk ve diğ., 1995). İyon iletken tabaka, iyonların rahatça hareket etmesine izin verecek bir malzeme olmalıdır. İyonların hareket yeteneği (mobilité) ve ne kadar çabuk elektrokromik tabakaya girip çıkabildikleri, renklenme hızını belli eden en önemli faktörlerdendir.

2.1.5. Elektrokromik Tabaka

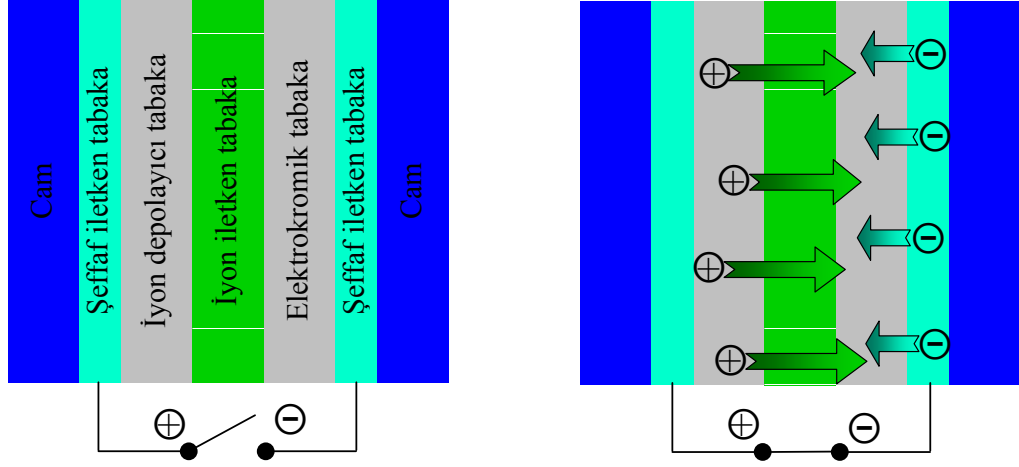
Elektrokromik tabaka, renklenme reaksiyonunun meydana geldiği tabakadır. Elektrokromik cihaz bir bütün olsa da aslında reaksiyon sadece bu tabakada meydana gelir. Karşıdan bakmakta olan kişi, tüm cam renkleniyor gibi görür. Elektrokromik tabaka, kaplamada kullanılan kimyasal malzemeye göre anodik veya katodik olabilir. İyon verdiğinde renklenen malzemeler “anodik”, iyon aldığı anda renklenen malzemeler “katodik” olarak isimlendirilir (Granqvist, 1995). Tablo 2.1’de, katodik ve anodik elektrokromik renklenme gösteren metal oksitler verilmiştir (Anderson, 1992; Granqvist, 1995).

Tablo 2.1 Katodik ve anodik elektrokromik renklenme gösteren metal oksitler

Renklenme	Metal oksit	Şeffaf durum	Renkli durum
Katodik	WO ₃	Şeffaf	Mavi
	MoO ₃	Sarı	Morumsu mavi
	WO ₃ / MoO ₃	Şeffaf	Mavi
	WO ₂	Şarap kırmızısı	Mavi
	V ₂ O ₅	Bej - şeffaf	Kahverengi / yeşil / gri
	Nb ₂ O ₅	Şeffaf	Kahverengi
	TiO ₂	Şeffaf	Mavi
	W ₉ NbO ₇	Şeffaf	Mavi
	WO ₃ / ReO ₃	Şeffaf	Mavi
Anodik	Ir(OH) ₃	Şeffaf	Mavi - siyah
	RhO ₂	Soluk sarı	Koyu yeşil
	Ni(OH) ₂	Açık yeşil	Kahverengi - bronz
	CoO ₂	Kırmızı - mor	Gri - siyah
	Cu(OH) ₂	Şeffaf	Koyu kahverengi

2.2. Elektrokromik Cihaz Nasıl Çalışır?

Bir elektrokromik cihazın nasıl çalıştığını anlamak için, cihaza gerilim uygulandığında meydana gelen olayları incelemek gereklidir. Elektrokromik cihaza gerilim uygulandığında cihazda oluşacak olan iyon ve elektron hareketleri Şekil 2.4’te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Elektrokromik cihaza gerilim uygulandığında cihazın yapısındaki iyon ve elektronların hareketleri

Üzerine gerilim uygulanmayan bir elektrokromik cihazda iyonlar, iyon depolayıcı tabakada dururlar. Gerilimin uygulanması ile şeffaf iletken tabakalar arasında bir elektrik alan oluşur. İyon depolayıcı tabakadaki iyonlar, pozitif yüklü oldukları için, elektrik alan ile aynı yönde hareket ederler. Böylece bu iyonlar, iyon iletken tabakadan geçerek elektrokromik tabakaya doğru hareket ederler. Diğer taraftan, elektronlar da elektrik alanın tersi yönünde hareket ederek negatif yüklü olan şeffaf iletken tabakadan pozitif yüklü olan şeffaf iletken tabakaya ulaşmaya çalışırlar. İyonlar ve elektronlar, bu hareketleri sırasında elektrokromik tabakada karşılaşırlar ve renklenmeye neden olan reaksiyon gerçekleşir. Böylece elektrokromik tabaka renklenir. İyon veya elektron hareketi nedeniyle diğer tabakalarda herhangi bir renklenme reaksiyonu gözlenmez. Elektrokromik cihaza gerilim uygulandığı süreçte cihaz doyuma ulaşınca kadar renklenir. Gerilim ters yönde uygulandığında, elektrokromik tabakadaki iyonlar, elektrik alan nedeniyle, tekrar iyon depolayıcı tabakaya giderler. Elektrokromik tabakadaki iyon sayısı azaldıkça bu tabakanın rengi de şeffaflaşır.

2.3. Elektrokromizm İle İlgili Önemli Terimler

Elektrokromik cihazlar, uygulanan gerilime bağlı olarak geçirgenliğinin değişebilir olması nedeniyle kaynaklarda sık sık “akıllı cam” olarak da adlandırılmaktadırlar. Bu terim ilk olarak 1985’te Svensson ve Granqvist tarafından kullanılmıştır (Svensson ve Granqvist, 1985). Bir elektrokromik cihaza gerilim uygulanmayan duruma (yani, cihazın herhangi bir elektrokromik özellik göstermediği, geçirgenliğinin en büyük olduğu duruma) “şeffaf (veya renklenmemiş) durum” denilir. Cihaza gerilim uygulanıp cihazın renklendiği yani daha düşük geçirgenliğe sahip olduğu duruma ise

“renklenmiş durum” denilir. Şeffaf ve renklenmiş durumlardaki geçirgenlik farkı Şekil 2.2’den açıkça görülmektedir. Elektrokromik camların şeffaf ve renklenmiş durumları arasındaki geçirgenlik farkının bu derece büyük oluşu, bu camların dış cephe kaplama sistemleri, geçirgenliği kontrol edilebilir sistemler veya ekran uygulamaları gibi alanlarda rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir.

Elektrokromik cihaza gerilim uygulanması ile camın renginin tamamen şeffaf veya tamamen renkli duruma geçmesi (yani, rengin doyuma ulaşması ve daha fazla değişmemesi) arasında geçen süre, cihazın uygulanan gerilime “cevap verme süresi” olarak adlandırılır. Cevap verme süresinin az olması, elektrokromik cihazın daha hızlı renk değiştirebilir olması demektir. Günümüzde, elektrokromizm alanındaki çalışmaların belirli bir bölümü, cevap verme süresini azaltmaya ve böylece elektrokromik devre elemanını ekran olarak kullanabilmeye yöneliktir.

Elektrokromik cihaza gerilim uygulayıp cihazı renklendirmek ve ardından da ters yönde gerilim uygulayıp cihazı tekrar şeffaf hale geçirmeye “çevrim” denilir. Üretilen elektrokromik cihazdan beklenen başka bir özellik de, cihazın binlerce çevrimden sonra bile veriminin değişmemesi yani elektrokromik cihazın uzun ömürlü olmasıdır. Bir elektrokromik cihazın uzun ömürlü olması için, filme giren ve çıkan yük miktarının binlerce çevrimden sonra bile değişmemesi gerekir. Bu yüzden, kaplanan elektrokromik filmlere giren yük miktarı hesaplanır. Bir kaç bin çevrimden sonra bile yük miktarının değişmemesi, hem elektrokromik devre elemanının kararlılığını ve sağlamlığını hem de kullanılan kimyasalın elektrokromik açıdan iyi özellikler gösteren bir malzeme olduğunu gösterir.

2.4. Niobyum Pentoksit

İsmi, Yunan mitolojisindeki Tantalus’un kızı Niobe’den alan niobyum, 1801 yılında keşfedilişinden 1950 yılında IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından bu isim verilinceye kadar 149 yıl boyunca “columbium” olarak anılmıştır. Niobyum, “babası” tantalum ile birlikte, periyodik tablonun 5B grubunda yer alır. Niobyum pentoksitin molekül ağırlığı 265,81 gr/mol’dür (%69,9 niobyum, %30,1 oksijen). Metalik niobyum pentoksitin erime noktası 1380°C, yoğunluğu 4,47 gr/cm³tür (<http://www.micronmetals.com>).

Niobyum pentoksitin kristal yapısı hakkında yapılan çalışmalar, bu malzemenin yaklaşık 450°C'ye kadar amorf yapıda olduğunu, sıcaklık arttırılmaya devam edilirse yavaş yavaş kristalleşmeye başladığını göstermektedir (Pawlicka ve diğ., 1995; Özer ve diğ., 1996a; Pawlicka ve diğ., 1997; Maček ve Orel, 1998; Schmitt ve Aegerter, 2001). Niobyum pentoksit yaklaşık 500°C civarında kristalleşir. Niobyum pentoksitin 500°C'deki fazına "TT (veya T) fazı", 800°C'deki fazına "M (veya B) fazı", 1000°C'deki fazına "H fazı" denilir. Bazen TT (veya T) fazına "δ fazı", M (veya B) fazına "γ fazı" ve H fazına da "α fazı" denilir (Ko ve Weissman, 1990).

Sol-jel yöntemi ile niobyum pentoksit filmi kaplamak için başlangıç malzemesi olarak genellikle niobyum klorür (NbCl_5) (Pawlicka ve diğ., 1997; Schmitt ve Aegerter, 2001) veya niobyum etoksit ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) (Özer ve Lampert, 1995a; Özer ve diğ., 1996a; Yoshimura ve diğ. 1996) kullanılmıştır. Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanarak yapılan kaplamalarda başlangıç malzemesi olarak niobyum etoksit kullanılmıştır. Niobyum pentoksit kaplı ince filmler, kaplamada kullanılan yöntem açısından incelendiğinde, sol-jel yönteminin diğer yöntemlere göre daha fazla kullanıldığı görülmektedir. Sol-jel yöntemi ile sol hazırlamak ve bu sol ile kaplama yapmak, bir çok yöneme göre daha kolay, ucuz ve pratik olduğu için sol-jel yöntemi ile ilgili fazla sayıda araştırma olması beklenen bir durumdur. Bu çalışmalarda, daldırarak veya döndürerek kaplama yöntemleriyle kaplamalar yapılmıştır. Daldırarak yapılan kaplamalarda, daldırma hızı 10-15 cm/dakika civarındadır. Bu hızda yapılan kaplamaların fırınlanmasından sonra, her bir katmanın kalınlığının yaklaşık olarak 100 nm olduğu görülmüştür (Pawlicka ve diğ., 1995; Filho ve diğ., 1997; Schmitt ve diğ., 1998). Daha ince filmler elde edebilmek için daldırma hızı 1 cm/dakika (Maček ve Orel, 1998) ve 2 mm/dakika (Schmitt ve Aegerter, 2001) gibi oldukça yavaş seviyelere kadar düşürülmüş ve film kalınlığının 65 nm'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Döndürerek yapılan kaplamalarda ise döndürme hızı genellikle 1500 devir/dakika mertebesinde tutulmuş ve bu hızda yapılan kaplamalarda bir katmanın kalınlığının 140 nm olduğu görülmüştür (Özer ve diğ., 1996a).

Niobyum pentoksit film kaplamak için sol-jel yönteminden sonra en çok sıyratarak kaplama (sputtering) yöntemi kullanılmıştır (Özer ve diğ., 1996b; Yoshimura ve diğ., 1996; Venkataraj ve diğ. 2002; Huang ve diğ., 2003). Bu iki yöntem kadar çok kullanılmamakla birlikte termal oksidasyon (Gomes ve diğ., 1990), darbeli lazer (Fu ve diğ., 1999), kimyasal buhar birikimi (Maruyama ve Kanagawa, 1994) ve dolaylı

reaktif sıçratma (Song ve diğ., 2000) yöntemleriyle de niobyum pentoksit filmler kaplanmıştır.

Niobyum pentoksitin elektrokromik özelliğe sahip olduğu, ilk defa Reichman ve Bard tarafından gösterilmiştir (Reichman ve Bard, 1980). Sol-jel yöntemi ile kaplanmış niobyum pentoksitin elektrokromik özellikleri ise ilk defa Lee ve Cryston tarafından incelenmiştir (Lee ve Cryston, 1991).

Niobyum pentoksit ile ilgili yapılan çalışmalarda, bu malzemenin oldukça iyi elektrokromik özellik gösterdiği belirtilmektedir. Oda sıcaklığında günlerce süren çevrim işlemlerinden sonra bile niobyum pentoksitin hala daha renk değiştirebiliyor olduğunun görülmesi, bu malzemenin elektrokromik açıdan ne kadar uzun ömürlü olduğunun bir göstergesidir (Özer ve diğ., 1996a).

Bir çok elektrokromik malzeme amorf durumdayken daha iyi elektrokromik özellik gösterir (Malyuk ve Skatkov, 1987). Niobyum pentoksit ise kristal halde iken de kararlı elektrokromik özellik gösterir (Yoshimura ve diğ., 1996; Heusing ve diğ., 2006). Niobyum pentoksit, bu özelliği nedeniyle kristal haldeki elektrokromizm mekanizması farklı olan bir malzeme olduğunu belli etmektedir.

Niobyum pentoksitin diğer elektrokromik malzemelere göre diğer bir üstün özelliği de, amorf halde iken kahverengi, kristal halde iken mavi elektrokromik renklenme göstermesidir (Pawlicka ve diğ., 1997). Ayrıca, niobyum pentoksite Mo veya Li katkılanması durumunda gri veya kahverengi elektrokromik renklenme görülür, üstelik bu renklenme kristal durumda iken görülür (Schmitt ve Aegerter, 2001; Heusing ve diğ., 2006).

Niobyum pentoksitin katkılı olarak çalışıldığı malzemeler arasında titanyum dioksit (Rosario ve Pereira, 2001; Costa ve diğ., 2001), Sn, Zr, Ti, Mo (Schmitt ve Aegerter, 2001; Heusing ve diğ., 2006) ve Li (Özer ve Lampert, 1995a; Bueno ve diğ., 2001; Heusing ve diğ., 2006) vardır. Görüldüğü gibi niobyum pentoksitin katkılı olarak çok fazla çalışılmamıştır. Bu yüzden, bu çalışmada niobyum pentoksit katkılı olarak da çalışılmıştır. Örneğin, yapılan kaynak taraması neticesinde, tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle niobyum pentoksit, tungsten oksit ile katkılı olarak çalışılmıştır.

Yapılan kaynak taramasından elde edilen bir başka sonuç da, niobyum pentoksitin genellikle elektrokromik özellikleri üzerine yoğun olarak çalışılmakla birlikte, optik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmaların çok az olduğudur (Özer ve Lampert, 1995a; Özer ve diğ., 1996a; Özer ve diğ., 1996b; Song ve diğ., 2000). Bu çalışmada, niobyum pentoksitin elektrokromik özellikleri yanında yapısal, elektriksel ve optik özellikleri de incelenmiştir.

3. RENKLENME MODELLERİ

3.1. Cisimler Niçin Renklidir?

“Cisimler niçin renklidir?” sorusunun tek ve basit bir cevabı yoktur. Bir çok farklı cisim, farklı nedenden dolayı renklidir. Gökkuşağının rengarenk, gökyüzünün mavi, bitkilerin yeşil, alevin sarı veya mavi, auroranın yeşil veya kırmızı renkli olmasının farklı nedenleri vardır (<http://webexhibits.org/causesofcolor>). Ancak bunlar, bazı özel örneklerdir. Genel olarak bir cismin renkli görünmesinin nedeni, ışığın o cisim ile etkileşmesidir.

Görünür ışığın dalgaboyu aralığı yaklaşık olarak 300 - 750 nm arasındadır. Görünür ışıktaki her dalgaboyu belirli bir renge karşılık gelir. Örneğin mavi, yeşil ve kırmızı renklerin dalgaboyları, sırasıyla, 475 nm, 510 nm ve 650 nm'dir.

Bir cismin hangi renk görüneceği, görünür ışık ile cismin atomlarındaki elektronların (veya cismin moleküllerinin) nasıl etkileştiğine bağlıdır. Cisim, kendi üzerine gelen ışığın bazı dalgaboylarını soğurur. Cismi geçen ışık, cisim tarafından soğurulan dalgaboylarını içermez. Cismi geçen ışığın içerdiği dalgaboylarının karşılık geldiği renklerin toplamı, cismin rengini belirler. Cisimden yansıyan ışık için de aynı durum geçerlidir. Hangi dalgaboylarının soğurulacağı, cismin moleküllerinin veya atomlarının enerji seviyeleri ile ilişkilidir.

Bir cisim belirli bir renkte, örneğin mavi, görünüyorsa bunun iki nedeni olabilir. Birincisi; cisim sadece mavi rengi geçiriyor, diğer tüm renkler ise cisim tarafından soğuruluyordur. Böylece cismin üzerine gelen beyaz ışığın sadece mavi bileşeni insan gözüne ulaşır ve cisim mavi görünür. Bu cismin soğurma eğrileri incelendiğinde, mavi renge karşılık gelen dalgaboyu civarı hariç diğer tüm dalgaboyları için yüksek derecede soğurma görülecektir. Cismin geçirgenlik eğrilerine bakıldığında ise, mavi renge karşılık gelen dalgaboyu civarında geçirgenliğin yüksek olduğu görülecektir. Bir cisim mavi görünüyorsa bunun ikinci nedeni; mavinin zıt (tamamlayıcı) renginin (yani turuncunun) cisim tarafından yüksek derecede soğurulmasıdır. Bu durumda cismin soğurma eğrileri incelenirse,

turuncu renge karşılık gelen dalgaboyunun yüksek derecede soğurulduğu görülecektir. Birbirinin karşıtı olan renkler ve bu renklerin dalgaboyu aralıkları Tablo 3.1’de verilmiştir. Kırmızı ile yeşil, turuncu ile mavi, sarı ile mor zıt renklerdir. İki zıt rengin toplamı beyaz renktir. Bu nedenle, eğer bir cisim bir rengi tamamen soğuruyorsa, cisim o rengin zıt renginde görünür.

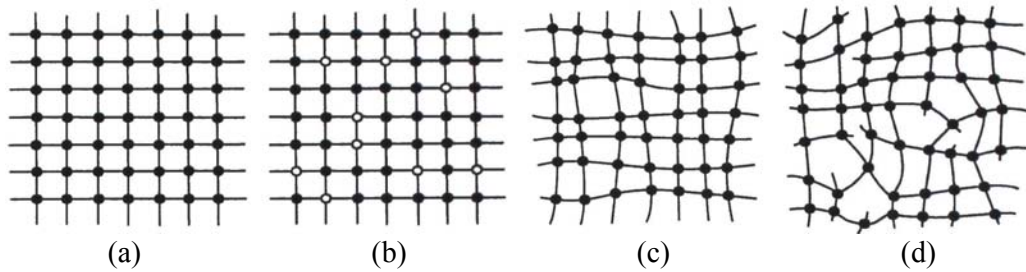
Tablo 3.1 Birbirini tamamlayan renkler ve karşılık gelen dalgaboyu aralıkları

Renk	Dalgaboyu (nm)	Zıt Renk	Dalgaboyu (nm)
Kırmızı	780 - 622	Yeşil	577 - 492
Turuncu	622 - 597	Mavi	492 - 455
Sarı	597 - 577	Mor	455 - 390

Görüldüğü gibi, bir cismin insan gözü tarafından hangi renkte algılanacağı, cismin hangi dalgaboyuna sahip ışığı soğuracağı ile ilişkilidir. Elektrokromik renklenmede temel olan şey, cismin soğurmasını kontrol edebilmektir.

3.2. Yapı Bozukluklarının Soğurmaya Etkisi

Malzemede oluşan yapı bozuklukları, malzemenin renklenmesinde önemli bir rol oynar. Malzemeler ideal şartlarda hazırlanmış olsalar bile çeşitli nedenlerle yapılarında bazı bozukluklar olabilir. Malzemelerin kristal yapısında meydana gelen bu bozukluklar, malzemenin tüm özelliklerini değiştirebilecek nitelikte olabilir.



Şekil 3.1 Yapısının düzenli olup olmamasına göre kristal örgü türleri
a) düzenli, b) yapısal düzensiz, c) konumsal düzensiz, d) topolojik düzensiz

Yapısının düzenli veya düzensiz olmasına göre kristal örgü türleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Yapısı düzenli olan bir kristal örgü, Şekil 3.1.a’daki gibidir. Düzensizlikler ise farklı nedenlerden dolayı olabilir. Yabancı atomlar kristal örgüye rastgele dağılmışlar ise bu tür düzensizliğe “yapısal düzensizlik” denilir (Şekil 3.1.b). Bu tür düzensizlik genelde alaşımlarda görülür. Diğer bir tür düzensizlik ise,

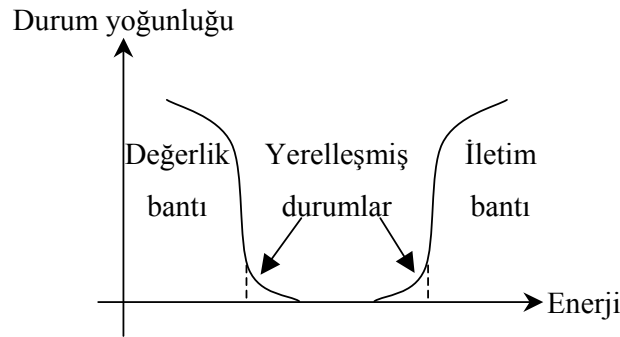
örgüdeki tüm atomlar aynı türden olsa bile, bu atomların olmaları gereken konumdan farklı yerlerde olması ile görülür. Bu tür düzensizliğe “konumsal düzensizlik” denilir (Şekil 3.1.c). Konumsal düzensizlik, katılardaki amorf fazların karakteristik bir özelliğidir. Şekilden görüldüğü gibi, konumsal düzensiz bir kristal örgüde, farklı birim hücrelerdeki atomlar arası mesafe aynı olmaz. Düzenli veya konumsal düzensiz bir örgüde, bazı atomların yerine boşluğun olması da başka bir tür düzensizliktir. Böylece, bu boşluğa en yakın komşu atomlar, yapmaları gerekenden daha az sayıda bağ yaparlar veya tam olarak bağ yapamazlar. Bu tür düzensizliğe de “topolojik düzensizlik” denilir (Şekil 3.1.d).

Diğer tüm malzemeler gibi elektrokromik malzemeler de amorf, polikristal veya kristal gibi farklı fazlardadırlar. Hem malzemelerin yapısal fazlarının hem de elektrokromik özellik gösteren malzeme sayısının çokluğu nedeniyle tüm elektrokromik malzemelerin tüm fazlarda renklenmesini açıklayabilecek bir teori geliştirmek imkansızdır. Bunun yerine, malzemelerin farklı fazlardaki elektrokromik davranışlarını açıklayan farklı modeller geliştirilmiştir.

3.3. Elektrokromik Renklenme Modelleri

3.3.1. Serbest Elektron Soğurması (Drude Modeli)

Bir malzemenin enerji seviyelerindeki tanecik sayısının enerjiye göre değişimi, o enerji seviyesinin durum yoğunluğu ile verilir. Bir enerji seviyesinde ne kadar elektronun bulunduğunu bilmek, daha sonra malzemeye eklenecek olan elektronların hangi enerji seviyelerini işgal edeceğini bilmek açısından önemlidir. Bunun için, Şekil 3.2’de görüldüğü gibi, durum yoğunluğunun enerjiye göre grafiği çizilir.

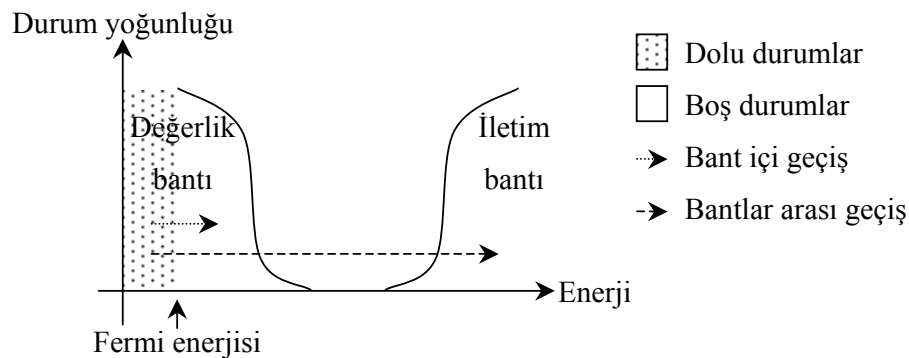


Şekil 3.2 İletim ve değerlik bantları ile yerelleşmiş durumların enerjiye bağlı değişimi

Kristal fazdaki bir malzeme için iletim ve değerlik bantlarını birbirinden ayıran yasak bant aralığı, Şekil 3.2'deki kesik çizgilerle gösterildiği gibi enerji eksenine diktir. Amorf veya kristal olmayan bir malzeme için ise, bant kenarlarında bir yassılaşıma söz konusudur. Bu durumda bant kenarından yasak bant aralığına doğru bir kuyruk oluşur. Bu kuyruğa “Urbach kuyruğu” denilir. Bu kuyruk genellikle yerelleşmiş durumları içerir. Yerelleşme (localization), kristal yapıya dışarıdan sokulan bir elektronun, daha düşük enerjiye sahip olduğu bir konum bulduğunda oraya yerleşmesi ve orada kalmayı tercih etmesidir. “Yerelleşmek” yerine “örgü tarafından tuzaklanmak” (trapping) terimi de kullanılır.

Elektrokromik bir malzemeye sokulan iyon ve elektron sayısı birbirine eşittir. İyonlar malzemenin içindeki boşluklara difüzyon ile girerler. Elektronlar ise 2 farklı şekilde davranabilirler. Eğer elektronlar serbest yük taşıyıcısı gibi davranırlarsa, elektronların belli konumları yoktur yani yerelleşmemişlerdir. Eğer elektronlar kristal örgüde bir konumda kalmayı yani yerelleşmeyi tercih ederlerse, bu durumda polaron oluşumuna neden olurlar. Bu konu, Bölüm 3.3.4'te ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Görünür dalgaboyundaki soğurma, elektronun gelen ışığın (fotonun) enerjisini soğurması ve daha fazla enerjili bir duruma geçmesi ile olur. Bu geçişlerde, elektronun aldığı enerji yeterince fazla ise, elektron değerlik bantından iletim bantına geçer. Bu tür geçişlere “bantlar arası geçiş” denilir. Eğer elektronun aldığı enerji, elektronu iletim bantına geçirmeye yeterli değilse, bu durumda elektron, aynı bant içerisinde daha yüksek enerjili bir duruma geçer. Bu tür geçişlere de “bant içi geçiş” denilir. Şekil 3.3'te bantlar arası ve bant içi geçişler gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Bant içi ve bantlar arası geçişler

Bir malzemenin iletkenliği, malzemenin Fermi enerjine (E_F) göre sınıflandırılabilir. Eğer Fermi enerjisinin yeri iletim bantı içindeyse malzeme iletkenidir. Bu tür

malzemelerin optik soğurması, elektronların bant içi geçişleri (bir bant içerisinde bir enerji seviyesinden, aynı bant içerisinde farklı bir dalga vektörüne sahip olan başka bir enerji seviyesine geçişi) ile sağlanır. Bu durumda, momentumu korumak için bir fonon salınır. Bu olay, Drude serbest elektron teorisi ile açıklanmıştır.

Bant içi geçiş durumunda frekansa bağlı (AC) sanal iletkenlik, $\tilde{\sigma}(\omega)$,

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada σ_0 , frekansa bağlı olmayan (DC) iletkenlik; ω , ışığın frekansı; τ , elektronların ortalama durulma zamanı; n , elektronların yoğunluğu; e , elektronun yükü; m_e ise elektronun kütlesidir. Sanal iletkenliğin $\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_g + i\sigma_s$, sanal kırma* indisinin $\tilde{n}(\omega) = n + ik$ ve sanal dielektrik sabitinin $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_g + i\epsilon_s$ şeklinde olduğundan yola çıkarak (terimlerin gerçek kısımları için “g”, sanal kısımları için “s” alt indisi kullanılmıştır), Maxwell Denklemleri yardımıyla

$$\text{Re}[\tilde{\sigma}(\omega)] = \sigma_g = \epsilon_0 c n \alpha \quad (3.2)$$

bulunur. Burada ϵ_0 , boşluğun dielektrik geçirgenliği; c , ışığın boşluktaki hızı; n , kırma indisinin gerçek kısmı ve α , soğurma katsayısıdır. ϵ_0 ve c sabit sayılar olduğu için $\text{Re}[\tilde{\sigma}(\omega)] \propto \alpha$ yazılabilir. Buradan da, malzemenin iletkenliği değiştiğinde optik soğurmasının da değişeceği görülmektedir.

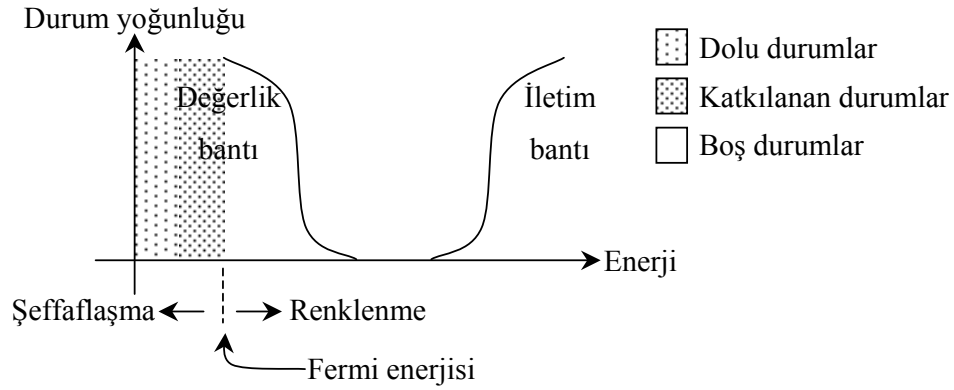
Bantlar arası geçiş ise fonon salınmadan da olabilir. Amorf bir malzeme için bantlar arası geçişteki soğurma katsayısı,

$$\alpha(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \int_0^{\hbar\omega} D_d(-E) D_b(\hbar\omega - E) dE \quad (3.3)$$

şeklinde verilir. Burada D_d ve D_b , sırasıyla, dolu ve boş durumların durum yoğunlukları; $\hbar\omega$, malzeme üzerine düşürülen ışığın enerjisi; E ise bir durumun enerjisinin Fermi enerjisinden farkıdır ($E = E_{durum} - E_F$).

* Işık, bir malzemeyi geçtiği zaman kırılır. “Kırma” işlemini malzeme yaptığı için, malzemeye ait bu özelliğe “kırma indisi” denilir. Çok yaygın olarak kullanılsa da “kırılma indisi” terimini kullanmak yanlıştır.

Şekil 3.4’te, katodik elektrokromik bir malzeme için renklenme ve şeffaflaşmanın bant yapısı ile ilişkisi gösterilmiştir. Eğer Fermi seviyesi yasak bant aralığına doğru yaklaşırsa, (3.3) ifadesinden, optik soğurmanın artacağı yani renklenme olacağı görülmektedir. Fermi seviyesi yasak bant aralığından uzaklaşırsa, optik soğurma azalacak yani şeffaflaşma olacaktır. Anodik elektrokromik bir malzeme için ise; Fermi seviyesi yasak bant aralığına yaklaşırsa şeffaflaşma, uzaklaşırsa renklenme olacaktır.



Şekil 3.4 Katodik elektrokromik bir malzemede renklenme ve şeffaflaşmanın bant yapısı ile ilişkisi

Drude teorisi, düzenli (kristal fazdaki) malzemelerin renklenmesini açıklamak için faydalı olsa da düzensiz (amorf fazdaki) malzemelerin renklenmesini açıklayamamaktadır. Bu yüzden, düzensiz malzemelerin renklenmesini açıklayabilmek için başka modeller üretilmiştir.

3.3.2. Renk Merkezi Modeli

Düzensiz yapıdaki malzemelerde elektrokromizm olayının nasıl gerçekleştiğini açıklayabilmek için ilk teori, 1973 yılında Deb tarafından yapılmıştır (Deb, 1973). Bu teori, düzensiz yapıdaki tungsten oksitin renklenmesini açıklamak için geliştirilmiştir ve “renk merkezi” kavramını içermektedir. Renk merkezi kavramı, 1930’da geliştirilmiş olan Smakula Denklemi ile bilinmektedir. Smakula Denklemi,

$$Nf = 0,87 \times 10^7 \frac{n}{(n+2)^2} a_p \Omega_{1/2} d \quad (3.4)$$

şeklinde (Granqvist, 1995). Burada N , cm^2 ’deki renk merkezi sayısı; f , salıncı gücü; n , renklenmemiş haldeki malzemenin kırma indisi; a_p , kristalin soğurma yaptığı en büyük enerjideki soğurma katsayısı; $\Omega_{1/2}$, soğurma eğrisinin yarı

yükseklikteki genişliği (soğurma eğrisinin “çan eğrisi” şeklinde olduğu kabul edilmiştir); d ise film kalınlığıdır. Bu ifade, kristalin yapısındaki renk merkezlerinin sayısı ile malzemenin soğurma katsayısının ilişkili olduğunu göstermektedir. Daha sonraları, 1958’de, bu ifadenin türetilişindeki bir çok yaklaşım ve belirsizlik nedeniyle fazla güvenilir olmadığı yönünde ısrarlar olsa da renk merkezi ile soğurmayı birleştirmesi açısından önemli bir ifadedir.

Renk merkezi modeline göre elektrokromik renklenmenin nedeni, kristale eklenen ve kristalde yerleşen elektronlardır. Bu model, elektron spin rezonans (ESR) ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Tungstenin renklenmesini örnek vermek gerekirse, W^{6+} durumunda renksiz olarak bulunan elektrokromik tungsten, bir elektron alarak W^{5+} durumuna geçer. W^{6+} durumunda çift sayıda elektron, W^{5+} durumunda tek sayıda elektron vardır. Bu yüzden EPR ölçümü neticesinde, W^{6+} durumundaki elektronlar sinyal vermezler, W^{5+} durumundaki elektronlar sinyal verirler. Böylece, elektrokromik malzemeye iyonlar ve yük dengeleyici elektronlar katkılандığında, elektrokromik malzemenin iletim bandındaki durumu incelemek mümkün olur. Elektrokromik tungsten oksit filmlere EPR ölçümü yapılması neticesinde, H_xWO_3 içindeki W^{5+} miktarı ile optik soğurma şiddetinin orantılı olduğu gösterilmiştir. Buradan, elektronların tungsten oksit yapısındaki tungsten boşluklarına yerleşerek optik soğurmaya ve böylece elektrokromizme neden oldukları anlaşılmıştır.

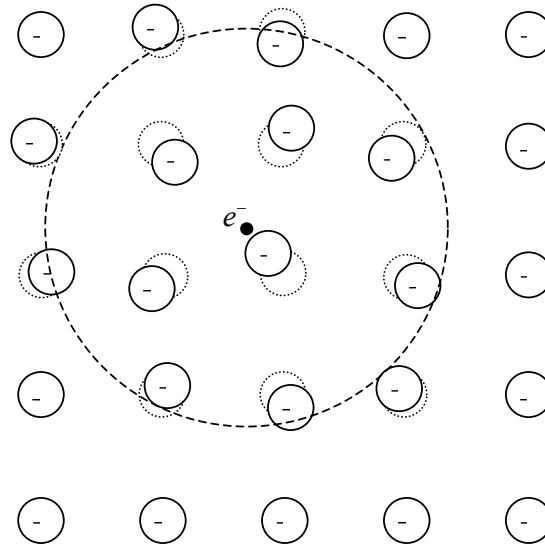
3.3.3. Bantlar Arası Yük Geçiş Modeli

Renk merkezi modelinin sonuçlarından, optik soğurmanın renklenme ile ilişkili olduğu anlaşılyordu ama bu ilişkinin nasıl olduğu henüz belirlenememişti. Bu yüzden optik soğurmayı modellemek gerekiyordu. Elektrokromik malzemenin kristal yapısına iyon ve elektron giriş çıkışı olması ve bundan dolayı optik soğurmanın olması 1977 yılında modellendi (Faughnan ve Crandall, 1977). Bu model, “bantlar arası yük geçiş teorisi” (intervalence charge transfer theory, IVCT) olarak bilinir. Bu model, kuvvetli elektron – fonon etkileşmesi olan düzensiz sistemlerde yüklerin bantlar arası geçiş teorisine dayanmaktadır.

3.3.4. Küçük Polaron Modeli

Günümüzde, elektrokromik malzemelerin renklenmesi ile ilgili en yaygın olarak kabul gören model küçük polaron modelidir. Bu modeli anlatmadan önce, polaron ile ilgili kısaca bilgi vermek faydalı olacaktır.

Bölüm 3.3.1’de anlatıldığı gibi, bir kristal yapıya dışarıdan sokulan bir elektron, daha düşük bir enerjiye sahip olduğu bir konum bulduğunda oraya yerleşir ve orada kalmayı tercih eder. Buna “yerelleşmek” (localization) veya “örgü tarafından tuzaklanmak” (trapping) denilir. Yerelleşmiş bir elektron, “+” yükleri kendine doğru çekip “-” yükleri iterek kendi etrafındaki yüklü parçacıkların dengesini Şekil 3.5’te görüldüğü gibi bozar. Yüklü parçacıkların bu hareketi neticesinde fononlar oluşur. Böylece oluşan elektron – fonon çiftine “polaron” denilir. Şekilde noktalı çizgi ile gösterilen dairesel bölgeler, atomların ortama elektron sokulmadan önceki konumlarını göstermektedir. Kesikli çizgi ile gösterilen ve bir kaç atomu içine alacak büyüklükte olan dairesel bölge ise polarondan etkilenen bölgeyi göstermektedir. Eğer polaronun etkilediği dairesel bölgenin yarıçapı örgü parametresinden çok büyük ise, bu polarona “büyük polaron” denilir. Eğer polaronun etkilediği dairesel bölgenin yarıçapı örgü parametresi mertebesinde ise (yani sadece en yakın komşu atomlar polarondan etkileniyorsa) bu polarona “küçük polaron” denilir.



Şekil 3.5 Kristal yapıya sokulan elektronun polaron oluşması

Pozitif bir iyon ve buna eşlik eden bir elektronun elektrokromik malzemeye girdiği düşünölsün. Daha önce anlatıldığı gibi bu elektron örgüde yerleşecektir yani örgü tarafından tuzaklanacaktır. Kristal örgüde i. konumda bulunan, yükü z olan ($z > 0$) X atomunun etrafında elektronun yerelleşmesi,



şeklinde gösterilebilir. Soğurma olduğunda, tuzaklanmış olan elektronun aynı konumda kalmadığı, örgü içerisinde dolaştığı EXAFS ölçümleri ile gösterilmiştir

(Kuzmin ve Purans, 1993). Bunun için, i. konumdaki atomda bulunan elektron bir foton soğurarak (i+1). konumda bulunan komşu atoma geçer, yani o bölgeye sıçar. Fazla enerjisini ise fonon olarak örgüye verir. Polaronun bu şekilde i. konumdan (i+1). konuma sıçramasını

$$X_i^{z-1} + X_{i+1}^z + foton \rightarrow X_i^z + X_{i+1}^{z-1} + fonon \quad (3.6)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Böylece elektrokromik malzeme, kendi üzerine gönderilen ışığın enerjisinin bir kısmını kullanmış yani ışığı soğurmuş olur. Malzemenin ışığı soğurmasından dolayı, soğurulan enerjiye karşılık gelen dalgaboyundaki ışık malzemeyi geçemez veya yansıyamaz. Böylece malzeme farklı bir renkte görülür.

Polaronların optik soğurmayı nasıl gerçekleştirdikleri açıklandıktan sonra, optik soğurma ile foton enerjisi arasındaki ilişkiyi belirleme gereği doğmuştur. Bu ilişki ilk olarak 1967’de modellenmiştir (Reik ve Heese, 1967). Bu modelde, Drude teorisinden yola çıkılarak (3.2) ile verilen ve polaronun etki alanı içinde bulunan fononların soğurmasını gösteren ifadenin

$$\alpha(\omega) = \frac{\text{Re}[\tilde{\sigma}(\omega)]}{\varepsilon_0 c n} \propto \frac{\gamma^{\frac{\omega}{\bar{\omega}}} e^{-\gamma}}{\omega \left(\frac{\omega}{\bar{\omega}}\right)!} \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabileceği gösterilmiştir. Bu ifadede ω , fotonun frekansı; $\bar{\omega}$, fononların ortalama frekansı; Ω , polaronu saran fonon bulutunun toplam frekansı; $\gamma = \Omega / \bar{\omega}$, fononların sayısıdır. Fonon sayısı γ , bir tamsayı olmak zorunda değildir ve genelde 5 ile 10 arasındadır. Bu ifade, $a \equiv \gamma$ ve $x \equiv \frac{\omega}{\bar{\omega}}$ olmak üzere

$$P(x) = \frac{a^x e^{-a}}{x!} \quad (3.8)$$

ile verilen Poisson dağılımı şeklindedir. Fonon sayısı fazla ise ($\gamma > 15$), Poisson dağılımı şeklinde olan fonon soğurması ifadesi,

$$\alpha(\omega) \propto \hbar\omega \cdot \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - u - 4E_a)^2}{8E_a \hbar\omega_0}\right] \quad (3.9)$$

şeklinde bir Gauss dağılımı olarak gösterilebilir. Poisson dağılımından Gauss dağılımına geçerken, çeşitli yaklaşımların yanısıra, $\bar{\omega}$ yerine $\hbar\omega_0$ ve Ω yerine $4E_a$

konulmuştur, E_a aktivasyon enerjisidir. u ise, polaronun zıpladığı komşu iki atom durumu arasındaki potansiyel farkıdır ve örgünün düzensizliği ile ilgilidir. Bu model ile, düzensiz tungsten oksitin maksimum soğurmasının olduğu enerjiden daha az enerjiye sahip soğurmalar oldukça iyi bir şekilde açıklanabilmiştir. Diğer enerji seviyelerindeki soğurmanın da açıklanabilmesi için bu modelde bazı değişiklikler yapılmıştır. Bu değişiklikler neticesinde; sadece en yakın komşu atomlar arasındaki sıçramalar hesaba katılmış, ayrıca, sıcaklık ta dahil ederek kübik kristaller için soğurmanın

$$\alpha(\omega, T) = \alpha_0(T) \frac{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \exp \left[-\frac{(\hbar\omega - 4E'_a)^2}{16E'_a k_B T + \Gamma^2} \right], \quad E'_a = E_a - \frac{\Gamma^2}{24k_B T} \quad (3.10)$$

şeklinde olduğu önerilmiştir (He, 1995). Burada α_0 , sıcaklığa bağlı bir fonksiyon; k_B , Boltzmann sabiti; E'_a , polaronların sıcaklığa bağlı olan değiştirilmiş aktivasyon enerjisi ve Γ , soğurma genişliği sabitidir.

Polaron soğurmasını açıklamak için başka bir model de 1982'de geliştirilmiştir (Bryksin, 1982). Bu model, aynı banttaki farklı yerleşmiş durumlar arasındaki bant içi geçiş üzerine kurulmuştur. Bu modelde, Fermi enerjisi yakınındaki sıçramalar hesaba katılmıştır. Model, fotonun enerjisine göre 3 farklı durumu içermektedir. Bunlar,

$$4E_a \left(1 + \frac{2E_F k_B T}{\sigma^2} \right) = E_+, \quad 4E_a \left(1 - \frac{2E_F k_B T}{\sigma^2} \right) = E_- \quad (3.11)$$

olmak üzere

$$\begin{aligned} \hbar\omega < E_- &\Rightarrow \alpha(\omega) \propto e^{-\frac{E_F^2}{\sigma^2}} \cdot e^{-\frac{(\hbar\omega - 4E_a)^2}{16E_a k_B T}} \\ E_- < \hbar\omega < (E_+ + 2E_F) &\Rightarrow \alpha(\omega) \propto e^{-\frac{E_F^2}{2\sigma^2}} \cdot e^{-\frac{(\hbar\omega - 4E_a - E_F)^2}{16E_a k_B T + 2\sigma^2}} \\ (E_+ + 2E_F) < \hbar\omega &\Rightarrow \alpha(\omega) \propto e^{-\frac{(\hbar\omega - 4E_a)^2}{16E_a k_B T + 4\sigma^2}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

şeklinde verilmektedir. Burada σ , polaronun enerji seviyelerinin genişliğidir ve $\sigma(\omega)$ şeklinde verilen iletkenlik ile bir alakası yoktur. İlk bölgede bir polaron, enerjileri Fermi enerjisine çok yakın veya Fermi enerjisi ile aynı olan enerji seviyeleri arasında sıçramayı tercih edecektir. En çok tercih edilen sıçrama ise,

enerjisi $4E_a$ olan (yani $E_F \leq 0$ olmak üzere $4E_a + E_F$ seviyesine yapılan) sıçramadır. Bu enerji seviyesi elektronlar tarafından doldurulduktan sonra yapılacak olan sıçramaların enerjisinin $4E_a$ 'dan az olması gerekmektedir. Çünkü Pauli dışlama ilkesi gereğince aynı seviyeye başka elektronların gelmesi mümkün değildir. Dolayısı ile, daha sonraki polaron sıçramaları (yani enerji soğurması), enerjisi $4E_a$ 'dan az olan fotonlar tarafından gerçekleştirilir. Sonuç olarak, enerjisi $4E_a$ 'dan az olan sıçramaların sayısı Pauli prensibi tarafından belirlenir ama enerjisi $4E_a$ 'dan fazla olan sıçramaların sayısı Pauli prensibinden etkilenmez. Elektrokromik malzemeye sokulan elektron sayısı arttırıldığında, daha fazla sayıda polaron oluşarak daha fazla oranda soğurma gerçekleşir ve Fermi seviyesi artar. Fermi seviyesi artınca, soğurmanın en fazla olduğu enerji değeri de artar.

4. ÖLÇÜM VE KAPLAMA YÖNTEMLERİ

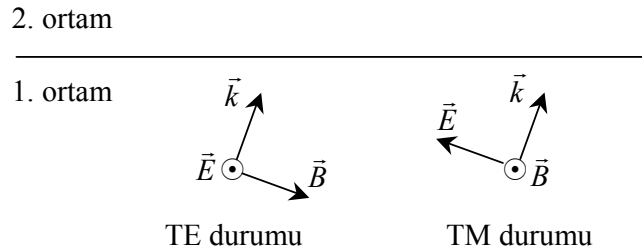
Bu bölümde, çalışmada kullanılan ölçüm ve kaplama yöntemlerin arka planında bulunan teorik bilgiler verilmiştir.

4.1. Optik Ölçümler

4.1.1. Yansıtma ve Geçirgenlik Ölçümleri

Işığı oluşturan elektrik ve manyetik alan bileşenleri birbirine diktir. Işığın ilerleme doğrultusu, bu bileşenlerin ikisine birden diktir.

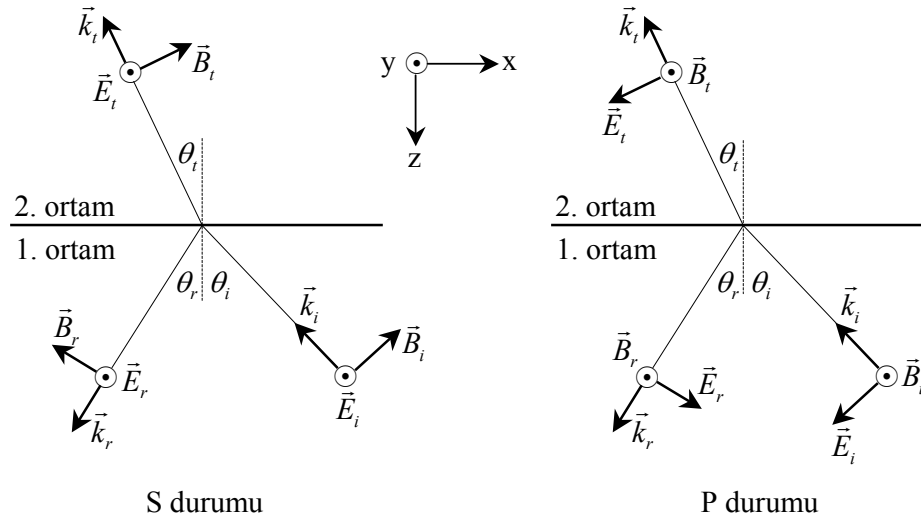
Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, kırma indisleri farklı olan iki ortamı birbirinden ayıran sınıra bir ışık gönderilsin. Buradaki örnekte, ışığın geliş düzlemi, sayfa düzlemidir. Eğer ışığın elektrik alan bileşeni ışığın geliş düzlemine dik ise bu tür elektromanyetik dalgalar “enine elektrik” (transverse electric) veya kısaca “TE” olarak isimlendirilir. Benzer şekilde, eğer ışığın manyetik alan bileşeni ışığın geliş düzlemine dik ise, bu tür elektromanyetik dalgalar “enine manyetik” (transverse magnetic) veya kısaca “TM” olarak isimlendirilir (Pedrotti ve Pedrotti, 1993). Şekil 4.1’de, TE ve TM durumunda ortama gelen elektromanyetik dalganın elektrik ve manyetik alan bileşenleri ve dalgaların ilerleme yönü gösterilmiştir. Yönü “ $\odot$ ” sembolü ile gösterilen büyüklükler, sayfa düzlemine dik ve dışarı doğrudur.



Şekil 4.1 TE ve TM durumları için elektrik ve manyetik alan bileşenlerinin yönleri Işığın polarizasyonu, elektrik alan vektörünün yönü ile verilir. Bu yüzden, elektromanyetik dalgayı sadece elektrik alan bileşeninin yönünü içerecek şekilde isimlendirmek daha uygundur. TE durumunda, ışığın elektrik alan bileşeni, ışığın

geliş düzlemine diktir. Yani, TE durumuna “dik durum” denilebilir. Almanca’daki “senkrecht” kelimesi “dik” anlamına gelmektedir. “Dik durum” yerine bu kelimenin ilk harfi kullanılır ve “S durumu” denilir. TM durumunda ise, ışığın elektrik alan bileşeni, ışığın geliş düzlemine paraleldir. Yani, TM durumuna “paralel durum” denilebilir. “Paralel durum” yerine kısaca “P durumu” denilir. Optik ile ilgili çalışmalarda “TE durumu”, “dik durum” ve “S durumu” aynı anlama gelse de genellikle “S durumu” demek tercih edilir. Aynı özellik, “P durumu” için de geçerlidir.

İki ortamı birbirinden ayıran sınıra bir ışık gönderildiğinde ışığın bir kısmı yansır, bir kısmı da diğer ortama geçer. Ortama gelen ışık için “i” (incident), yansıyan ışık için “r” (reflected) ve geçen ışık için “t” (transmitted) kısaltması kullanılır. Şekil 4.2’de, iki ortamı birbirinden ayıran sınıra gelen, yansıyan ve geçen ışığın elektrik ve manyetik alan bileşenlerinin yönleri gösterilmiştir. Şekilde, y eksenini sayfa düzlemine dik ve sayfanın dışına doğrudur.



Şekil 4.2 İki ortamı birbirinden ayıran sınıra gelen, yansıyan ve geçen ışığın bileşenlerinin S ve P durumunda gösterimi

Ortama gelen ve ortamdaki yansıyan ışık, aynı ortamda olduğu için (ışık ortam değiştirmedikçe) gelme ve yansıma açıları aynı olur, yani $\theta_i = \theta_r$ ’dir. Maxwell Denklemleri gereğince ışığın elektrik ve manyetik bileşenleri ortamları birbirinden ayıran sınırdaki sürekli olmalıdır. Şekil 4.2’de verilen S ve P durumu için bu süreklilik şartı uygulanırsa

$$\begin{aligned}
S \text{ durumu için } & \begin{cases} E_i + E_r = E_t \\ B_i \cos \theta_i - B_r \cos \theta_i = B_t \cos \theta_t \end{cases} \\
P \text{ durumu için } & \begin{cases} B_i + B_r = B_t \\ -E_i \cos \theta_i + E_r \cos \theta_r = -E_t \cos \theta_t \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.1}$$

bulunur. Burada; $\vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$ şeklindeki elektrik alanın genliği E ile, $\vec{B}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$ şeklindeki manyetik alanın genliği de B gösterilmiştir, yani $E = |\vec{E}_0|$ ve $B = |\vec{B}_0|$ ’dır.

Elektrik ve manyetik alanların büyüklükleri

$$B = \frac{E}{v} = \frac{n}{c} E \tag{4.2}$$

şeklinde birbiri ile ilişkilidir. Burada v , ışığın o ortamdaki ilerleme hızı; c , ışığın boşluktaki hızı; n ise ortamın kırma indisidir. (4.2) ifadesi kullanılarak (4.1) ifadesi sadece E ’yi içerecek şekilde yeniden yazılırsa,

$$\begin{aligned}
S \text{ durumu için } & \begin{cases} E_i + E_r = E_t \\ n_i E_i \cos \theta_i - n_i E_r \cos \theta_i = n_t E_t \cos \theta_t \end{cases} \\
P \text{ durumu için } & \begin{cases} n_i E_i + n_i E_r = n_t E_t \\ -E_i \cos \theta_i + E_r \cos \theta_i = -E_t \cos \theta_t \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.3}$$

elde edilir. Burada n_i , 1. ortamdaki (ışığın geldiği ortamdaki) malzemenin kırma indisi; n_t ise 2. ortamdaki (ışığın geçtiği ortamdaki) malzemenin kırma indisidir. Görüldüğü gibi, bu ifadeler sadece elektrik alanın genliğini içermektedirler. (4.3) ifadesini sadece E_i ve E_r içerecek şekilde yeniden yazmak amacıyla S durumu için

$$E_t = E_i + E_r \text{ ve P durumu için } E_t = \frac{n_i E_i + n_i E_r}{n_t} \text{ kullanılırsa}$$

$$\begin{aligned}
S \text{ durumu için : } & (n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t) E_i = (n_t \cos \theta_t + n_i \cos \theta_i) E_r \\
P \text{ durumu için : } & (n_t \cos \theta_t - n_i \cos \theta_i) E_i = (n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t) E_r
\end{aligned} \tag{4.4}$$

elde edilir. Ortamları birbirinden ayıran sınırı geçen dalganın genliğinin bu sınıra gelen dalganın genliğine oranı “yansıtma katsayısı” olarak tanımlanır, r ile gösterilir.

$$r = \frac{E_r}{E_i} \tag{4.5}$$

Bu ifade, aynı zamanda, genliklerin birbirine oranı olduğu için “yansıtma genliği” olarak ta tanımlanabilir. (4.4) ile verilen ifadeden S ve P durumu için yansıtma katsayıları (veya yansıtma genliği)

$$r_s = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad \text{ve} \quad r_p = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (4.6)$$

şeklinde bulunur. Bir malzemeden yansıyan ışığın gücünün malzemeye gelen ışığın gücüne oranı “yansıtma” olarak tanımlanır, R ile gösterilir. Işığın gücü, ışığın şiddeti ile ışığın kesit alanının çarpımıdır. Şekil 4.2’de verilen durumda ışığın gelme açısı ile yansıma açısı aynı olduğu için gelen ve yansıyan ışığın kesit alanları birbirine eşittir. Işığın şiddeti ise genliğin karesidir.

$$R = \frac{\text{Yansıyan güç}}{\text{Gelen güç}} = \frac{P_r}{P_i} = \frac{I_r A_r}{I_i A_i} = \frac{I_r}{I_i} = \left(\frac{E_r}{E_i} \right)^2 = r^2 \quad (4.7)$$

Benzer işlemler geçirgenliği bulmak için de yapılabilir. Eğer (4.3) ifadesi, sadece E_i ve E_t içerecek şekilde yeniden yazılır ve “geçirgenlik katsayısı” $t = E_t/E_i$ şeklinde tanımlanırsa, S ve P durumu için geçirgenlik katsayısı (veya geçirgenlik genliği)

$$t_s = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad \text{ve} \quad t_p = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (4.8)$$

bulunur. Buradan da malzemenin geçirgenliği

$$T = \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} t^2 \quad (4.9)$$

şeklinde bulunur.

R hesaplanırken hesapların basitliğinin nedeni, ortama gelen ve ortamdan yansıyan ışığın aynı ortamda olması, yani ışığın ortam değiştirmemesidir. Işık ortam değiştirmedeği için $\theta_i = \theta_r$ olur ve R ifadesi θ içermez. Yine aynı nedenden dolayı ışığın hızı da değişmez. Dolayısı ile R ifadesi n ’den de bağımsız olur. T ifadesinde ise hem θ hem de n bağımlılığı vardır. Bunun nedeni; ışığın bir ortamdan diğerine geçerken hızını değiştirmesidir. Ayrıca, ışığın ortama geliş açısı ile ortamdan çıkış açısı da aynı değildir. Bu nedenle (4.9)’daki T ifadesi, (4.7)’deki R ifadesi gibi basitçe $T = t^2$ şeklinde yazılamaz.

Malzemeye gelen ışığın şiddeti 1 kabul edilirse, malzemeyi geçen ışığın şiddeti T , malzemeden yansıyan ışığın şiddeti R olur. Böylece, Maxwell Denklemleri'nden başlayıp ölçülebilir nicelikler cinsinden geçirgenlik ve yansıtma bulunmuş olur. Tanım gereği, hem $T < 1$ hem de $R < 1$ olmak zorundadır çünkü malzemeye gelen ışıktan daha fazlasının geçmesi veya yansıtması mümkün değildir. Ayrıca, soğurmanın olmadığı durumda, $T + R = 1$ olmalıdır, soğurma varsa $A + T + R = 1$ olur. Burada A , soğurmayı göstermektedir.

Spektrofotometrelerde genelde ışık malzeme yüzeyine dik olarak gelir. Bu durumda $\theta_i = \theta_r = \theta_t = 0$ olur. Ayrıca, ışığın malzeme yüzeyine geliş ortamı genelde havadır ve bu yüzden $n_i = 1$ 'dir. Bu şartlar altında, hem S hem de P durumu için

$$R = \left(\frac{n_t - 1}{n_t + 1} \right)^2, \quad T = \frac{4n_t}{(n_t + 1)^2} \quad (4.10)$$

bulunur.

4.1.2. Yasak Bant Enerjisinin Hesaplanması

Kırma indisi, reel ve sanal olmak üzere 2 kısımdan oluşur ve $n + ik$ şeklinde ifade edilir. Kırma indisinin reel kısmı n ile gösterilir ve genelde “kırma indisi” denildiğinde sadece reel kısım kastedilir. Kırma indisinin sanal kısmına “söndürme katsayısı” denilir ve k ile gösterilir. Bir malzemenin söndürme katsayısının dalgaboyu ile değişimi, $k(\lambda)$, biliniyorsa; soğurma katsayısı α 'nın dalgaboyu ile değişimi, $\alpha(\lambda) = 4\pi k(\lambda)/\lambda$ ifadesinden hesaplanabilir. Yasak bant enerjisini bulmak için kullanılan grafiksel yöntem, genelde “Tauc Yasası” olarak isimlendirilir. Tauc Yasası'na göre, kuvvetli soğurma bölgesinde (yani $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde) yasak bant enerjisi ile soğurma katsayısı arasında

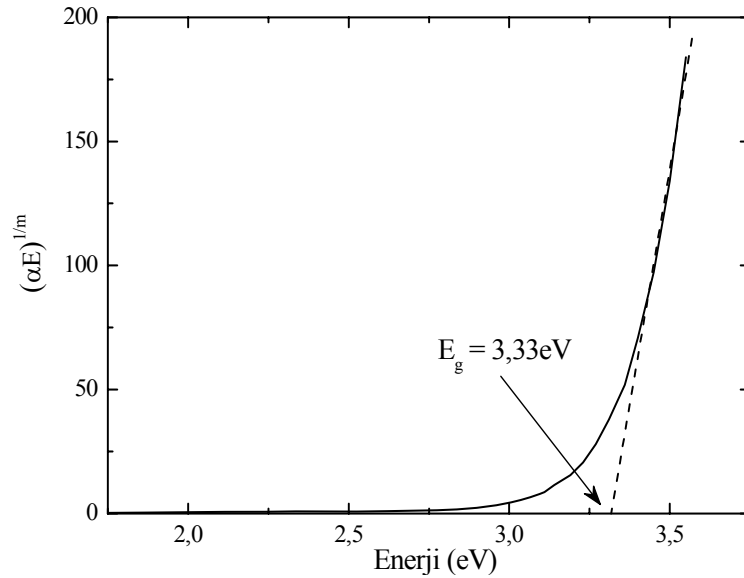
$$\alpha E = B(E - E_g)^m \quad (4.11)$$

şeklinde bir ilişki vardır (Wood ve Tauc, 1972; Kumar ve diğ., 2000; Sreemany ve Sen, 2004). Burada α , soğurma katsayısı; E , enerji ($E = \frac{hc}{\lambda}$ 'dır. Burada h , Planck sabiti; c , ışığın boşluktaki hızı; λ , dalgaboyudur); B , soğurma olasılığı ile ilgili bir sabit ve E_g , yasak bant enerjisidir. m ise, soğurmanın türünü belli eden ve soğurmanın “parmak izi” olarak değerlendirilen bir sabittir. m 'nin aldığı değerlere göre soğurmanın türü,

$$m = \begin{cases} 1/2 & \Rightarrow \text{doğrudan izinli geçiş} \\ 2 & \Rightarrow \text{dolaylı izinli geçiş} \\ 3/2 & \Rightarrow \text{doğrudan yasak geçiş} \\ 3 & \Rightarrow \text{dolaylı yasak geçiş} \end{cases} \quad (4.12)$$

şeklinde verilir.

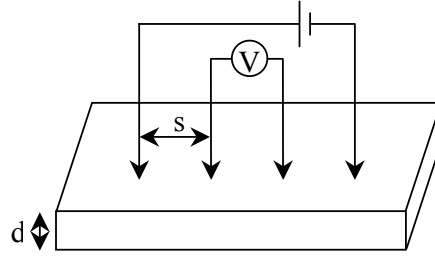
Yasak bant enerjisini bulmak için, (4.11) ifadesinin her iki tarafının $(1/m)$. kuvveti alınır. $(\alpha E)^{1/m}$ değerleri dikey eksene, E değerleri yatay eksene konularak bir grafik çizilir. Bu grafiğin 2 tane doğrusal parçası vardır. Bunlardan biri, yatay eksene paraleldir, eğimi sıfırdır ve düşük enerji (yani büyük dalgaboyu) değerlerindedir. Büyük dalgaboyu değerleri için soğurma sıfırdır. Dolayısı ile bu kısımdan yasak bant ile ilgili bir bilgi elde edilemez. Diğer kısmın eğimi sıfırdan farklıdır. Bu kısım yüksek enerji (yani küçük dalgaboyu) bölgesindedir ve bu bölgede soğurma çok kuvvetlidir. Dolayısı ile Tauc Yasası bu bölge için kullanılabilir. Bu kısma bir teğet çizilerek yatay eksene doğru uzatılır. Bu teğetin $\alpha = 0$ doğrusunu kestiği nokta bulunur. Buradan okunan enerji değeri aynı zamanda yasak bant enerjisi E_g 'dir, çünkü (4.11) ifadesinden görüldüğü gibi α 'yı 0 yapan enerji değeri E_g 'dir. Yasak bant enerjisini hesaplamak için kullanılan ve yukarıda anlatılan grafiksel yöntem, Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Yasak bant enerjisini bulmak için kullanılan grafiksel yöntem

4.2. Elektriksel Ölçümler

Elektriksel ölçümlerin temeli, malzemenin öz direncini ölçmeye dayanmaktadır. Öz direnç ölçümü, “4 nokta prob” cihazı ile yapılmaktadır. 4 nokta prob, çok ince ve aralarındaki uzaklık aynı olan 4 tane tungsten iğneden oluşmaktadır. İğneler arası mesafe, genellikle 1 mm kadardır. Her bir iğnenin arka tarafına yay konularak iğnenin ölçülen malzemeye en az zararı vermesi amaçlanmıştır. Bu 4 iğne, mekanik olarak indirilip kaldırılabilen bir kolun ucuna takılmıştır. Yüksek impedanslı bir akım kaynağı ile, 4 adet iğnenin dış taraftaki 2 tanesine akım uygulanır. Bir voltmetre ile iç taraftaki 2 iğnenin arasındaki gerilim ölçülür. 4 nokta probun çalışma ilkesi, Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Elektriksel ölçümler için kullanılan 4 nokta prob cihazının çalışma ilkesi

Malzemenin öz direncinin hesaplanırken, katı (bulk) malzeme ve ince filmler ayrı ayrı düşünülmelidir çünkü ikisinin fiziki yapıları farklıdır. Her iki hesapta da metal iğnelerin sonsuz küçük olduğu ve öz direnci ölçülecek malzemenin yarı sonsuz olduğu düşünülmüştür. Ayrıca, öz direnci ölçülecek malzemenin kalınlığı d , iğneler arası mesafe ise s olarak alınmıştır.

Katı (bulk) malzemenin kalınlığı, iğneler arası mesafeden çok çok büyüktür ($d \gg s$). Bu durumda, dış taraftaki 2 iğneden gelen akımın neden olduğu küresel bir sistem düşünülür. Direncin değişimi,

$$\Delta R = \rho \left(\frac{dx}{A} \right) \quad (4.13)$$

şeklinde. Burada R , direnç; ρ , öz direnç; x , uzunluk ve A alandır. Akım, iğnelerin ucundan malzemeye küresel olarak dağıldığı için, bu ifadedeki alan teriminin yerine $A = 4\pi x^2$ (kürenin alanı) alınması gereklidir. Ancak, akım sadece yüzeyin içerisine

doğru gideceği için $A = 2\pi x^2$ olarak alınır. Gerilimin ölçüleceği iç taraftaki 2 uç üzerinden bu ifadenin integrali alınır,

$$R = \int_{x=s}^{x=2s} \rho \frac{dx}{A} = \int_{x=s}^{x=2s} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left(-\frac{1}{x} \right) \Big|_{x=s}^{x=2s} = \frac{\rho}{4\pi s} \Rightarrow \rho = 4\pi s R \quad (4.14)$$

bulunur. Dış taraftaki 2 iğneden de akıma katkı geleceği için akım 2 ile çarpılır ve neticede $V = (2I)R$ olur. Böylece, bulk malzeme için özdirenç

$$\rho = 4\pi s R = 4\pi s \left(\frac{V}{2I} \right) = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \quad (4.15)$$

şeklinde bulunur.

İnce filmlerin kalınlığı, iğneler arası mesafeye göre çok çok küçüktür ($d \ll s$). Bu tür çok ince bir tabaka için akım, küresel olarak değil halkalar üzerinden yayılır. Bu yüzden alan, $A = 2\pi x d$ olur. Böylece,

$$R = \int_{x=s}^{x=2s} \rho \frac{dx}{A} = \int_{x=s}^{x=2s} \rho \frac{dx}{2\pi x d} = \frac{\rho}{2\pi d} \ln x \Big|_{x=s}^{x=2s} = \frac{\rho}{2\pi d} \ln 2 \Rightarrow \rho = \frac{2\pi d R}{\ln 2} \quad (4.16)$$

şeklinde bulunur. Katı (bulk) malzemeye benzer bir şekilde, $V = (2I)R$ yazılarak ince film için özdirenç bulunur.

$$\rho = \frac{2\pi d R}{\ln 2} = \frac{2\pi d}{\ln 2} \left(\frac{V}{2I} \right) = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (4.17)$$

Bu ifade, iğne aralığı s 'den bağımsızdır. Ayrıca, p tipi taşıyıcıların üzerine difüzyon ile sokulmuş olan n tipi bölgelerin karakterizasyonu için sıkça kullanılan bir ifadedir.

Genel olarak katman (ya da film) direnci

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{\rho}{d} = k \left(\frac{V}{I} \right) \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada k , geometrik bir çarpandır. Yarı sonsuz ince bir katman için $k = 4,53$ 'tür ve bu değer, hesaplardan bulunan $\frac{\pi}{\ln 2}$ değerine tam olarak eşittir. k çarpanı, ideal olmayan durumlar için farklıdır.

4.3. Elektrokromik Ölçümler

Bir çözelti içerisinde gerçekleştirilen elektrokromik reaksiyonlarda, uygulanan gerilim nedeni ile iyonlar veya elektronlar çözeltilerden elektrotta geçerler. Elektrotta gelen iyon sayısı, o elektrot üzerinde gerçekleşecek olan reaksiyon miktarını belli edecektir. Bu da renklenmenin şiddetini doğrudan etkileyecektir. Dolayısı ile elektrotta ne tür reaksiyonlar olduğunu bilmek oldukça faydalı olacaktır. Bu bölümde, bir çözelti içerisinde bulunan elektrotta reaksiyon sırasında meydana gelen olaylar incelenmiştir.

4.3.1. Kütle Transferi

Elektrotun yüzeyinde elektron transfer reaksiyonu olmadan önce, çözeltildeki malzemenin elektrotun yakınına gelmesi lazımdır. Buna “kütle transferi” denilir. Bir elektroaktif malzemenin kütle transferi, bu malzemenin elektrotta doğru olan akısı ile tanımlanır ve

$$j = \mu c \frac{\partial E}{\partial x} + cv - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.19)$$

şeklindeki Nernst-Planck Denklemi ile verilir. Bu ifadede j , elektroaktif malzemenin akısı; μ , iyonik mobilite; c , malzemenin konsantrasyonu; E , elektrik alanın şiddeti; v , çözeltinin vektörel hızı (çözelti karıştırılmıyorsa $v = 0$ ’dır) ve D , difüzyon katsayısıdır. Bu ifadede ilk terim göç / sürüklenme (migration) terimi, ikinci terim iletim (convection) terimi ve üçüncü terim de difüzyon terimidir.

Kütle transferi ifadesindeki ilk terim olan iyonların göçü / sürüklenmesi, bir elektrik alan nedeniyle iyonların belli bir yönde hareket etmeleridir. Elektrik alan içerisinde bulunan pozitif yüklü iyonlar elektrik alan ile aynı yönde, negatif yüklü iyonlar ise elektrik alana ters yönde hareket ederler. Böylece, farklı yüke sahip iyonlar farklı yönlerde hareket ederler. İyonlar bu hareketi yaparken elektrik alan nedeniyle hızlanırlar. Ancak, zıt yüklü iyonlar zıt yönlerde gittikleri için birbirleri ile çarpışırlar

ve yavaşlarlar. Neticede ortalama bir sürüklenme hızına sahip olurlar. Bu hız, $v = \mu E$ ile verilir.

Kütle transferi ifadesindeki ikinci terim iletim terimidir. Eğer çözeltinin belli bir hızı varsa (yani deney sırasında çözelti karıştırılıyorsa) iletim akısı, çözeltinin hızının olduğu yöne dik doğrultuda birim alandan geçen kütle miktarıdır. Bu da, hız ile konsantrasyonun çarpımıdır. Eğer çözelti karıştırılmıyorsa, kütle transferine bu terimden katkı gelmez. Bir çok elektrokimyasal reaksiyonda çözelti karıştırılmaz.

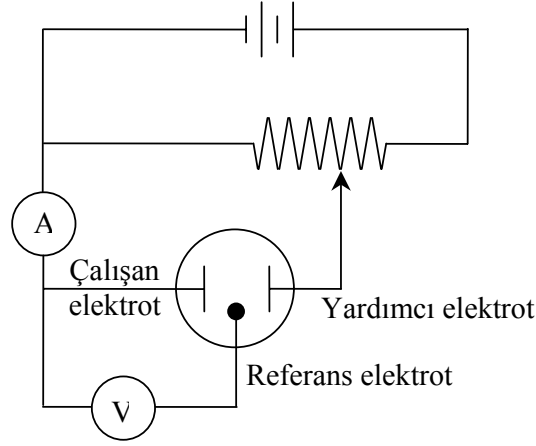
Kütle transferi ifadesindeki üçüncü terim, difüzyon terimidir. Difüzyonun olması için elektrik alana ihtiyaç yoktur. Difüzyonun nasıl olacağı Fick Yasaları ile belirlenir.

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \text{ Birinci Fick Yasası, } \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \text{ İkinci Fick Yasası} \quad (4.20)$$

Birinci Fick Yasası, konsantrasyon değişiminden kaynaklanan akıyı; ikinci Fick Yasası ise konsantrasyonun zamanla nasıl değiştiğini tanımlar.

4.3.2. Üç Elektrot Yöntemi

Bir çok elektrokimyasal hücrede en azından 2 elektrot kullanılır. Çünkü; bir elektrotun gerilimi ölçülürken, gerilim (yani potansiyel “farkı”) ifadesinin tanımı gereği, başka bir elektrotu referans olarak almak gerekmektedir. Referans olarak alınan bu elektrotu “referans elektrot” denilir. Referans elektrottaki gerilim deney boyunca sabit olmak zorundadır. Potansiyometrik ölçümlerde (örneğin pH’ın ölçülmesi) deney hücresinden akım geçmez. Bu yüzden, ölçüm yapabilmek için 2 elektrot yeterlidir. Çevrimsel voltametri ölçümünde ise, deney hücresine de bir gerilim uygulanır ve numunenin uygulanan gerilime verdiği cevap (yani akım) ölçülür. Bu tür deneylerde, deney hücresine uygulanan gerilimin çok hassas şekilde kontrol edilebilmesi gereklidir. Ancak; 2 tane elektrot kullanarak gerilimin hassas bir şekilde kontrol edilmesi mümkün olamamaktadır. Bunun 2 önemli nedeni vardır. Birincisi; deney hücresine gerilim uygulandığında deney hücresindeki çözeltinin direncinden kaynaklanan önemli bir gerilim düşmesinin olmasıdır. İkincisi ise, üzerinden akım geçen bir elektrotun gerilimini sabit tutmanın zorluğudur. Bu yüzden elektrokromik deneylerde 3 elektrot yöntemi kullanılır. Bu elektrotlar; çalışan (working) elektrot, referans elektrot ve yardımcı (counter) elektrottur. Üç elektrot yöntemi, Şekil 4.5’de gösterildiği gibi kullanılır.



Şekil 4.5 Elektrokimyasal deneylerde 3 elektrot yönteminin kullanımı

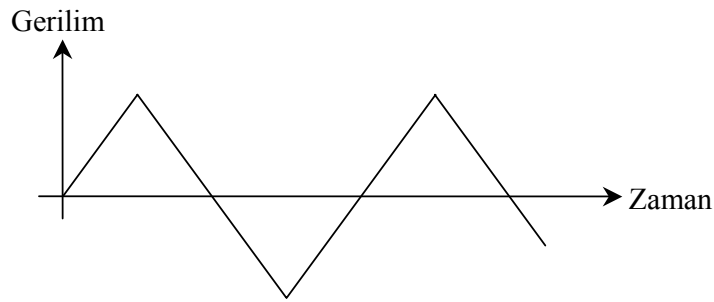
Çalışan elektrot, ölçümü yapılacak olan malzemedir. Çalışan elektrotta, zamana göre değişen bir gerilim uygulanır. Dolayısı ile, deney sırasında yükseltgenme veya indirgenme gibi tüm reaksiyonlar bu elektrotun yüzeyinde meydana gelir. Bu elektrotun daha kolay polarize olmasını sağlamak için boyutları küçük tutulmaya çalışılır. Referans elektrotun üzerindeki gerilim, deney boyunca sabit kalır. Yardımcı elektrot ise, uygulanan gerilimi güç kaynağından çözeltiye aktarır. Genelde bir platin çubuktur. Ölçüm için bir doğru akım güç kaynağı kullanılır ve ölçüm sırasında çalışan elektrot ile yardımcı elektrot arasına zamanla değişen bir gerilim uygulanır. Çalışan elektrot ile referans elektrot arasındaki akım kaydedilir. Elde edilen eğriye “voltametri eğrisi” denilir.

Çalışan elektrot güç kaynağının negatif ucuna bağlanırsa negatif gerilim uygulanıyor demektir. Avrupa sisteminde katodik akımlar negatif işaretli, anodik akımlar pozitif işaretli alınır (Skoog ve diğ., 1996). Amerikan sisteminde ise katodik akımlar pozitif, anodik akımlar negatif işaretli alınır. Bu çalışmada Avrupa sistemi kullanılmıştır.

4.3.3. Çevrimsel Voltametri

Elektrokimyasal deneylerde, genellikle, uygulanan gerilim zamana göre değişir yani sürekli olarak artar veya azalır. Gerilimin zamana göre değişim hızına “tarama hızı” denilir, v ile gösterilir, Volt/saniye birimindedir. Bu dalga şeklini kullanan en basit elektrokimyasal yöntem, lineer tarama voltametrisidir. Lineer tarama voltametrisinde gerilim, bir başlangıç değerinden bitiş değerine kadar tek yönde gider, yani ya sürekli olarak artar ya da sürekli olarak azalır. Lineer tarama voltametrisine göre daha çok kullanılan bir yöntem ise, çevrimsel voltametridir. Çevrimsel voltametri, lineer

tarama voltametrisinin arka arkaya ve her seferinde gerilimin yönünü değiştirerek uygulanması ile elde edilir. Çevrimsel voltametriye gerilimin yönü her bir çevrimden sonra ters çevrilir. Uygulanan gerilim sıfırdan büyük ise “ileri yönde tarama”, sıfırdan küçük ise “geri yönde tarama” olarak isimlendirilir. Gerilimin zamanla değişim grafiği, Şekil 4.6’da görüldüğü gibi ikizkenar üçgen şeklindedir. Bunun avantajı, ileri yönde tarama yapılırken elektron transferi sırasında oluşan ürünlerin, geri tarama sırasında da kullanılabilmesidir. Çevrimsel voltametri, redoks potansiyellerinin belirlenmesi ve elektron transfer kinetiğinin anlaşılması için kullanılan güçlü bir yöntemdir.



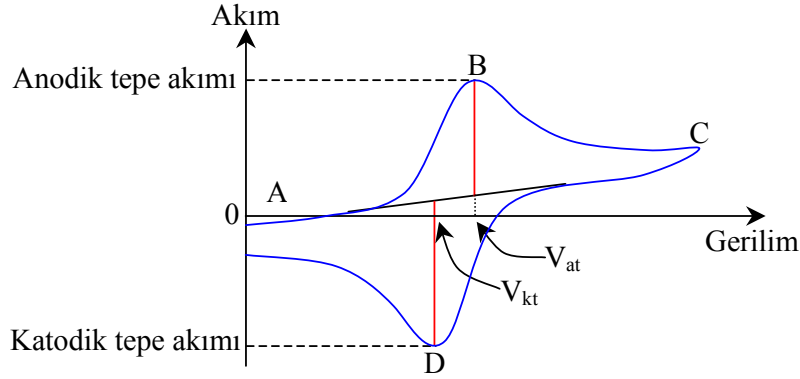
Şekil 4.6 Çevrimsel voltametriye uygulanan gerilimin zamanla değişimi

Redoks denklemlerinde, “indirgenmiş / indirgenen” yerine R (reduced) kısaltması, “yükseltgenmiş / yükseltgenen” yerine de O (oxidized) kısaltması kullanılır. Yükseltgenmiş bileşen, bir elektron alarak $O + e^- \rightarrow R$ reaksiyonu sonucunda daha negatif yüklü bir duruma geçer, yani indirgenir. İndirgenmiş bileşen ise, bir elektron vererek $R \rightarrow O + e^-$ reaksiyonu sonucunda daha pozitif yüklü bir duruma geçer, yani yükseltgenir. Bu iki kimyasal reaksiyon, $O \xrightleftharpoons[+e^-]{-e^-} R$ şeklinde birleştirilebilir.

Çevrimsel voltametriye uygulanan gerilimin zamanla değişimi, Şekil 4.6’da görüldüğü gibidir. Bu örnekte, numunenin başlangıçta indirgenmiş olduğu varsayılmıştır. Bu yüzden, ilk yarım çevrim için pozitif bir başlangıç potansiyeli seçilmiş ve anodik akım gözlenmiştir. Çözelti aktif olmadığı için, ileri tarama sırasında ortaya çıkan reaksiyon ürünleri, elektrotun yüzeyinde dururlar ve geri tarama esnasında kullanılıp katodik akım oluştururlar.

Uygulanan gerilim, önce, elektrolizin olmadığı (ve dolayısı ile Faraday akımının geçmediği) başlangıç potansiyelinde tutulur. Gerilim ileri yönde arttırıldıkça,

indirgenmiş bileşen elektrotun yüzeyinde yükseltgenir. Gerilimin belli bir değerinde, tarama yönü ters çevrilir. Böylece, yükseltgenmiş bileşen tekrar indirgenir. Gerilim, başlangıç gerilimine ulaştığında deney sonlandırılabilir. Ancak, daha düşük gerilim değerlerinde daha da indirgenme sağlanır.



Şekil 4.7 CV deneyinde, numuneye gerilim uygulayınca elde edilecek olan akımın şekli

Bir çevrimsel voltametri deneyinde, numuneye uygulanan gerilim neticesinde elde edilecek olan akımın grafiği, Şekil 4.7'deki gibidir. Deneyin başlangıcında, çözeltide redoks çiftinin sadece indirgenmiş hali (R) vardır. Bu yüzden redoks potansiyelinden daha düşük gerilimlerde $R \rightarrow O + e^-$ reaksiyonu gerçekleşmez ve indirgenmiş bileşen yükseltgenmez (A noktası). Uygulanan gerilim redoks gerilimine ulaştığında, $R \rightarrow O + e^-$ reaksiyonu gerçekleşir ve gerilime göre üstel olarak artan bir anodik akım oluşur. Bu reaksiyon neticesinde R , O 'ya dönüşürken, R 'nin miktarı azalır, O 'nun miktarı artar yani hem R 'nin hem de O 'nun konsantrasyonu değişir. Difüzyon, yüksek konsantrasyondan alçak konsantrasyona doğru olur ve konsantrasyon değişimini azaltmaya çalışır. Anodik akımın maksimum olduğu yere “anodik tepe” denilir (B noktası). Bu noktada redoks gerilimi, elektrot yüzeyine ulaşan herhangi bir R 'yi anında O 'ya dönüştürecek kadar pozitifdir. Dolayısı ile artık akım, elektrot yüzeyine doğru olan kütle transferinin değişim hızına bağlı olur. B ve C noktaları arasında akım, $t^{-1/2}$ ile orantılıdır. C noktasından sonra, geri yönde tarama yapıldığı için gerilim azalmaya başlar. Bu noktadan sonra, gerilim redoks gerilimine yaklaşıncaya kadar akım azalmaya devam eder. Bu noktada, O 'dan R 'ye net bir indirgenme olur. Bu indirgenme, $O + e^- \rightarrow R$ reaksiyonu sonucunda katodik bir akıma sebep olur (D noktası). Bu katodik akım, akım-gerilim grafiğinde bir tepe şeklinde kendini belli eder.

Eğer bir redoks sistemi gerilim taraması boyunca dengede kalıyorsa, elektrokimyasal reaksiyona “tersinir” denilir. Yani denge şartı, O ve R ’nin yüzey konsantrasyonlarının Nernst denklemi ile belirlenen değerde kalmasını gerektirir.

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad (4.21)$$

gibi bir redoks denklemi için Nernst denklemi,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) \quad (4.22)$$

ile verilir. Burada E^0 , deneyin yapıldığı hücrenin standart potansiyeli; R , gaz sabiti (8,135 J/K.mol); T , mutlak sıcaklık; n , reaksiyondaki elektronun mol sayısı ve F , Faraday sabitidir (96485,3 C/mol). Köşeli parantez ile ifade edilen terimler, o malzemenin konsantrasyonunu göstermektedir. Nernst denklemi, $O + e^- \rightarrow R$ reaksiyonuna uygulanırsa,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_O}{C_R} \right) \quad (4.23)$$

elde edilir. Burada C_O ve C_R , sırasıyla, yükseltgenmiş ve indirgenmiş numunelerin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonlarını göstermektedir. Bu şartlar altında, aşağıdaki kurallar redoks işleminin çevrimli voltametresini belirlerler.

- n , elektronun mol sayısı olmak üzere tüm tarama hızları için anodik tepenin gerilimi (V_{at}) ile katodik tepenin gerilimi (V_{kt}) arasındaki fark ($V_{at}-V_{kt}$), 298 K sıcaklıkta daima $57/n$ mV’dir. Yani, akım-gerilim grafiğindeki iki tepenin yerleri sağa veya sola kaysa bile aralarındaki mesafe değişmez.
- Tüm tarama hızları için tepe genişliği $28,5/n$ mV’dir.
- Tüm tarama hızları için anodik ve katodik akımın tepe değerleri eşittir.
- Tepe akımı, tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak artar.

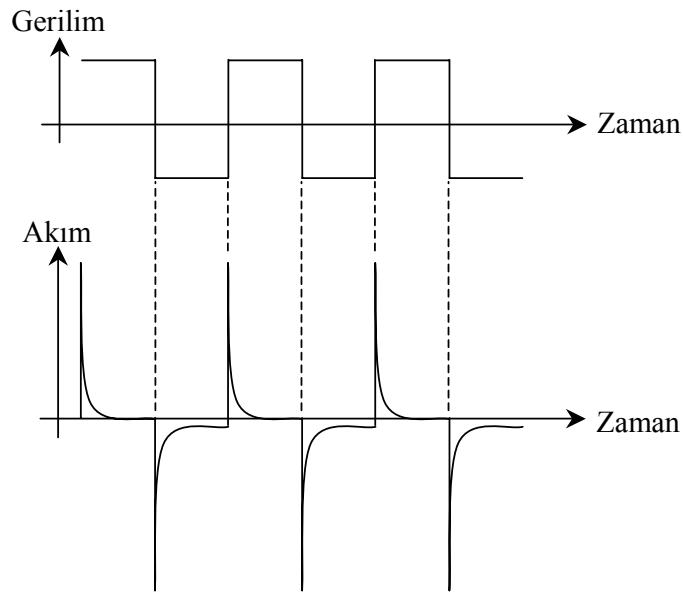
Eğer sistem difüzyon kontrollü ise (çevrimsel voltametri için normal durum), Fick yasaları hem O hem de R için geçerlidir. Bu şartlar altında tepe akımı,

$$i_t = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A C_O \sqrt{D_O \nu} \quad (4.24)$$

şeklindeki Randles – Sevcik denklemi ile verilir. Burada n , elektronun mol sayısı; A , elektrotun alanı (cm^2); C_O , yükseltgenmiş malzemenin konsantrasyonu (mol/cm^3); ve v tarama hızıdır (Volt/saniye). Bu denklem, 1948 yılında Augustin Sevcik ve John E. B. Randles tarafından birbirinden bağımsız olarak bulunmuştur (Bagotsky, 1993).

4.3.4. Akım – Zaman Ölçümleri

Akım - zaman ölçümünün başlangıcında gerilim, akımın geçmeyeceği bir seviyede tutulur. Bunun sonucu olarak, elektrotta yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonu olmaz. Ardından gerilim, yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonu olacak bir değere aniden yükseltilir ve böylece çalışan elektrottan bir akım geçmeye başlar. Akım, elektrotun yüzeyinde meydana gelen elektroliz miktarı ile doğru orantılıdır. Bu yüzden başlangıçta şiddetli ve büyük bir akım akar. Elektrotun yüzeyinde bu reaksiyon meydana geldikten sonra akım, moleküllerin elektrot yüzeyine difüzyonu ile orantılı olur. Bu yüzden, bu şiddetli akımdan sonra zamanla azalan bir akım gözlenir. Çalışan elektrota uygulanan gerilim ve elektrotta gözlenecek olan akım, Şekil 4.8’deki gibidir.



Şekil 4.8 Akım - zaman ölçümlerinde uygulanan gerilim ve ölçülen akımın zamana göre değişimi

Akımın zaman ile azaldığı bölgede akımın davranışı, Cottrell Denklemi ile verilir.

$$i(t) = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (4.25)$$

Burada i , akım; t , zaman, n , mol sayısı; F , Faraday sabiti; A , elektrotun alanı; C , konsantrasyon; D , difüzyon katsayısıdır. Bu ifadeden görüldüğü gibi akım, geçen zamanın karekökü ile ters orantılıdır. Akımın zamana bu şekilde bağlı olması, ölçülen malzemenin elektrot yüzeyine difüzyon ile nüfuz ettiğini göstermektedir.

Yük, akımın integralidir. Akımın zamana göre değişimini veren Cottrell Denklemi'nin zamana göre integrali alınarak reaksiyon sırasında yükün zamana göre değişimini veren Anson Denklemi bulunur.

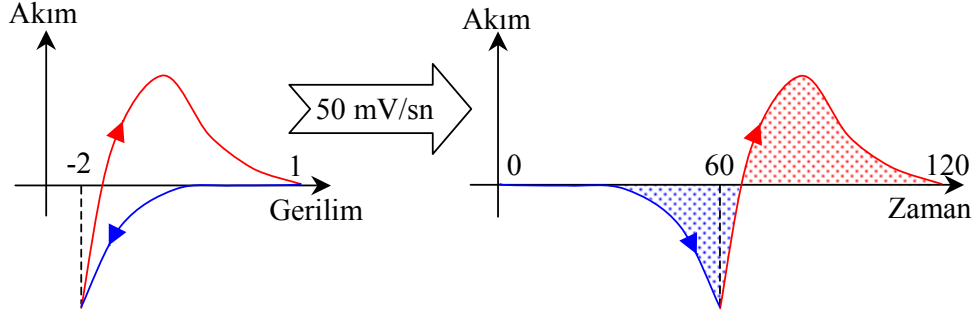
$$Q(t) = 2nFAC\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (4.26)$$

4.3.5. Yükün ve Renklenme Etkinliğinin Hesaplanması

Çevrimsel voltametri eğrileri çizilirken, Şekil 4.9'un sol tarafında görüldüğü gibi, uygulanan gerilim yatay eksene, ölçülen akım dikey eksene yerleştirilir. Şekilde belirtildiği gibi, tarama hızı 50 mV/sn olsun. Tarama, +1V ile -2V arasında yapılmaktadır. Gerilimin 1 saniyedeki artım hızı (yani tarama hızı) sabit olduğu için, gerilimin her 50 mV artışında 1 saniye geçecektir. Yani; $t = 0$ anında gerilim -2V ise, $t = 1$ sn anında gerilim -1,95V, $t = 2$ sn anında gerilim -1,90V olacaktır. Hem zamanın hem de gerilimin artım hızı sabit olduğu için, gerilim eksenini zaman eksenini olarak ta düşünmek mümkündür. Örneğin, $t = 0$ anında gerilim +1V iken deney başlatılsın ve gerilim -2V'a doğru ilerlesin. Bu sırada ölçüm cihazının ekranında görülecek olan eğri, şekilde mavi renk ile belirtilmiştir. Gerilim tam olarak -2V olduğunda, toplam olarak 3V'luk bir gerilim değişimi olmuştur. Bu gerilim değişimi sırasında ne kadar zaman geçtiğini bulmak için, gerilim değişimi tarama hızına bölünür. Buradan da, $\frac{3 \text{ V}}{50 \text{ mV/sn}} = 60 \text{ sn}$ bulunur. Yani, gerilim +1V'tan -2V'a gidene

kadar 60 saniye zaman geçmiştir. Dolayısı ile, bir CV deneyinde, akımın gerilime göre değişim grafiği biliniyorsa akımın zamana göre değişim grafiği elde edilebilir (CV ve tetikleme deneylerinden elde edilen akım - zaman grafikleri birbirinden tamamen farklı şeylerdir ve karıştırılmaması gerekir). Akım değerleri her iki durumda da aynıdır. Ancak, Şekil 4.9'da mavi ile belirtilen bölgede olduğu gibi, gerilimin artım hızı negatif olsa da (yani gerilim yüksek bir değerden düşük bir değere doğru gitse de) zamanın negatif olması söz konusu olmaz. Bu yüzden, akım - gerilim grafiğindeki mavi eğri akım - zaman eksenine konulurken dikey eksene göre 180° döndürülerek (ayna simetriği) konulur. Şekilde, gerilimin -2V'tan +1V'a doğru gittiği kırmızı eğri için hem gerilimin artım yönü hem de zaman pozitifdir. Bu yüzden

akım - gerilim grafiğindeki kırmızı eğri ile akım - zaman grafiğindeki kırmızı eğri birbirinin tamamen aynısıdır.



Şekil 4.9 CV ölçümlerinde akım - gerilim eğrisinin akım - zaman eğrisine dönüştürülmesi

Akım – zaman eğrisinin altındaki alan, $Q = It$ ifadesi gereği yükü verecektir. Böylece, akım - zaman eğrisinin altındaki alanı bularak, voltametri sırasında filme giren yük bulunmuş olur. Avrupa sistemindeki tanıma göre anodik akımlar pozitif, katodik akımlar negatif işaretlidir. Şekil 4.9'daki örnek için filme giren katodik yük, şekilde mavi ile taralı bölgenin alanı; anodik yük ise şekilde kırmızı ile taralı bölgenin alanıdır. Bu şekilde yükü hesaplandıktan sonra yapılması gereken işlem; yükü elektrot alanına bölmektir. Bunun nedeni ise oldukça basittir. Bir CV deneyinde, çalışan elektrotun tüm yüzeyinde değil sadece çözeltinin içine sokulan kısmında reaksiyon olur ve bu bölge renklenir. Bu bölgenin alanı büyük ise, daha büyük bir alanda renklenme reaksiyonu olacağı için CV deneyinde daha büyük bir akım gözlenir. Benzer şekilde alan küçük ise daha küçük bir akım gözlenir. Bu akımı bir standarta göre tanımlamak için; akım, çalışan elektrotun reaksiyona giren kısmının alanına bölünür. Böylece birim alandan geçen akım (yani akım yoğunluğu) bulunur. Ölçüm sonucunda elde edilen CV grafiklerinde dikey eksene akım değerleri değil akım yoğunluğu değerleri yazılır.

Dünyanın farklı yerlerinde farklı şartlarda deney yapan bilim adamları, farklı yük miktarları bulmaktadırlar. Bu yük miktarları, deney şartlarına göre değişebilir. Bu yüzden, herkesin yaptığı deneyleri birbiri ile karşılaştırabilmek için başka bir parametreye ihtiyaç vardır. Bu parametre renklenme etkinliğidir (coloration efficiency, CE). Elektrokromik bir cihaz, az miktarda yük ile çok oranda renklenebilmelidir. Bu da elektrokromik cihazın geçirgenliğinin şeffaf durumda oldukça yüksek, renklenmiş durumda ise oldukça düşük olması demektir. Buradan yola çıkarak renklenme etkinliği,

$$CE = \frac{\ln\left(\frac{T_b}{T_c}\right)}{\Delta Q} \quad (4.27)$$

olarak tanımlanır (Rauh ve Cogan, 1988). Burada, T_b filmin şeffaf haldeki geçirgenliği, T_c filmin renklenmiş haldeki geçirgenliği, ΔQ ise yer değiştiren yük miktarıdır. Niobyum pentoksit için en iyi renklenme etkinliği, 30 cm²/C mertebesinde dir. Anodik elektrokromik malzemeler için renklenme etkinliği ifadesi tanım gereği negatif olur ancak uygulamalarda renklenme etkinliğinin mutlak değerine bakılır.

4.4. Sol-Jel Yöntemi

Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme “sol” denilir. Solde, tanecikler dibe çökmemelidir. Van der Waals ve elektriksel çekim kuvvetleri, yerçekimi kuvvetine oranla baskın olduğu için dibe çökme olmaz. Eğer molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa, bu maddeye “jel” denilir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır.

Sol-jel yönteminin diğer ince film kaplama yöntemlerine göre üstünlükleri; taşıyıcının her yerinde film kalınlığının aynı olması, saf olması, yöntemin yüksek sıcaklıklar gerektirmemesi, normal laboratuvar şartlarında çalışılabilir olması, enerji tasarrufu sağlaması, hava kirliliğine en az seviyede sebep olması, kullanılan kimyasal madde zararsız olduğu müddetçe yöntemin tehlikesiz olması, yöntemin yüzey şekli ile sınırlı olmaması, teknolojik açıdan kullanılabilir olan maddeleri bulmanın kolay olması ve gözenekli yapı oluşturulabilmesi şeklinde sayılabilir. Sol-jel yönteminin olumsuz yönleri ise; kullanılan kimyasal malzeme zor bulunuyor ise maliyetin yüksek olması, kaplama sırasında fazla kayıp olması ve filmlerde karbon çökeltisi kalması şeklinde sayılabilir.

Sol-jel ile film kaplama yöntemlerinin sayısı oldukça fazladır. Bunlar; püskürtme yöntemi (bir püskürtme tabancası vasıtası ile malzemenin taşıyıcı üzerine püskürtülmesi esasına dayanır), elektroforez yöntemi (taşıyıcı çözeltiye daldırılır ve çözeltiye bir dış elektrik alan uygulanarak çözeltideki yüklü parçacıkların taşıyıcıya yapışması sağlanır), termoforez yöntemi (sıcaklık değiştirilerek soldeki parçacıklar net bir sıcaklık farkına maruz bırakılır ve parçacıkların taşıyıcıya yapışması sağlanır),

yerleştirme yöntemi (yatay olarak yerleştirilen taşıyıcının hemen üzerinden geçen sol dolu hazne, solü taşıyıcının üzerine döker), döndürerek kaplama yöntemi (yatay olarak dönen bir taşıyıcının üzerine damlatılan sol, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile taşıyıcının üzerine yayılır) ve daldırarak kaplama yöntemi (dikey olarak tutulan taşıyıcı sabit bir hız ile sole daldırıldıktan sonra geri çekilerek taşıyıcının kaplanması sağlanır) şeklinde sayılabilir.

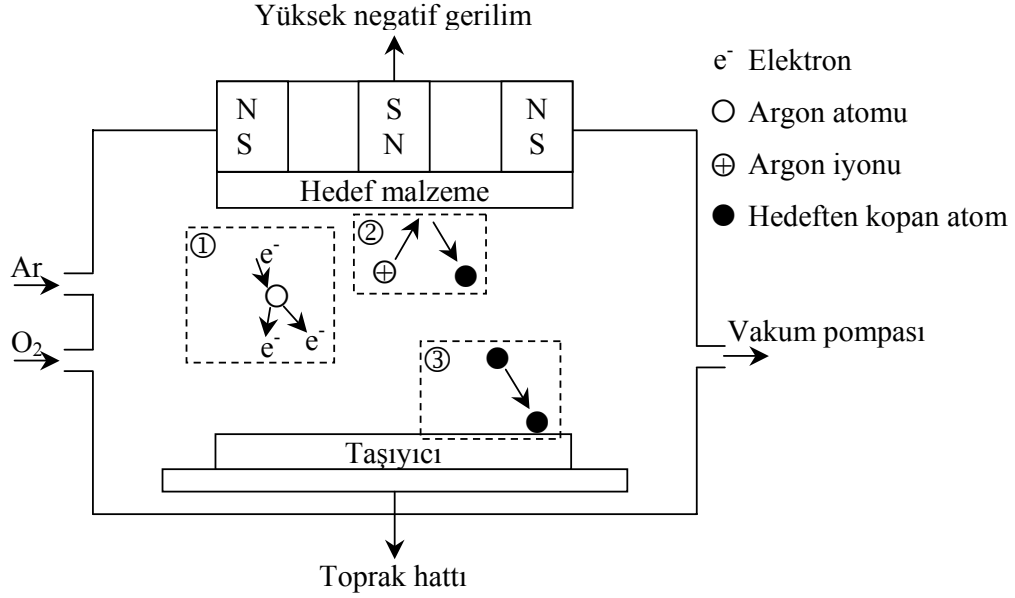
Daldırarak kaplama yöntemi, en önemli sol-jel kaplama yöntemlerinden biridir. Hemen hemen sadece saydam iletken tabakaların üretilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Bir taşıyıcının, hazırlanan sol içerisine belli bir hızda daldırılıp aynı hızda dışarı çekilmesi esasına dayanmaktadır. Yöntemin avantajları; düzgün kalınlık elde edilmesi, kalınlığın kontrol edilebilmesi, çok katlı kaplamalara izin vermesi, fazla miktarda numunenin aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilmesi, tüp, boru, çubuk gibi farklı geometriye sahip numunelerin de kolaylıkla kaplanabilmesi şeklinde sayılabilir.

Daldırarak kaplama yönteminde, taşıyıcı malzeme (genelde cam) sabit bir hızla solün içine daldırılır. Daldırma bitince, taşıyıcı solün içinde bekletilmeden aynı hız ile yukarı çekilmeye başlanır. Taşıyıcının solden çıkan kısımları sol ile kaplanmış olur. Taşıyıcının üstüne kaplanan sol taşıyıcının kenarlarından damla damla süzülür. Taşıyıcıdan süzülemeyen fazlalık sol, buharlaşarak uçar. Bu aşamalar sonucunda, taşıyıcının üstünde kalan sol, fırınlama işleminden sonra film olur. İnce Film Laboratuvarı'ndaki daldırarak kaplama cihazı, 10 mm/dakika'dan 134 mm/dakika'ya kadar olan hızlarda kaplama yapabilmektedir.

Daldırarak kaplama yönteminde, taşıyıcı sole ne kadar hızlı daldırılıp çıkartılırsa film o kadar kalın olur. Daldırarak kaplama yönteminde, taşıyıcının sadece bir yüzünü kaplamak için taşıyıcının diğer yüzü maskelenir.

4.5. Sıçratarak Kaplama Yöntemi

En basit tanımıyla sıçratma (sputtering), bir hedef malzemenin iyonlar ile bombardıman edilip atomların malzeme yüzeyinden kopartılması olayıdır. Sıçratma yöntemi ile yapılan kaplamalarda, filmin yüzeye oldukça iyi derecede yapışması sağlanabildiği için uygulamalarda sıklıkla kullanılır. Sıçratarak kaplama yönteminin çalışma ilkesi, Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 Sıçratarak kaplama yönteminin çalışma ilkesi

Sıçratma işlemi, kaplamanın daha temiz olması ve istenmeyen atomların kaplamaya karışmaması için vakum ortamında yapılır. Vakum ortamına, reaksiyona girmeyen Argon gibi bir gaz püskürtülür. Taşıyıcının üzerine kaplanacak olan malzemeye “hedef malzeme” denilir. Hedef malzeme hariç kaplama sisteminin geri kalanına ya pozitif gerilim uygulanır ya da toprak hattına bağlanır. Hedef malzemeye, kullanılan gazın iyonizasyon geriliminden daha yüksek bir negatif gerilim uygulanır. Böylece, hedef malzemeden elektronlar kopartılır. Elektronlar, ortamdaki elektrik alan nedeniyle taşıyıcıya doğru yüksek hız ile giderken, önlerine çıkan Argon atomları ile çarpışırlar. Bu çarpışma neticesinde, elektron yolunu değiştirerek hareketine devam ederken Argon atomundan bir elektron kopmasına neden olur (Şekilde ① ile gösterilmiştir). Bunun neticesinde Argon atomu +e yüküne sahip olur yani iyonize olur. Böylece ortamdaki elektron sayısı ve Argon iyonu sayısı artar, ortamda plazma oluşur. Bu Argon iyonları, ortamdaki elektrik alan nedeniyle hızlanıp hedef malzemeye çarparlar, hedef malzemeden atom ve elektron kopartırlar (Şekilde ② ile gösterilmiştir). Hedef malzemeden kopan elektronlar, Argon atomlarının iyonize olmasına katkıda bulunarak sıçratma işleminin devamlılığını sağlarlar. Hedef malzemeden kopan atomlar ise, taşıyıcının üzerine yapışarak film kaplanmasını sağlamış olurlar (Şekilde ③ ile gösterilmiştir). Bu işlem sırasında ortama Oksijen gibi bir gaz da sokulursa, Oksijen reaksiyona giren bir gaz olduğu için oksit filmler

kaplamak mümkün olur. Benzer şekilde, ortama Azot gazı sokulursa nitrit filmler kaplanabilir. Oksijen'in veya Azot'un akış hızını değiştirerek farklı yapısal özelliklere sahip filmler kaplamak mümkündür.

Eğer hedef malzemenin arkasında kuvvetli bir manyetik alan oluşturulursa, elektronlar manyetik alan çizgilerinin etrafında daireler çizerler. Böylece daha uzun yol katederler ve daha fazla miktarda iyonizasyona neden olurlar. Neticede, daha az güç kullanarak daha iyi derecede sıçratma olmasını sağlarlar. Bu kaplama sistemine “magnetron sıçratma” denilir. Ancak, manyetik alan kullanılması neticesinde hedef malzemenin bu kadar çok bombardımana uğraması, hedef malzemeyi aşırı derecede ısıtır. Hedef malzemenin erimemesi için bir soğutma sisteminin kullanılması zorunludur.

Eğer sıçratma sırasında hedef malzeme üzerinden sabit bir akım geçiriliyorsa, bu sıçratma “DC” (direct current) olarak isimlendirilir. DC sıçratma, sadece elektriksel olarak iletken hedef malzemeler için kullanılabilir. Eğer hedef malzeme yalıtkan veya çok zayıf bir iletken ise, hedef malzemeye radyo frekansında titreşen bir akım uygulanır. Böylece hedef malzemenin üzerinde yük birikmesi engellenmiş olur. Bu yöntem “RF” (radio frequency) olarak isimlendirilir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışmadaki deneysel verilerin tümü bu bölümde sunulmuştur. Deneyler sırasında hangi cihazların hangi parametreler ile kullanıldığı Bölüm 5.1’de verilmiştir. Bu çalışmada, sol-jel ve sıçratma yöntemleri kullanılarak filmler kaplanmıştır. Bu yüzden sol-jel yöntemi ile ilgili sonuçlar Bölüm 5.2’de, sıçratma yöntemi ile ilgili sonuçlar Bölüm 5.3’te sunulmuştur.

5.1. Kullanılan Cihazlar ve Deneysel Parametreler

5.1.1. Film Kaplama

Bu çalışmada 2 farklı yöntem kullanılarak niobyum pentoksit filmler kaplanmıştır. Daldırarak kaplama yönteminde, “Devotrans Germe” model daldırarak kaplama cihazı 134 mm/dakika daldırma hızında kullanılmıştır. Bu yöntemde, film kaplanacak olan cam taşıyıcı, sabit bir hız ile sol içerisine daldırılmış ve sol içerisinde bekletilmeden aynı sabit hız ile geri çekilmiştir. Diğer kaplama yöntemi sıçratma yöntemidir. Bu yöntem ile film kaplanırken, “Balzers UTT 400” model kaplama cihazı 200 W güçte çalıştırılmıştır. Taşıyıcıya uzaklığı 13 cm olan, 5 cm çapında, %99,9+ saflıkta niobyum metal hedef malzeme kullanılmıştır. Kaplamadan 1 gün önce, kaplama haznesi 130°C’de 10 saatten daha uzun süre fırınlanmıştır. Kaplama öncesinde ön sıçratma yapılarak kaplanacak olan yüzey temizlenmiştir. Kaplama, %99,998 saflıkta Argon+Oksijen ortamında, toplam 35 mTorr basınçta yapılmıştır. Tüm kaplamalar sırasında Argon gazının akış hızı 100 ml/dakika seviyesinde sabit tutulmuş, Oksijen gazının akış hızı değiştirilmiştir.

5.1.2. Optik Ölçümler

Optik ölçümler; kaplanan filmin geçirgenliği, yansıtması, kırma indisi, yasak bant aralığı gibi nicelikler hakkında bilgi sahibi olmak için yapılan ölçümlerdir. Kaplanan filmlerin geçirgenlik ölçümleri için Kimya Bölümü’nde bulunan “Perkin Elmer λ -2” model spektrofotometre (300-1100 nm) ve Fizik Bölümü’nde bulunan “Jasco V-530” model spektrofotometre (300-1100 nm) kullanılmıştır. İnce Film Laboratuvarı’na

“NKD-7000V” model optik analiz cihazının (300-1000 nm) alınmasından sonra tüm optik ölçümler bu cihaz ile yapılmıştır. Bu cihaz ile geçirgenlik ve yansıtma değerlerini eşzamanlı ölçebilmek ve ardından ölçülen verilerin analizini yaparak kırma indisi ve film kalınlığını bulmak mümkündür. NKD cihazında, ışığın numune üzerine gelme açısı 30°’dir. Elektrokromik ölçümler ile aynı anda (in-situ) yapılması gereken optik ölçümler için “Ocean Optics LS-1” model spektrofotometre (300-800 nm), yakın kızılötesi bölgede yapılması gereken optik ölçümler için ise “Perkin Elmer λ -900” model spektrofotometre (300-2500 nm) kullanılmıştır.

5.1.3. Kalınlık Ölçümleri

Kaplanan filmlerin kalınlığını ölçmek için biri dolaylı diğeri doğrudan olmak üzere 2 yöntem kullanılmıştır. Dolaylı ölçüm için, NKD-7000V model optik analiz cihazı kullanılmış, ölçülen geçirgenlik ve yansıtma değerlerinin analizinden film kalınlığı teorik olarak hesaplanmıştır. Kaplanan filmlerin kalınlığını doğrudan ölçmek için ise, “Tencor Alpha Step 200” model profilometre kullanılmıştır. Bu profilometre, ölçümün yapıldığı yönde 0,5 nm hassasiyete sahiptir. Bu cihazla yapılan ölçümlerde, filmin 4 farklı bölgesinde kalınlık ölçümü yapılmış ve bunların ortalaması alınmıştır.

5.1.4. Yapısal Ölçümler

Yapısal ölçümler; kaplanan filmin kristal yapısı ve yüzey şekli hakkında bilgi sahibi olmak için yapılan ölçümlerdir.

X ışını kırınımı (XRD) ölçümleri için Kimya Metalürji Fakültesi Yüzey Teknolojisi ve Korozyon Laboratuvarı’nda bulunan “Philips PW3710” model XRD cihazı kullanılmıştır. Bu ölçümlerde 10°-90° arasındaki açılar, her biri 0,02° olan adımlarla taranmış ve her bir adımda 0,25 saniye boyunca ölçüm alınmıştır. Ölçümlerde, 0,15406 nm dalga boylu CuK_α ışını kullanılmıştır. Sıçratarak kaplanan filmlerin XRD ölçümleri için “Siemens D5000” model XRD cihazı kullanılmıştır. Bu ölçümlerde, 10°-60° arasında açılar, her biri 0,07° olan adımlarla taranmış ve her bir adımda 73 saniye boyunca ölçüm yapılmıştır.

Filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları, Kimya Metalürji Fakültesi Elektron Mikroskobu Laboratuvarı’nda bulunan “Jeol JSM-840” model SEM cihazı ile çekilmiştir. Bu fotoğraflar, 10.000 ile 65.000 arasındaki farklı büyütme oranlarında çekilmiştir.

Filmlerin yüzey yapılarını incelemek amacıyla, İnce Film Laboratuvarı'ndaki "Shimadzu SPM9500-J3" model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Fraktal ile ilgili ölçümlerde ise daha geniş bir bölgenin ölçümünü yapabilen "Digital Instruments Nanoscope, Dimension 3100" model AFM kullanılmıştır. Her iki cihazda da ölçümler, ölçüm ucunun belli bir frekansta salınım yaptığı "dinamik mod" kullanılarak yapılmıştır.

5.1.5. Elektriksel Ölçümler

Elektriksel ölçümler; kaplanan filmin öz direncini bulmak için yapılan ölçümlerdir. Bu ölçümler, "Signatone" model 4 nokta prob cihazı ile yapılmıştır.

5.1.6. Elektrokromik Ölçümler

Elektrokromik ölçümler; kaplanan filmin elektrokromik dayanıklılığı, kararlılığı, reaksiyon hızı gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için yapılan ölçümlerdir.

Elektrokromik ölçümlerde "Parstat 2263" model elektrokimyasal ölçüm cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, propilen karbonat içerisinde çözünmüş 1M LiClO₄ çözeltisi içerisinde yapılmıştır. Referans elektrot olarak gümüş elektrot, yardımcı elektrot olarak platin elektrot kullanılmıştır. Yerinde (in-situ) ölçüm yapılması gereken durumlarda, "PGSTAT10" model elektrokimyasal ölçüm cihazı kullanılmıştır. Çözelti olarak yine aynı çözelti, referans ve yardımcı elektrot olarak ise lityum metal şerit kullanılmıştır. Bu ölçümler, havadaki su miktarı 60 ppm'den fazla olmayan "glove box" içerisinde ve argon atmosferinde yapılmıştır. Yerinde ölçümlerde, PGSTAT10 cihazı ile Ocean Optics spektrofotometre cihazı aynı anda ölçüm yapacak şekilde ayarlanmışlardır. Yerinde ölçümlerde referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, yardımcı elektrot olarak platin elektrot kullanılmıştır. Tüm ölçümlerde 50 mV/saniye tarama hızı kullanılmıştır.

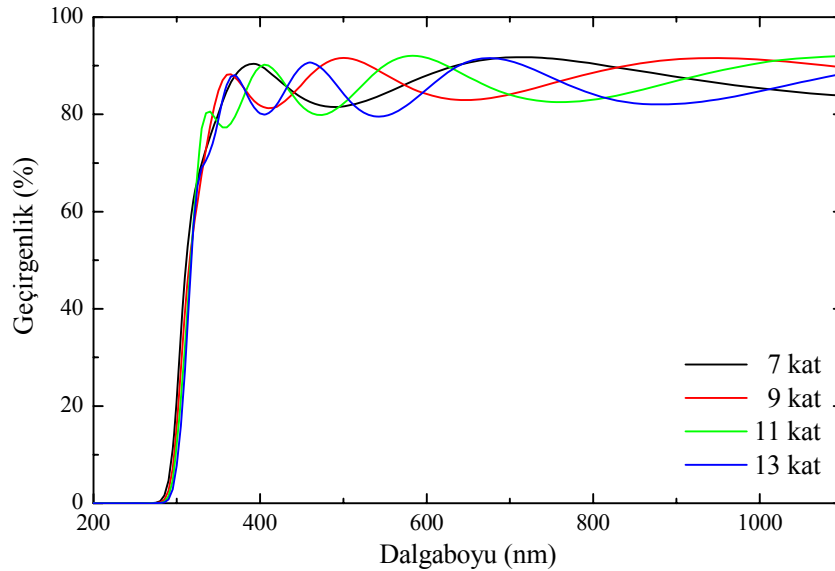
5.2. Sol-Jel Yöntemi İle Kaplanan Filmler

Çalışmalara niobyum pentoksit solü hazırlanarak başlanmıştır. 0,2 ml niobyum (V) etoksit (Nb(OC₂H₅)₅) 4 ml etil alkol (C₂H₅OH) ve 0,5 ml asetik asit (CH₃COOH) eklenmiştir. Bu karışım 30 dakika karıştırıldıktan sonra 4 ml daha etil alkol eklenmiş ve 2 saat daha karıştırılmıştır. Bunun neticesinde niobyum pentoksit solü elde edilmiştir (Özer ve diğ., 1995b).

Sol-jel yöntemi ile yapılan tüm kaplamalarda taşıyıcı olarak “Corning 2947” model cam ve iletken cam (ITO kaplanmış cam) kullanılmıştır. Corning cam üzerine yapılan kaplamalar optik ve yapısal ölçümlerde, iletken cam üzerine yapılan kaplamalar ise elektrokromik ölçümlerde kullanılmıştır. Corning camlar, kaplama yapmadan önce mekanik olarak bir ön temizlikten geçirilmiş, ultrasonik banyoda (Bandelin, Sonorex RK100, 35KHz) temizlenmiş ve hava akımına maruz bırakılarak kurutulmuşlardır. Ardından, hazırlanan sol kullanılarak farklı kalınlıklarda örnekler kaplanmıştır. Kaplamalar, daldırarak kaplama yöntemi ile 134 mm/dakika daldırma hızında yapılmıştır. Yaklaşık kaplama kalınlığı, her bir kat başına 30 nm civarındadır. Kaplanan filmler, her kat kaplamadan sonra mikroişlemci kontrollü bir fırında (Carbolite, CWF 1100) 100°C’de 30 dakika boyunca ısıtılmış, filmin içindeki su ve alkol gibi uçucu maddeler uçurulmuş ve film kurutulmuştur. Tüm kaplamalar bittikten sonra bazı filmler, 550°C’de 15 dakika boyunca tavlanmışlardır. Böylece filmlerin amorf yapıdan kristal yapıya geçmeleri sağlanmıştır. Bundan sonra, filmlerin karakterizasyonunu yapmak için çeşitli ölçümleri yapılmıştır.

5.2.1. Saf Niobyum Pentoksit Filmler

Corning cam üzerine kaplanan niobyum pentoksit filmlerin geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimi Şekil 5.1’de verilmiştir.

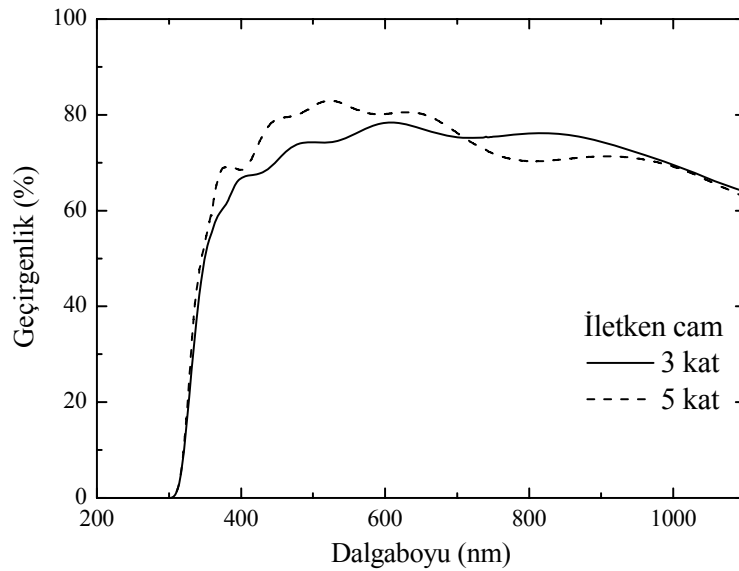


Şekil 5.1 Corning cam üzerine kaplanan niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri

Filmlerde, görünür bölgede 0,8-0,9 gibi yüksek geçirgenlik değerleri elde dılmıştır. Ayrıca; şekilden, katman sayısı yani kalınlık arttıkça geçirgenlik eğrilerindeki maksimum ve minimum sayılarının arttığı da görölmektedir (girişim etkisi).

Kaplanan filmlerin 550 nm'deki kırma indisi 1,84 olarak bulunmuştur. Bu değer, aynı şekilde hazırlanan ve kırma indisi 1,82 olarak belirtilen çalışmaya oldukça yakındır (Özer ve diğ., 1996b).

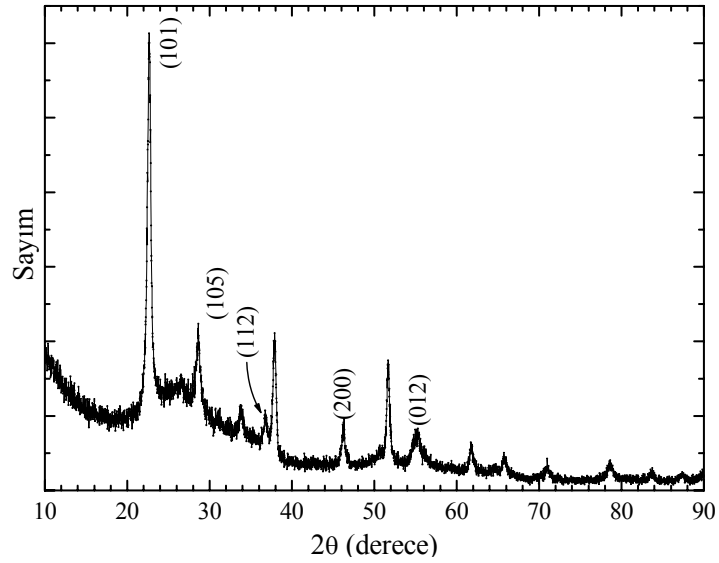
İletken cam üzerine de farklı katman sayılarında kaplama yapılmıştır. İletken cam üzerine kaplanan 3 ve 5 katlı niobyum pentoksit filmlerin geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimi Şekil 5.2'de verilmiştir. Corning camda geçirgenlik 0,8-0,9 arasında değişirken, iletken camda geçirgenlik değerleri, görünür bölgede 0,7-0,8 ve yakın kızılötesi bölgede 0,6-0,7 arasında değişmektedir. İletken camın üzerine yapılan kaplamaların geçirgenlik değerleri Corning cam üzerine yapılan kaplamalara göre biraz düşüktür. Bunun nedeni, camı iletken yapmak için kaplanan indiyum kalay oksit tabakasının geçirgenliği etkilemesidir.



Şekil 5.2 İletken cam üzerine kaplanan niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri

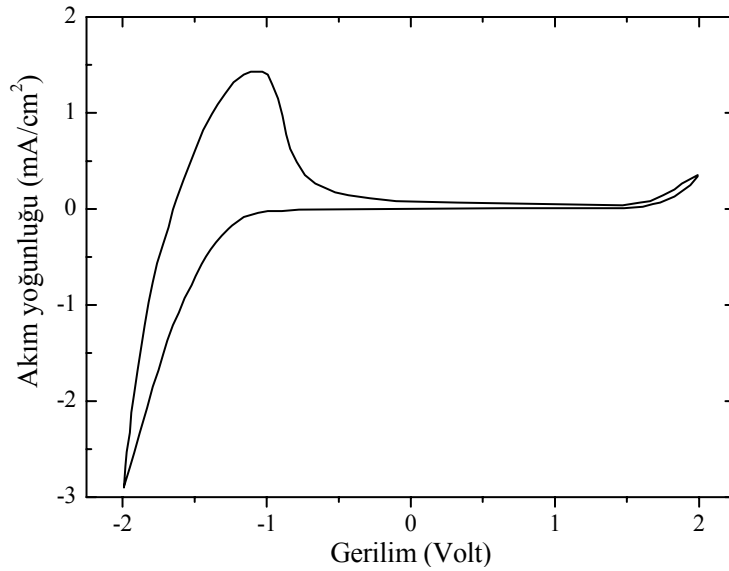
İletken cam üzerine 5 kat kaplanan niobyum pentoksit film, 20°C'den 550°C'ye kadar 3,5 saat içerisinde ısıtılmıştır. Isıtma hızı yaklaşık olarak 2,5°C/dakikadır. Böylece filmin kristal faza geçmesi sağlanmıştır. Bu numunenin XRD ölçüm sonuçları Şekil 5.3'te görölmektedir. Bu şekildeki tepe noktaları, kaynaklar ile uyum içerisindedir (Özer ve diğ., 1996b). Yapılan XRD analizleri, filmin tetragonal yapıda olduğunu göstermiştir. Saf niobyum pentoksit filmlerin parçacık boyutları, Sherrer

Denklemi kullanılarak 19,1 nm olarak bulunmuştur (Suryanarayana ve Norton, 1998).



Şekil 5.3 İletken cam üzerine kaplanan niobyum pentoksit filmin XRD eğrisi

Niobyum pentoksit filmler, amorf yapıda iken kahverengi, kristal yapıda iken mavi renklenme gösterirler (Pawlicka ve diğ., 1997). Bu çalışmada, kaplanan filmlerin elektrokromik ölçümlerinde kahverengi renklenme görülmüştür. Ardından bu filmler 550°C’de tavlansak filmlerin kristal yapıya geçmeleri sağlanmıştır. Ardından elektrokromik ölçümler tekrarlandığında mavi renklenme gözlenmiştir. Böylece, bu çalışmadaki deneyler kaynaklarda verilen bilgiler ile uyum göstermiştir.



Şekil 5.4 Niobyum pentoksit filmin CV eğrisi

3 katlı filmin 50 mV/saniye tarama hızında yapılan CV ölçümünden, Şekil 5.4'te verilen eğri elde edilmiştir. Burada yatay eksen, gümüş elektrot referans alındığında uygulanan gerilimi göstermektedir. Filme giren/çıkan yük yoğunluğu, $1,65 \text{ mC/cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Bu değer, kaynaklara göre düşüktür (Pawlicka ve diğ., 1997). Ancak, bu kadar az yük bile filmi oldukça iyi derecede renklendirmeye yetmiştir (Çalışmanın daha sonraki aşamalarında, filme ait parametrelere hakim olunması ile 12 mC/cm^2 yük yoğunluğuna sahip filmler kaplanabilmiştir).

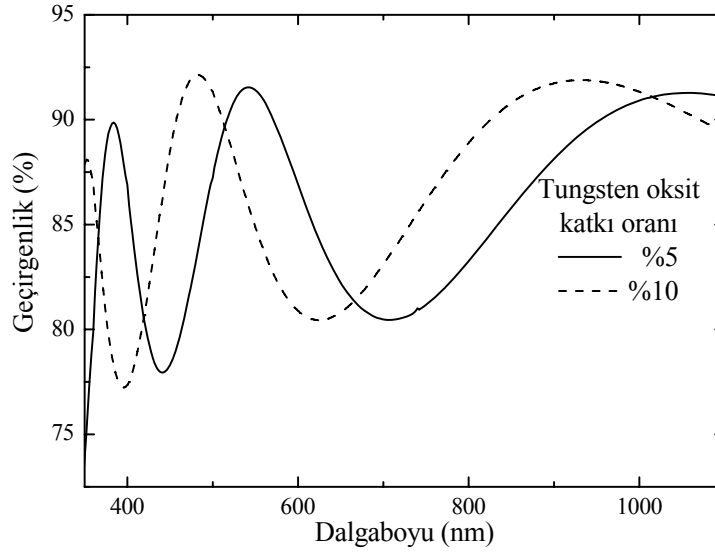
Kaplanan elektrokromik filmin kararlılığını ölçmek için, filme sürekli olarak -2 V ile +2 V arasında 50 mV/saniye hızı ile değişen bir gerilim uygulanmış ve aynı CV eğrisini çizip çizmediği incelenmiştir. Bu işlemin neticesinde 50 çevrim yapılmış ve hep aynı eğrinin çizilmekte olduğu görülmüştür. Bu eğrinin şeklinin değişmemesi, yük miktarının sabit kaldığını göstermektedir. Bu da, elde edilen elektrokromik camın kararlı bir yapıda olduğuna dair ipucu vermektedir.

5.2.2. Tungsten Oksit Katkılı Niobyum Pentoksit Filmler

Tungsten oksit (WO_3), üzerinde en çok çalışma yapılan elektrokromik malzemedir. Niobyum pentoksit, tungsten oksitten daha sonra farkedilen ve daha düşük elektrokromik verime sahip olan bir malzemedir. Yapılan kaynak taramasından, niobyum pentoksit katkılı tungsten oksit ile yapılan az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Tungsten oksite katkılanan niobyum pentoksit oranı arttırıldığında filmin kristalleşme sıcaklığının arttığı belirtilmektedir (Wang, 2001). Ayrıca, niobyum pentoksit oranı ve çevrim sayısı arttıkça filme giren yük miktarının azaldığı da belirtilmektedir (Rougier ve diğ., 2001). Bu araştırmalar, niobyum pentoksit katkısının tungsten oksitin elektrokromik verimini düşürdüğünü göstermektedir. Tungsten oksit, niobyum pentoksite göre elektrokromik özellikleri daha iyi olan bir malzemedir. Bu çalışmada, elektrokromik özellikleri daha kötü olan niobyum pentoksit, daha iyi elektrokromik özellikler gösteren tungsten oksit katkılayarak niobyum pentoksitin elektrokromik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

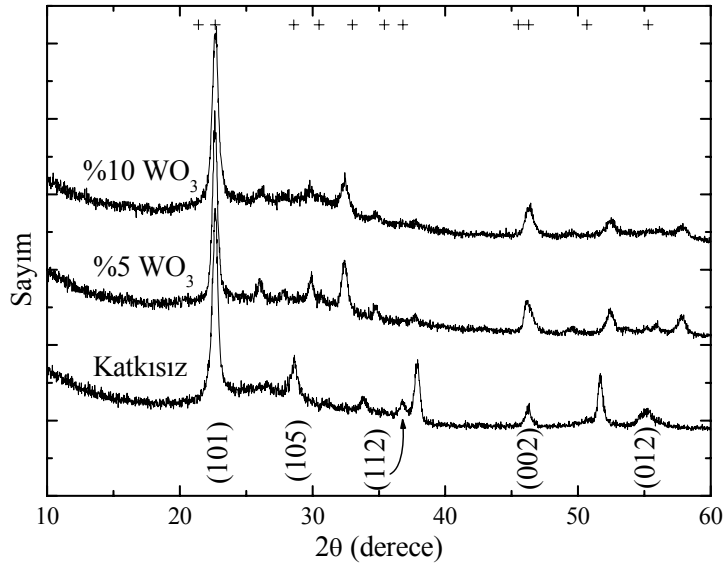
Tungsten oksit solü; 1 gram tungsten klorürün (WCl_6) 10 ml 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) içerisinde çözülmesi ile hazırlanır. Çözünmenin başlangıcında sarı renkli olan çözelti, daha sonra koyu mavi renge dönüşmüştür. Böylece elde edilen tungsten oksit solü, niobyum pentoksit solüne hacimce %5 ve %10 oranlarında katkılanmış ve kaplamalar bu karışım kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 5.5'te, %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.5 %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri

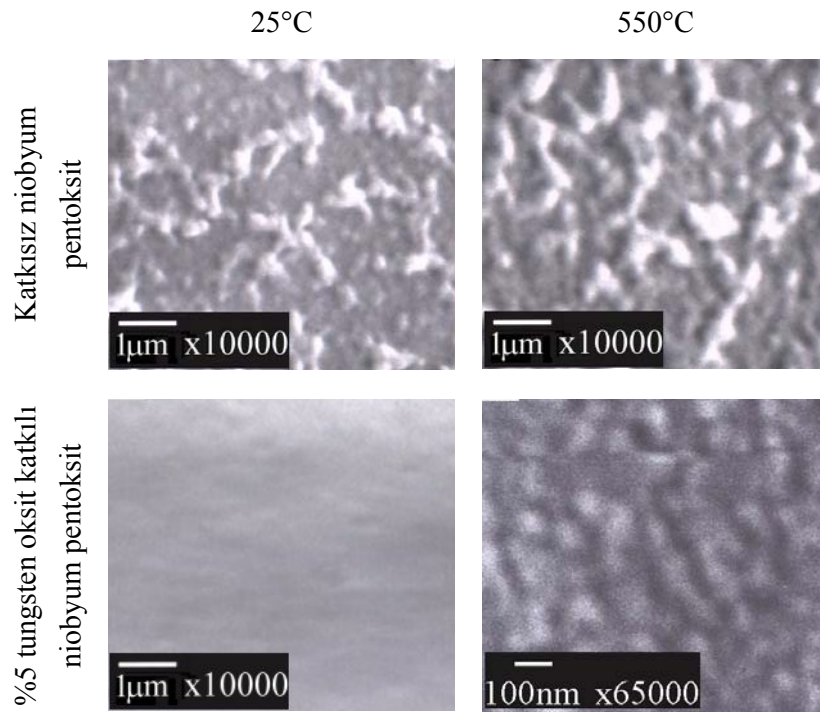
Şekil 5.6'da; katkısız, %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerine ait XRD eğrileri verilmiştir. “+” işaretleri, kaynaklardan alınan, niobyum pentoksit aile 2θ açılarını göstermektedir.



Şekil 5.6 Katkısız, %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin XRD eğrileri

Şekil 5.7’de, katkısız ve %5 tungsten oksit katkılı filmlere farklı sıcaklıkta ısı işlem uygulandıktan sonra çekilen SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekilde, niobyum

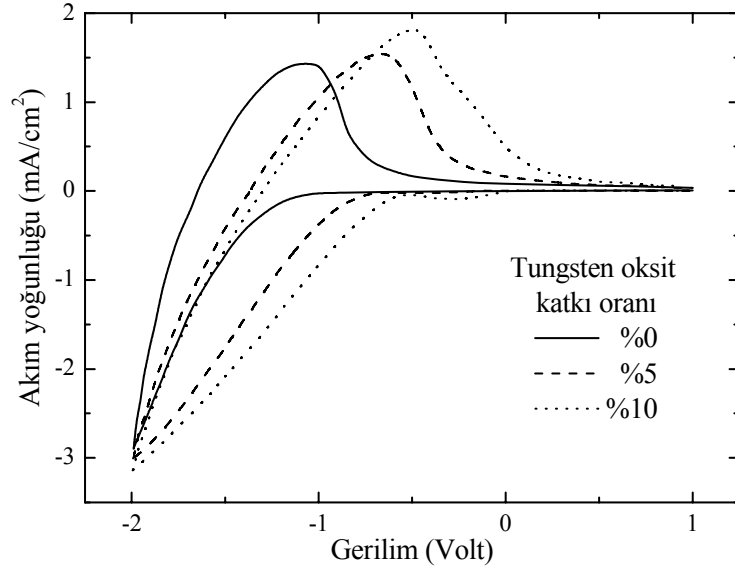
pentoksit kaplı filmlerin yüzeylerinin tungsten oksit katkısı ile aşırı derecede düz ve pürüzsüz hale geldiği görülmektedir. SEM fotoğrafları, yüzeyin 10.000 defa büyütülmesi ile çekilmiştir. Tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin yüzeyi aşırı derecede pürüzsüzdür. Katkısız filmlerin yüzeyinin fotoğrafına benzer bir fotoğraf elde edebilmek için 10.000 defa yerine 65.000 defa büyütme de yapılmıştır. Şu ana kadar yapılan kaynak taramasında, ne tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit ile ilgili bir çalışmaya, ne de tungsten oksit katkısı ile yüzeyin pürüzsüz hale gelmesinden bahseden bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu açıdan, yapılan çalışma orjinal ve kaynaklara yenilik getirci bir özellik taşımaktadır.



Şekil 5.7 Katkısız ve %5 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin farklı sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra çekilen SEM fotoğrafları

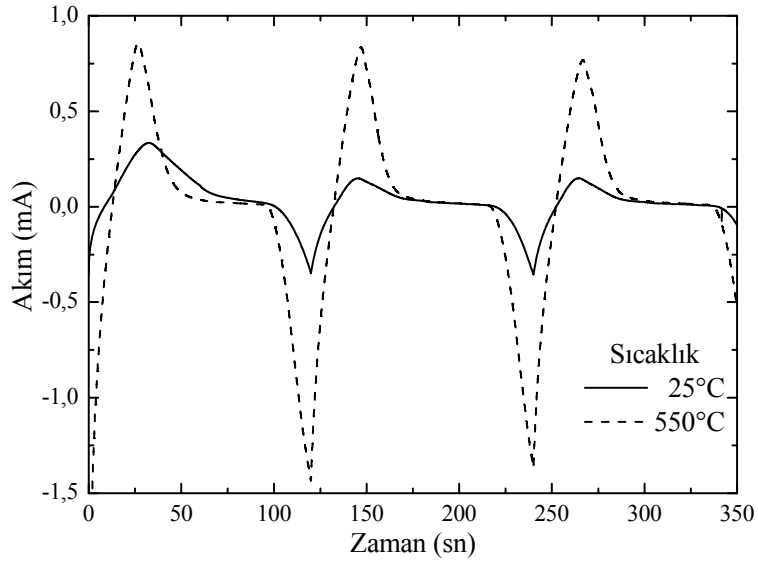
Filmlerin parçacık boyutları; katkısız, %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmler için sırasıyla 19,1, 15,7 ve 14 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.8’de, katkısız, %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin CV eğrileri verilmiştir. Kaplanan filme giren ve çıkan yük yoğunlukları yaklaşık olarak birbirine eşit çıkmıştır. Katkısız, %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmler için yük yoğunlukları, sırasıyla, 12, 17 ve 21 mC/cm² bulunmuştur. Görüldüğü gibi, tungsten oksit katkı miktarı arttıkça filmlerin yük tutabilme kapasitesi artmaktadır. Böylece; çalışmanın başında öngörülen bu hedefe ulaşılmıştır.



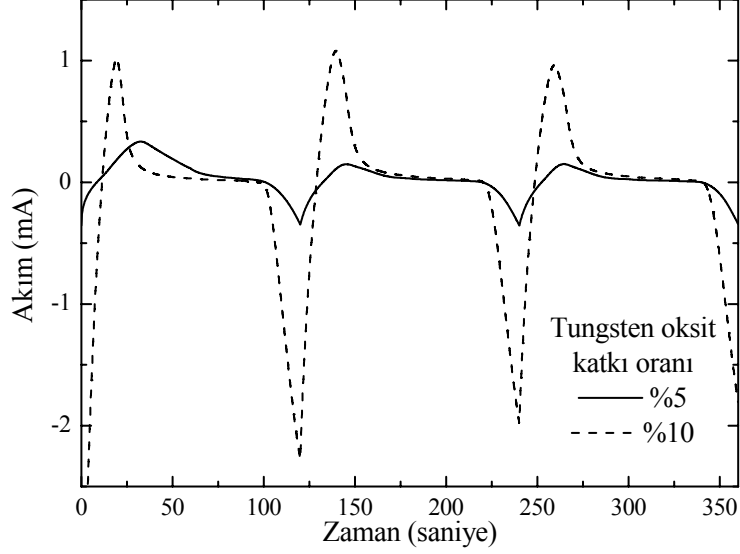
Şekil 5.8 Katkısız, %5 ve %10 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin CV eğrileri

Tungsten oksit katkılı filmlere ısıtma işleminin etkisini incelemek için %5 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlere 550°C’de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Ardından, ısıtma işlemi uygulanan ve uygulanmayan filmlerin CV eğrileri karşılaştırılmıştır. Bunun neticesinde, Şekil 5.9’da verilen eğriler elde edilmiştir. Görüldüğü gibi, ısıtma işlemi uygulanan filmlerden daha büyük akım geçmektedir. Bu da, bu filmlerin yük tutabilme kapasitesinin daha büyük olduğu ve bu filmlerin daha çok renkleneceği anlamına gelmektedir. Bu etki, gözle bile görülebilecek derecededir.



Şekil 5.9 Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan %5 tungsten oksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin içinden geçen akımın zamana göre değişimi

Aynı karşılaştırma tungsten oksitin katkı oranı açısından yapılmış ve benzer bir sonuç elde edilmiştir. Şekil 5.10'dan, katkı miktarının artması ile filmin içinden geçen akımın arttığı yani filmin daha fazla renklendiği görülmektedir.

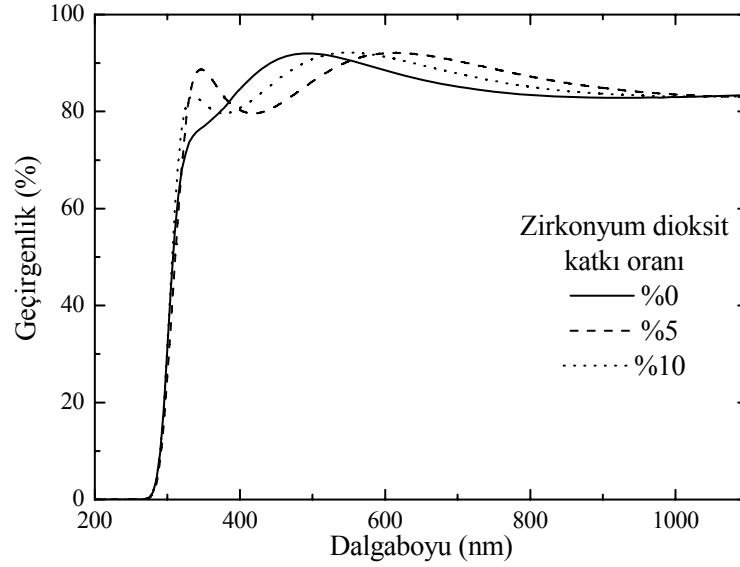


Şekil 5.10 %5 ve %10 tungsten oksit katkı oranları için niobyum pentoksit filmlerin içinden geçen akımın zamana göre değişimi

5.2.3. Zirkonyum Dioksit Katkılı Niobyum Pentoksit Filmler

Zirkonyum dioksit (ZrO_2) solünü hazırlamak için önce, 10 ml 1-propanol içerisine 1,25 ml etil alkol eklenir. Bu karışıma 7-8 damla asetik asit ve 3 damla kadar saf su damlatılır. Karışım, $50^\circ C$ 'ye kadar ısıtılır (Bundan sonraki aşamalarda sıcaklığın $50^\circ C$ olması ve değişmemesi çok önemlidir). Ardından, ağırlıkça %70 çözünmüş haldeki zirkonyum (IV) propoksitten ($Zr(OC_3H_7)_4$) 0,5 ml eklenir. Karışım 1 saat karıştırıldıktan sonra 3,75 ml 2-propanol eklenir. Karışım 2 saat daha karıştırıldıktan sonra zirkonyum dioksit solü kullanıma hazır hale gelir. Daha önceki çalışmalar ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla niobyum pentoksit solü hacimce %5 ve %10 oranlarında zirkonyum dioksit solü ile katkılanmıştır.

Şekil 5.11'de, 164 nm kalınlıktaki katkısız, %5 ve %10 zirkonyum dioksit katkı oranları için niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri görülmektedir. Genel olarak geçirgenlik eğrileri benzer davranışı sergilemektedir. Zirkonyum dioksit katkısı ile niobyum pentoksit filmlerin geçirgenliği önemli derecede değişmemiştir. Geçirgenlik değerleri, küçük değişimler göstermekle birlikte, görünür bölgede genelde 0,8-0,92 arasındadır.

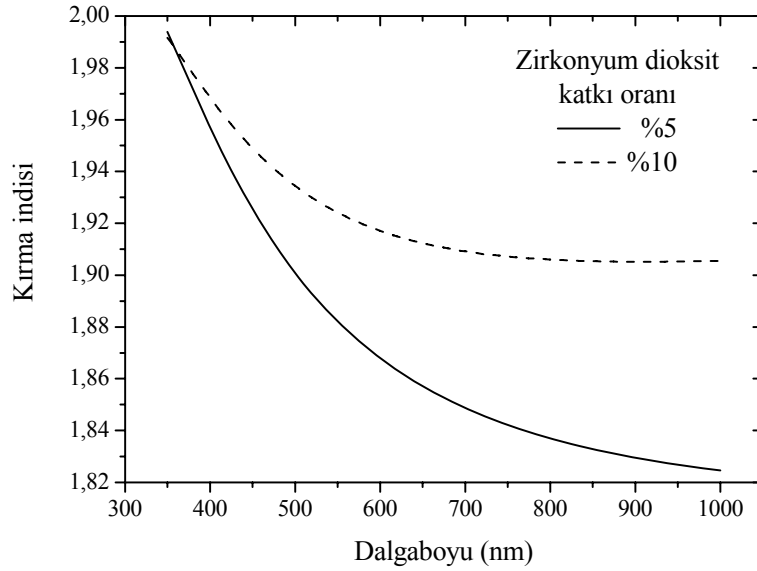


Şekil 5.11 Katkısız, %5 ve %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin geçirgenlik eğrileri

Daldırarak kaplanan filmlerin kalınlığı, katman başına yaklaşık olarak 30 nm'dir. NKD cihazı ile yapılan ölçümler de bunu desteklemektedir. Örneğin, %5 zirkonyum dioksit katkılı ve 5 katlı niobyum pentoksit filmin kalınlığı 164 nm, 11 katlı filmin kalınlığı 333 nm olarak hesaplanmıştır. Isıl işlem den geçen filmlerin kalınlığında; kristalleşme, düzenli yapıya geçme ve sıkılaşma neticesinde bir azalma görülmüştür. Örneğin, ısıl işlem den önce 164 nm olan filmin kalınlığı, ısıl işlem den sonra 143 nm'ye düşmüştür.

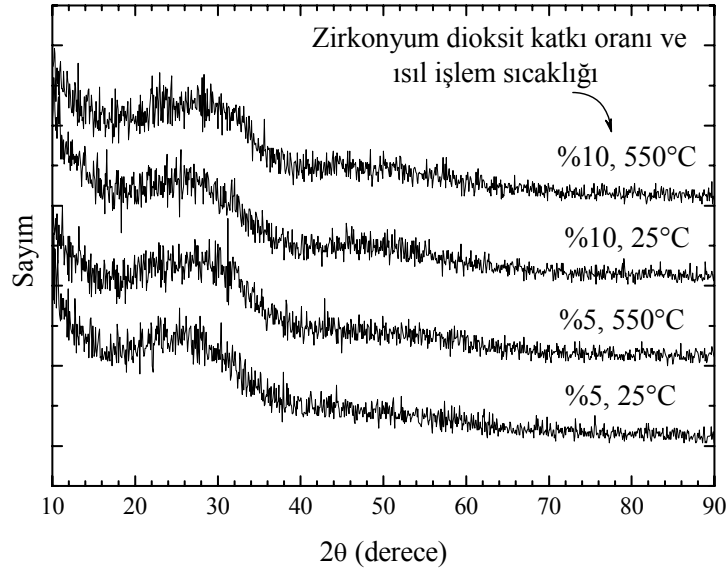
Katkısız niobyum pentoksit filmlerin 550 nm'deki kırma indisi 1,82'dir (Özer ve diğ., 1996a). Bu çalışmada da aynı değer elde edilmiştir (Pehlivan ve diğ., 2003). Niobyum pentoksit filmlere zirkonyum dioksit katkılayarak filmlerin 550 nm'deki kırma indisinin 1,92'ye kadar çıktığı gözlenmiştir. Şekil 5.12'de %5 ve %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin kırma indislerinin dalgalı boyuna göre değişimi verilmiştir. Genel olarak tüm kırma indisi eğrilerinde dalgalı boyu arttıkça kırma indisinin azaldığı görülmektedir. Şekilden, 550 nm'deki kırma indisi; %5 zirkonyum dioksit katkılı film için 1,88, %10 zirkonyum dioksit katkılı film için 1,92 olarak ölçülmüştür. Zirkonyum dioksit katkı oranının artması ile kırma indisinin arttığı gözlenmiştir. Isıl işlem uygulanması neticesinde, zirkonyum dioksit katkılı filmlerin kırma indisi daha da yükselmiştir. Örneğin, %10 zirkonyum dioksit katkılı filmin kırma indisi 2,00 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, zirkonyum

dioksit katkı oranını değiştirerek veya ısıtım işlem sıcaklığını değiştirerek filmlerin kırma indisi kontrol edilebilmiştir.

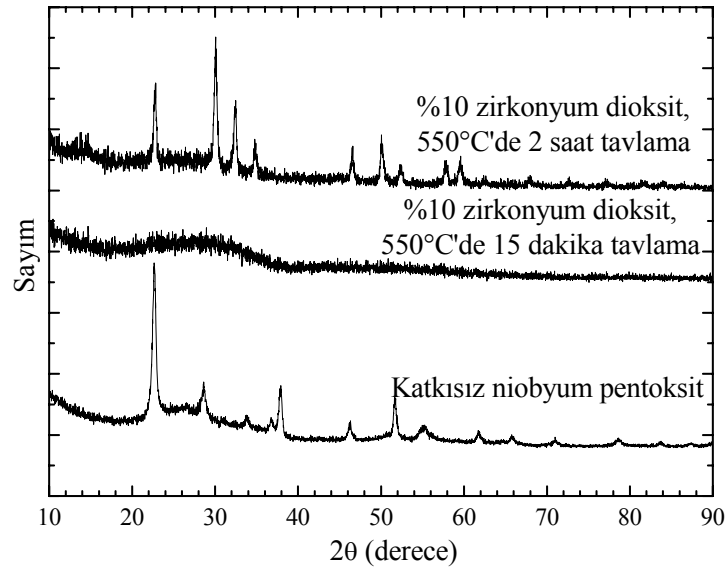


Şekil 5.12 %5 ve %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin kırma indislerinin dalgaboyuna göre değişimi

Şekil 5.13'te, 550°C'de 15 dakika boyunca ısıtım işlem uygulanan %5 ve %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin XRD eğrileri görülmektedir. Isıtım işlem uygulanan ve uygulanmayan tüm filmlerin amorf yapıda olduğu açıkça görülmektedir. Katkısız niobyum pentoksit filmlerin kristalleşme sıcaklığı 450°C'dir. Dolayısı ile, bu sıcaklıkta kristalleşmesi gereken saf niobyum pentoksit filmler, zirkonyum dioksit katkısı nedeniyle kristalleşememişlerdir. Zirkonyum dioksit, niobyum pentoksitin kristalleşmesini geciktirici bir özellik göstermektedir. Bunu test etmek için, aynı numuneler 550°C'de 15 dakika yerine 2 saat boyunca ısıtım işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlemten sonra filmlerin tekrar XRD ölçümleri alındığında, filmlerin kristalleşmiş olduğu görülmüştür (Şekil 5.14). Bu da, zirkonyum dioksit katkısının niobyum pentoksitin kristalleşmesini geciktirdiğini göstermektedir.



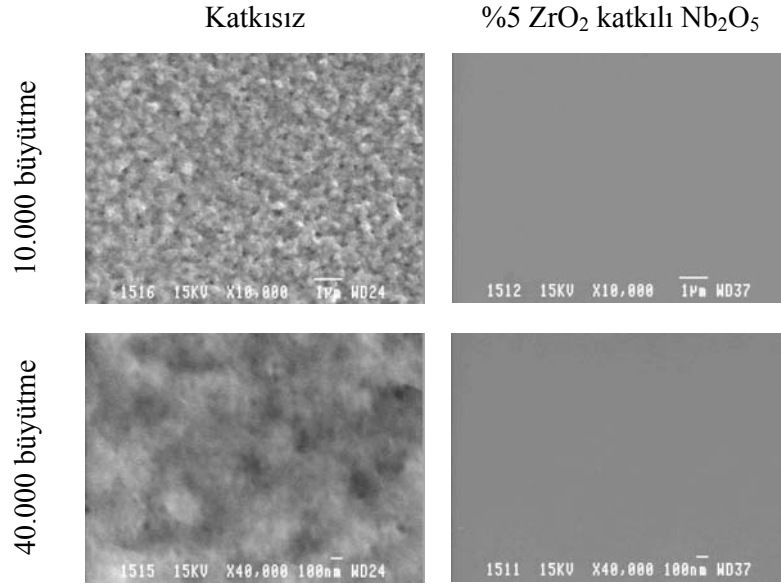
Şekil 5.13 %5 ve %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlere 550°C’de 15 dakika ısıtıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen XRD eğrileri



Şekil 5.14 %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlere 550°C’de 2 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen XRD eğrileri

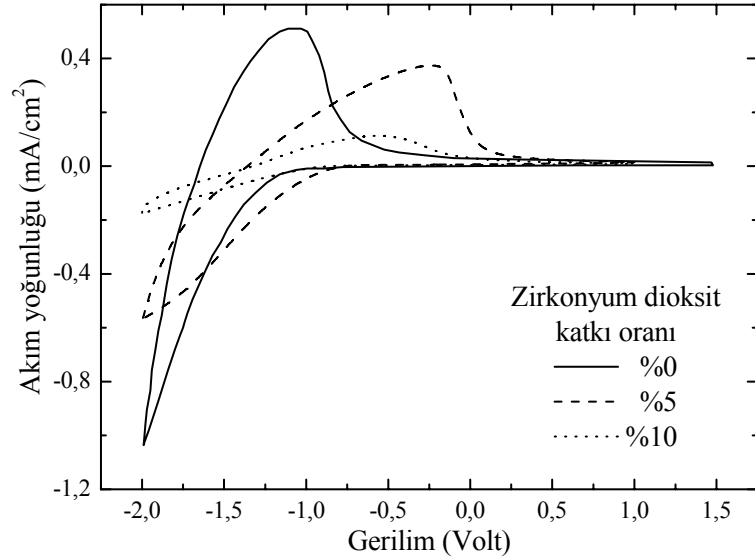
Kaplanan filmlerin parçacık boyutları Sherrer Denklemi kullanılarak hesaplanmış ve katkısız niobyum pentoksit için 19,1 nm, %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit için 20,5 nm bulunmuştur.

Filmlerin yapısal analizini yapmak için 10.000 ve 40.000 büyütme ile çekilen SEM fotoğrafları Şekil 5.15’te verilmiştir. Zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin yüzeyinin, katkısız niobyum pentoksit filmlere göre aşırı derecede pürüzsüz olduğu, sadece 10.000 büyütmede değil, 40.000 büyütmede de görülebilmektedir.



Şekil 5.15 Katkısız ve %5 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin SEM fotoğrafları

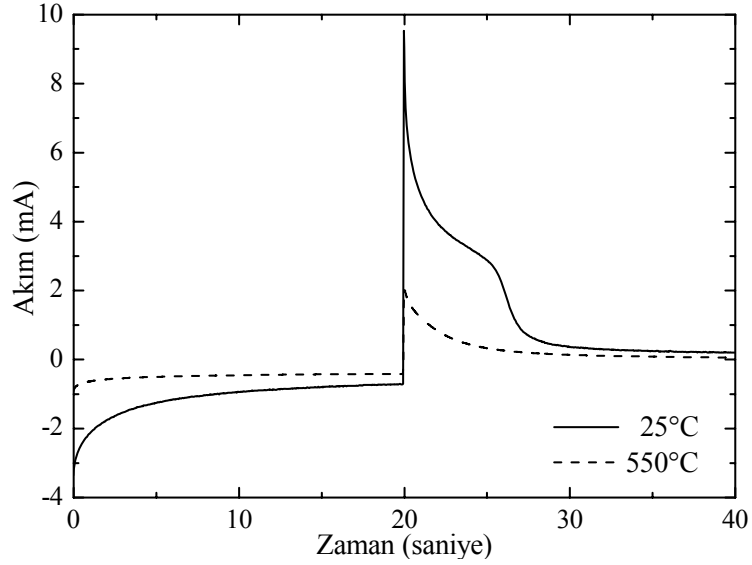
Zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin CV ölçümlerinin sonuçları Şekil 5.16’da verilmiştir. Yük yoğunluğu değerleri; katkısız, %5 ve %10 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit film için sırasıyla 12, 10 ve 3 mC/cm² olarak hesaplanmıştır. Zirkonyum dioksit katkısının artması ile yük yoğunluğunun azaldığı, şekildeki eğrilerin altında kalan alanlardan da açıkça görülebilmektedir.



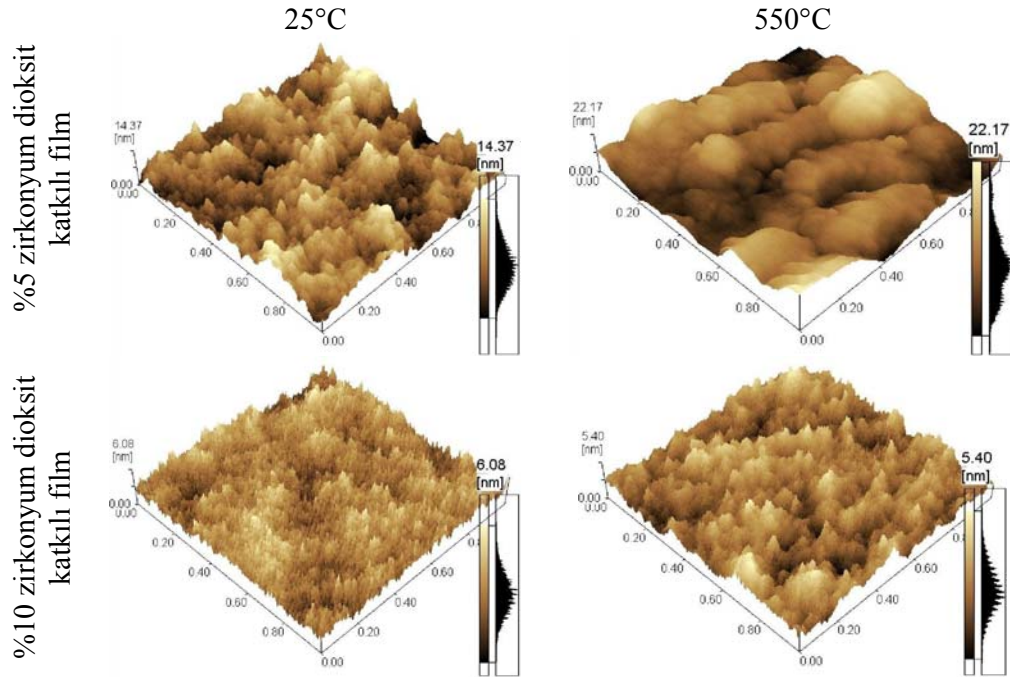
Şekil 5.16 Zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin CV eğrileri

Şekil 5.17’de, %5 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin akım - zaman eğrileri görülmektedir. Şekilde, ısıtıl işlem uygulanmayan ve 550°’de ısıtıl işlem

uygulanan filmler karşılaştırılmıştır. Akım - zaman eğrileri, elektrokromik cihazın uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini gösterirler. Şekilden görüldüğü gibi filme ısıtıl işlem uygulamak filmde geçen akımı azaltmaktadır. Bunun nedeni, ısıtıl işlem nedeniyle filmin yapısındaki boşluk miktarının azalması ve iyon difüzyonunun azalmasıdır. Bu da daha az renklenmeye sebep olmaktadır.



Şekil 5.17 %5 zirkonyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin akım - zaman eğrileri



Şekil 5.18 Farklı sıcaklık ve zirkonyum dioksit katkı oranlarındaki filmlerin yüzey fotoğrafları

Isıl işlemin ve zirkonyum dioksit katkısının film yüzeyini nasıl etkilediğini görmek amacıyla film yüzeylerinin AFM fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 5.18’de, %5 ve %10 zirkonyum dioksit katkılanarak hazırlandıktan sonra ısıtma işlemi uygulanmayan (25°C) ve ısıtma işlemi uygulanan (550°C) niobyum pentoksit filmlerin yüzey fotoğrafları verilmiştir. Yüzey fotoğraflarından, ısıtma işlemi uygulanmayan filmlerin daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Isıtma işlemi uygulanan filmlerde, bölgelerin bir araya gelerek daha büyük yapılar oluşturduğu açıkça görülmektedir.

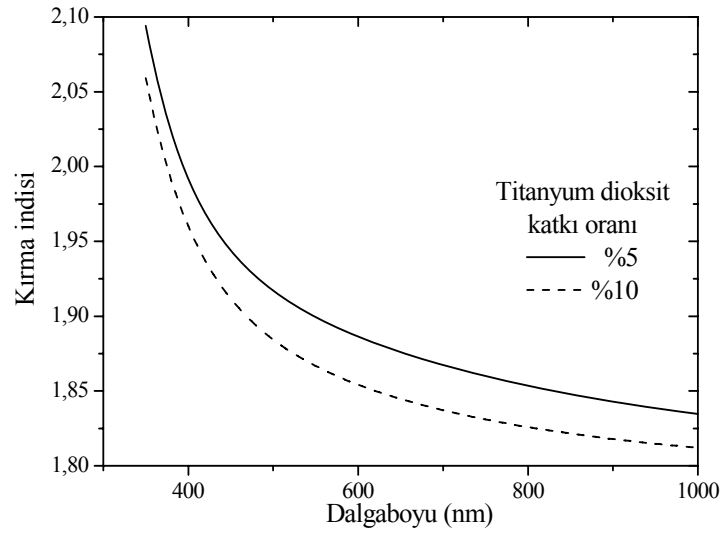
5.2.4. Titanyum Dioksit Katkılı Niobyum Pentoksit Filmler

Son zamanlarda yoğun olarak çalışılan bir malzeme olmasının yanı sıra, iyi derecede elektrokromik özelliklere de sahip olduğu için katkı malzemesi olarak titanyum dioksit (TiO_2) seçilmiştir.

Titanyum dioksit solü elde etmek için, 15 ml etil alkole 0,075 ml asetik asit ve 1,2 ml titanyum (IV) bütoksit ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) eklenir, 30 dakika karıştırılır. Ardından 10 ml daha etil alkol eklenir ve 1 saat daha karıştırılarak titanyum dioksit solü elde edilir. Bu sol, normal laboratuvar şartlarında 2 haftadan daha uzun süre bozulmadan kalabilmektedirler. Niobyum pentoksit ve titanyum dioksit solleri elde edildikten sonra, niobyum pentoksit solüne hacimce %5, %10, %15 ve %20 oranlarında titanyum dioksit solü karıştırılmış ve kaplamalar bu soller kullanılarak yapılmıştır.

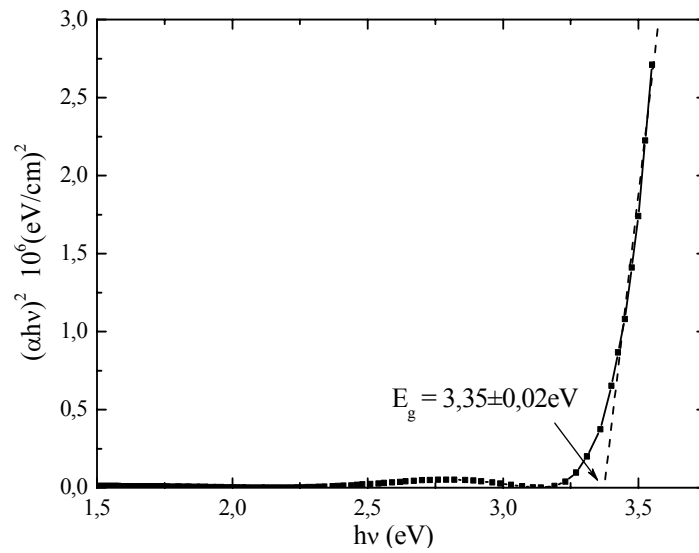
Farklı oranlarda titanyum dioksit karıştırılan niobyum pentoksit filmlerin kalınlıkları, 9 katlı film için 250 nm ile 280 nm arasında, 11 katlı film için 310 nm ile 345 nm arasında değişmektedir. Buradan, katman başına film kalınlığının yaklaşık 30 nm olduğu görülmektedir.

Sol-jel yöntemiyle kaplanan filmler gözenekli yapıya sahip olduğu için diğer yöntemlerle kaplanmış filmlere göre daha küçük kırma indisine sahip filmler kaplamak mümkündür. Niobyum pentoksitin 550 nm’deki kırma indisi 1,82’dir (Özer ve diğ., 1996a; Pehlivan ve diğ., 2003). Titanyum dioksitin 550 nm’deki kırma indisi 1,80 olarak ölçülmüştür. %5 ve %10 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin kırma indislerinin dalga boyu ile değişimi Şekil 5.19’da verilmiştir. Bu filmlerin 550 nm’deki kırma indisi, %5 titanyum dioksit katkılı film için 1,90 ve %10 titanyum dioksit katkılı film için 1,87 olarak ölçülmüştür.

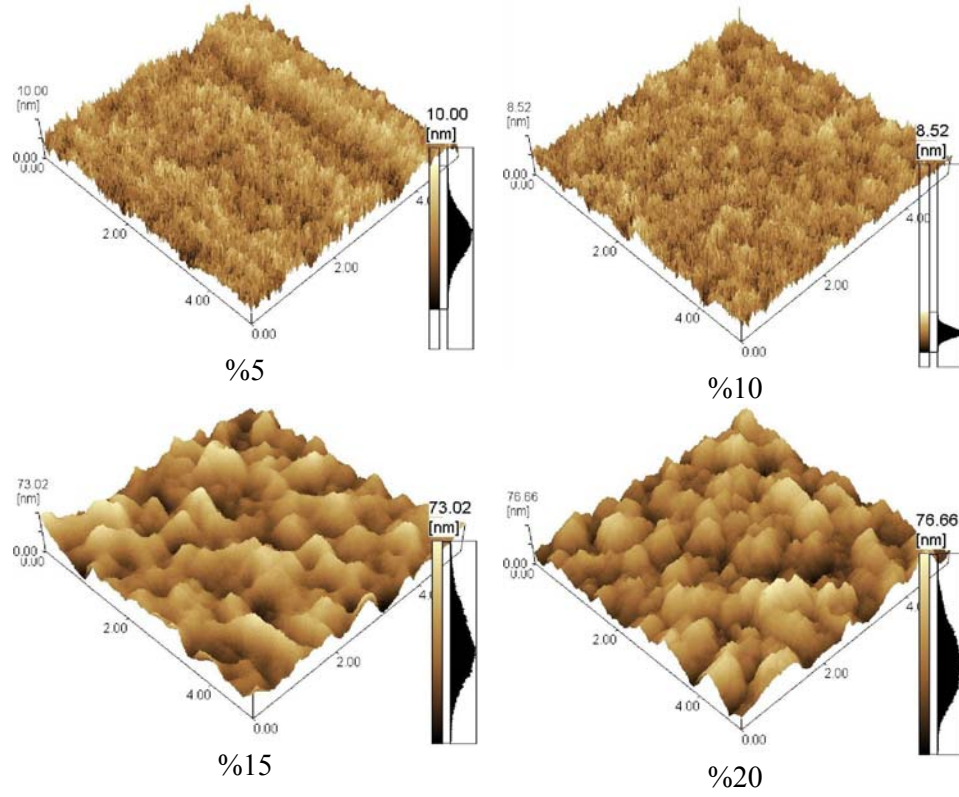


Şekil 5.19 %5 ve %10 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmlerin kırma indislerinin dalgaboyu ile değişimi

Kaplanan filmlerin yasak bant enerjisini hesaplamak için Tauc Yasası kullanılmıştır (Wood ve Tauc, 1972). Şekil 5.20’de, %10 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit film için $(\alpha h\nu)^2$ ifadesinin $h\nu$ ’ye göre değişim eğrisi verilmiştir. Bu eğriden yararlanarak filmin yasak bant enerjisi $3,35 \pm 0,02$ eV olarak bulunmuştur. Titanyum dioksitin diğer katkı oranları için de benzer eğriler çizilmiş ve filmlerin yasak bant enerjilerinin $3,35 \pm 0,02$ eV aralığında olduğu görülmüştür. Saf titanyum dioksitin yasak bant enerjisi 3,18 eV (Kumar ve diğ, 2000) ve saf niobyum pentoksitin yasak bant enerjisi 3,40 eV (Sreemany ve Sen, 2004) olarak verilmektedir.

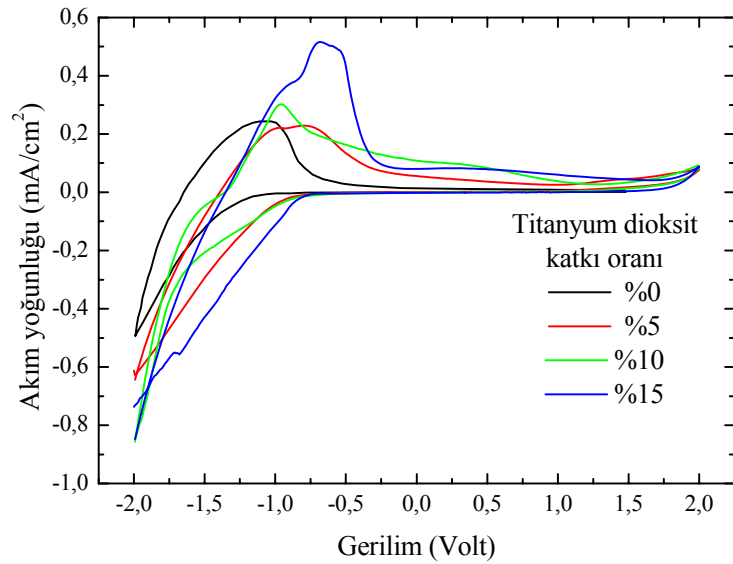


Şekil 5.20 %10 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit filmin yasak bant enerjisi



Şekil 5.21 %5, %10, %15 ve %20 titanyum dioksit katkıli niobyum pentoksit filmlerin AFM fotoğrafları

Şekil 5.21; %5, %10, %15 ve %20 titanyum dioksit katkıli niobyum pentoksit filmlerin AFM fotoğraflarını göstermektedir. %5 ve %10 titanyum dioksit katkıli filmlerin, %15 ve %20 titanyum dioksit katkıli filmlere göre çok daha pürüzlü ve küçük tanecik yapısında olduğu görülmektedir.



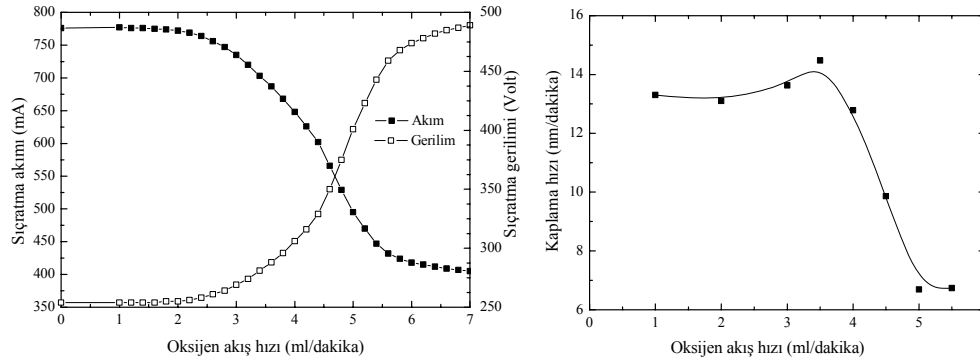
Şekil 5.22 %5, %10 ve %15 titanyum dioksit katkıli filmlerin CV eğrileri

%5, %10 ve %15 titanyum dioksit katkılı filmlerin CV eğrileri Şekil 5.22’de verilmiştir. Filmlerin yük yoğunlukları; katkısız, %5, %10 ve %15 titanyum dioksit katkılı niobyum pentoksit film için, sırasıyla, 5,5, 7,7, 8,8 ve 13,3 mC/cm² olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi, titanyum dioksit katkı oranının artması ile yük yoğunluğunda bir iyileşme olmuştur. Titanyum dioksit, elektrokromik bir malzemedir. Filmlerin renklendirilmeleri sırasında filme gerilim uygulayınca sadece niobyum pentoksit değil titanyum dioksit de renklenmiş ve böylece bu filmlerin yük yoğunluklarında artış gözlenmiştir.

5.3. Sıçratma Yöntemi ile Kaplanan Filmler

5.3.1. Film Kaplama Parametrelerinin Belirlenmesi

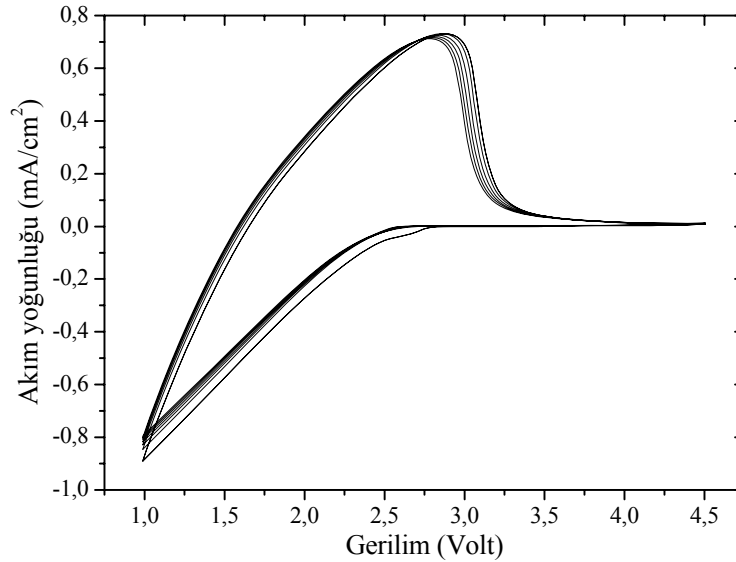
Sıçratma yöntemi ile yapılan kaplamalarda kullanılan parametreler, Bölüm 3.1’de verilmiştir. Bu kaplamalara, oksijen akış hızını belirlemek için yapılan çalışmalar ile başlanmıştır. Bunun için, farklı oksijen akış hızları kullanılarak kaplama cihazının içerisinde plazma yaratılmıştır, ama kaplama yapılmamıştır. Mavi-turkuaz renk karışımı bir plazma gözlenmiştir. Oksijen akış hızı arttırılınca, hedef malzemeden geçen akım gitgide düşmüştür. Bu akım sabit bir değere ulaştıktan sonra kaydedilmiştir.



Şekil 5.23 Sıçratma akımının ve kaplama hızının oksijen akış hızına göre değişimi

Sıçratma akımının oksijen akış hızı ile değişimi, Şekil 5.23’te verilmiştir. Şekilden, 1 ml/dakika gibi düşük oksijen akış hızlarında yapılan kaplamaların az oranda oksijen ve çok oranda niobyum içerdiği için “metalik” olarak nitelendirilebileceği görülmektedir. Daha sonraki ölçümler de bunu doğrulayacak yönde bilgiler vermiştir. Oksijen akış hızı yüksek ise, örneğin 5,5 ml/dakika ve daha sonrasında, hedef malzemenin üzerinden geçen akımda çok fazla değişiklik gözlenmemiştir. Bu,

ortamda fazla miktarda oksijen var olduğunu ve hedef malzemenin oksitlendiğini göstermektedir. Şekilde, oksijen akış hızı arttıkça, ortamda daha fazla oksijen olması nedeniyle hedef malzeme üzerinden geçen akımın düştüğü görülmektedir. Özellikle 3 ml/dakika oksijen akış hızından sonra hızlı bir düşüş gözlenmektedir. Akımın düşmesi, hedef malzemeden daha az atom kopartıldığı yani daha düşük bir kaplama hızı olduğu anlamına gelmektedir. Bunu test etmek için, 200 nm kalınlıkta film kaplamak için geçen süre ölçülerek kaplama hızı bulunmuştur. Kaplama hızının oksijen akış hızına göre değişimi, Şekil 5.23'te verilmiştir. Tıpkı sıçratma akımının oksijen akış hızı ile değişimi grafiğinde olduğu gibi, 3 ml/dakika oksijen akış hızından sonra kaplama hızında da bir düşüş gözlenmiştir. Oksijen akış hızının 6 ml/dakika'dan büyük olduğu değerlerde, uzun süren kaplamalara rağmen kaplama kalınlığı aşırı derecede düşük çıkmıştır. Ayrıca, kaplama haznesine oksijen girişinin yapıldığı bölge etrafında pembe renkli bir plazma daha görülmüş ve bu plazma, niobyum plazmasını etkileyerek kaplamaların kirli olmasına neden olmuştur. Bunun nedeni, oksijen akış hızının fazla olmasıdır (Niklasson, 2005). Daha sonraki kaplamalarda da bu olay gözlenmiştir. Bu yüzden, oksijen akış hızının 6 ml/dakika ve daha hızlı olduğu kaplamalar yapılamamıştır.



Şekil 5.24 3,5mL/dakika oksijen akış hızında kaplanan filmin CV eğrileri

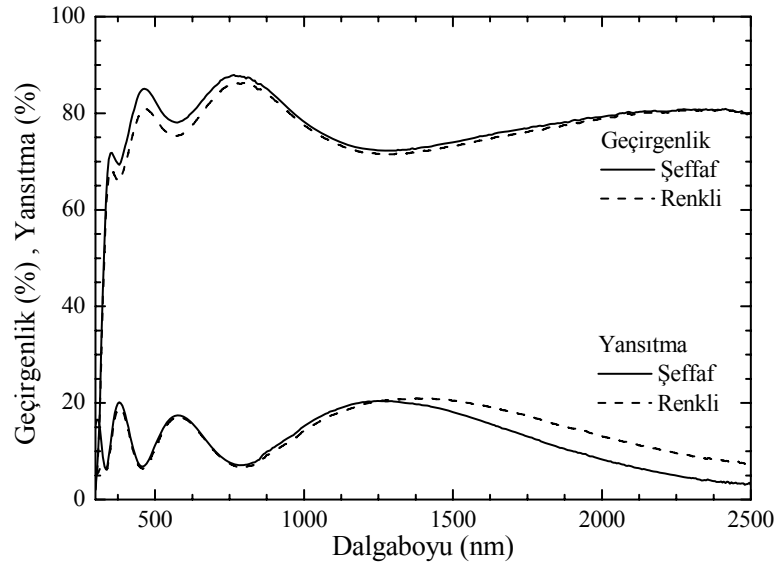
Oksijen akış hızı 3,5 ml/dakika iken kaplanan filmin CV eğrileri Şekil 5.24'te verilmiştir. Filmlerin sağlamlığını ölçmek amacıyla aynı eğriler uzun süre boyunca çizdirilmiş ve şekillerinin değişmediği gözlenmiştir.

Bu filmlerin CV ölçümleri yapılırken, film renkli hale geldikten sonra deney durdurulmuştur. Film renkli halde iken geçirgenliği ölçülmüş, sonra deneye düzeneğine bağlanarak deneye devam edilmiştir. Deney sırasında film şeffaf hale getirildikten sonra tekrar geçirgenlik ölçülmüştür. Böylece renklenme etkinliğini hesaplamak mümkün olmuştur.

Tablo 5.1 Sıçratarak kaplanan elektrokromik niobyum pentoksit filmlerin yük yoğunluğu, geçirgenliği ve renklenme etkinliğinin oksijen akış hızı ile değişimi

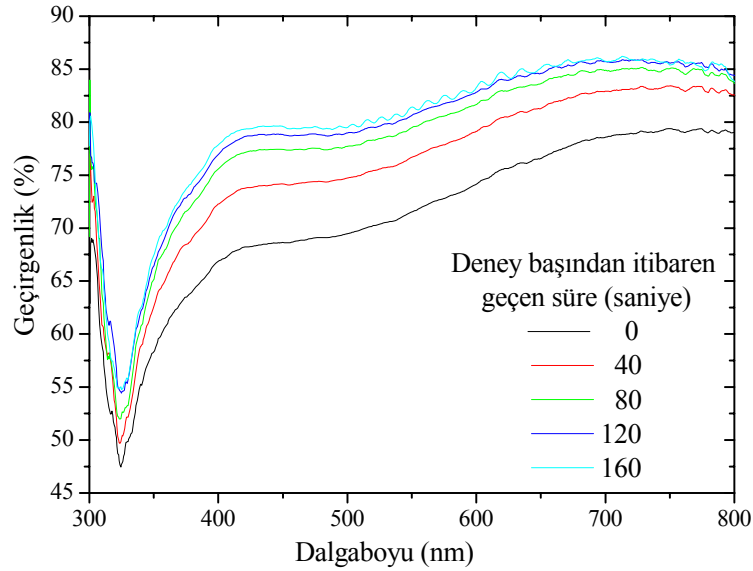
Oksijen akış hızı (ml/dk)	1	2	3	3,5	4	4,5	5	5,5
Yük yoğunluğu (mC/cm ²)	8,19	13,91	14,69	15,10	15,07	15,41	13,84	13,21
T _{şeffaf} (550 nm)	0,73	0,79	0,83	0,84	0,82	0,83	0,82	0,84
T _{renkli} (550 nm)	0,70	0,76	0,83	0,84	0,81	0,83	0,81	0,84
Renklenme etkinliği (cm ² /C)	1,69	1,19	0,17	0,13	0,16	0,24	0,25	0,17

Tablo 5.1’de, sıçratarak kaplanan elektrokromik niobyum pentoksit filmlerin CV ve geçirgenlik ölçümlerinden elde edilen yük miktarları, renkli ve şeffaf haldeki geçirgenlik değerleri (550 nm dalgaboyunda) ve renklenme etkinliği değerlerinin oksijen akış hızına göre değişimi verilmiştir. İlk olarak göze çarpan özellik, filmlerin renkli ve şeffaf haldeki geçirgenliklerinin birbirine çok yakın olmasıdır. Bu, gözle bile görülebilecek kadar belirgin olmuştur. Bir filmin elektrokromik ölçüm cihazından çıkartılıp geçirgenlik ölçüm cihazına bağlanması ve geçirgenliğinin ölçümü arasında geçen süre, yaklaşık 10 dakika kadardır. Bu sürede film, rengini tamamen kaybetmektedir. Renklenen filmin havaya maruz kalmasından dolayı rengini kaybettiği düşünülmüştür (Niklasson, 2005). Bu düşüncenin doğruluğu, daha sonra yapılan deneyler ile ispatlanmıştır. Filmlerin renkli ve şeffaf halleri arasındaki geçirgenlik farkı çok az olduğu için, filmlerin çok çok iyi renklendiği çıplak gözle görülebilir olsa bile, (4.27) ile verilen renklenme etkinliği ifadesinin payı çok küçük olduğu için renklenme etkinliği değerleri çok küçük çıkmıştır. Filmlerin geçirgenlik değerlerinin birbirine çok yakın olduğu, geçirgenlik ve yansıtma eğrilerinden de kolayca görülmektedir. 2 ml/dakika oksijen akış hızında kaplanan filmin geçirgenlik ve yansıtma eğrileri Şekil 5.25’te verilmiştir.



Şekil 5.25 2 ml/dakika oksijen akış hızında kaplanan filmin geçirgenlik ve yansıtma eğrileri

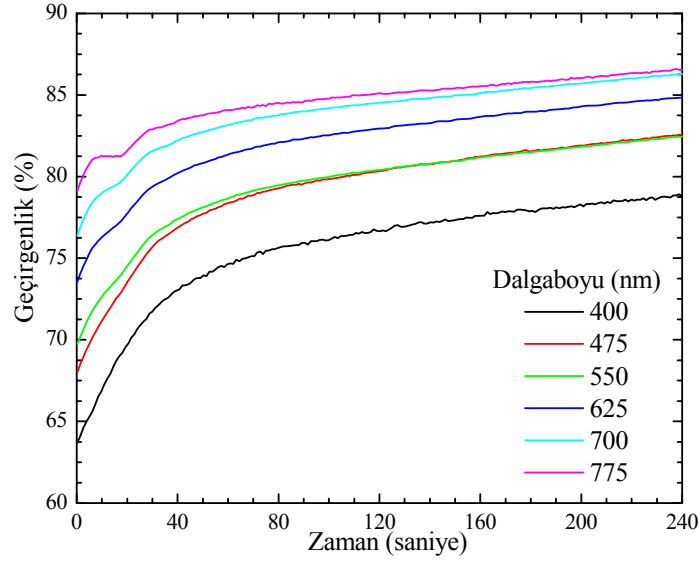
Deneylerde çıplak gözle bile farkedilen şeffaflaşmayı grafik üzerinde de görmek için, film Argon ortamında (“glove box” içerisinde) renklendirildikten sonra havaya temas ettirilmiştir (yani “glove box” içerisinden çıkartılmıştır). Ardından, belirli zaman aralıklarında geçirgenliği ölçülmüştür. Elde edilen eğriler Şekil 5.26’da verilmiştir.



Şekil 5.26 Havada tutulan renklenmiş filmin geçirgenliğinin zamanla değişmesi

Görüldüğü gibi, ölçüm başladıktan sonra geçirgenlik değerleri sürekli olarak yükselmekte yani film şeffaflaşmaktadır. Başlangıçta 550 nm’de 0,71 olan geçirgenlik, filmin havaya maruz kalması sonucu 40. saniyede 0,76, 80. saniyede 0,79 ve 120. saniyede 0,81 olmuştur. Zamanla filmin geçirgenliği daha yavaş bir

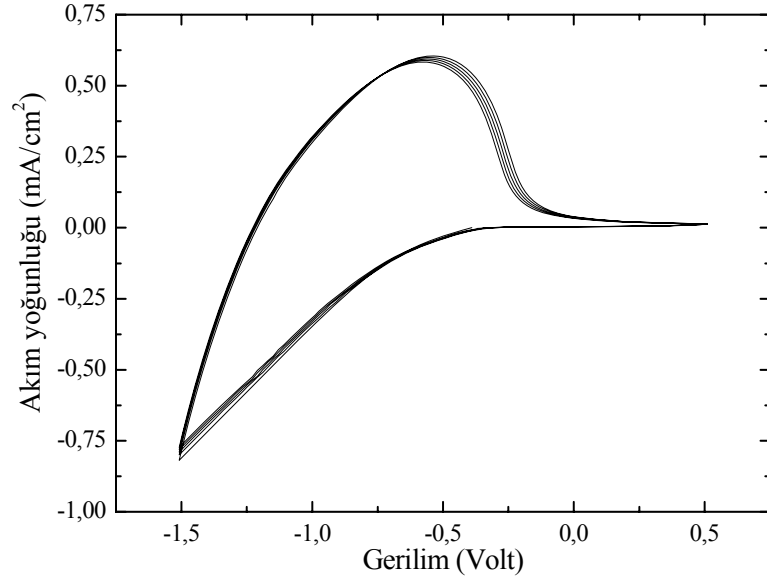
şekilde artmaya devam etmiştir. Bu da, renkli halde olan filmin havaya temas ettiği için kendiliğinden şeffaf hale geldiğini ispatlamıştır. Filmin bu özelliği ispatlansa da, filmin geçirgenliğinin ne kadar süre sonra eski haline geleceğini görmek için bir ölçüm daha yapılmıştır. Bu ölçümde de, renklenmiş olan film havaya maruz kaldığında, filmin geçirgenliğinde bir kaç dakika içerisinde önemli derecede artış olduğu gözlenmiştir. Filmin farklı dalgalıboylarındaki geçirgenliğinin zamana göre değişimi, Şekil 5.27’de verilmiştir.



Şekil 5.27 Havada tutulan filmin farklı dalgalıboylarındaki geçirgenliğinin zamanla değişimi

Filmin havaya temas ederek şeffaflaşması neticesinde, renklenme etkinliği çok küçük çıkmıştır. Bunu engellemek için, filmin renklendiği anda geçirgenliğini ölçmek, yani ölçümü “yerinde” (in-situ) yapmak zorunlu olmuştur. Ölçümlerde referans ve yardımcı elektrot olarak lityum metali kullanılmıştır. Lityum metali, açık havaya temas ettiğinde yanar. Bu yüzden daha sonraki ölçümlerde referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin elektrot kullanmak zorunlu olmuştur. Elektrolit olarak 1M propiyonik asit kullanılmıştır. Propiyonik asitin içerisinde Hidrojen iyonu vardır. Hidrojen, havada zaten var olan bir gaz olduğu için elektrokromik cihazın havaya temas etmesinden kaynaklanan olumsuz etkiler ortadan kaldırılmıştır. Elektrotları değiştirdikten sonra çalışılacak gerilim aralığı, daha önce yapılan ölçümlerle paralellik sağlayabilmek için, uygun dönüşümler yapılarak seçilmiştir. Yeni ölçümlerde kullanılmak üzere, kalınlıkları 200 nm olan yeni filmler kaplanmıştır.

Çalışılan gerilim aralığı, kullanılan elektrotlar ve elektrolit değiştirildikten sonra yapılan CV ölçümlerinden, Şekil 5.28’de verilen eğriler elde edilmiştir. Bu eğrilerden de görüldüğü gibi, yeni durumda da CV eğrileri olumlu sonuçlar vermiştir. Üstelik Ag/AgCl referans elektrot ve propiyonik asit elektrolit kullanıldığı için Azot ortamında çalışma zorunluluğu ortadan kalkmıştır.



Şekil 5.28 Ag/AgCl referans elektrot, platin yardımcı elektrot ve propiyonik asit elektrolit kullanıldığında elde edilen CV eğrisi

Ag/AgCl referans elektrot, platin yardımcı elektrot ve propiyonik asit elektrolit kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen yük yoğunluğu, geçirgenlik ve renklenme etkinliği değerlerinin oksijen akış hızı ile değişimi Tablo 5.2’de verilmiştir.

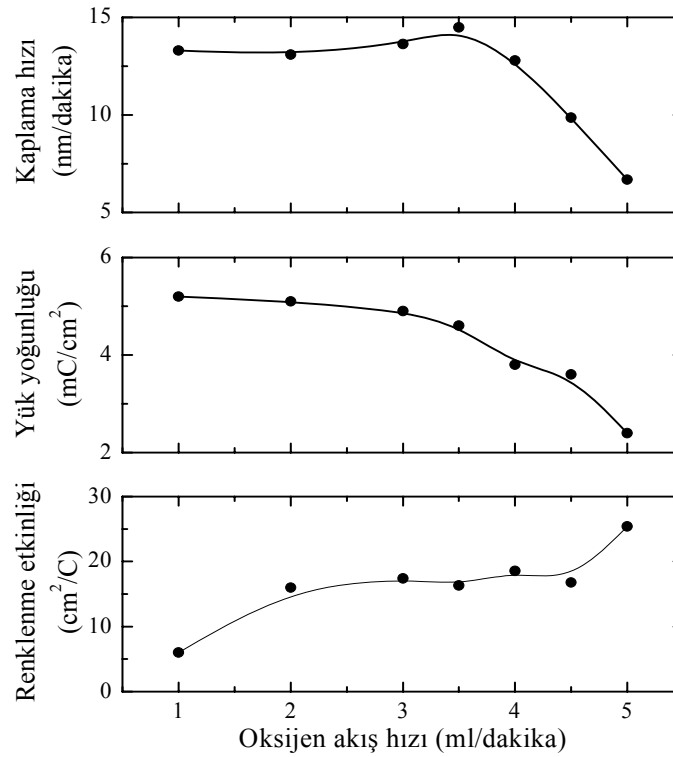
Tablo 5.2 Ag/AgCl referans elektrot, platin yardımcı elektrot ve propiyonik asit elektrolit kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen yük yoğunluğu, geçirgenlik ve renklenme etkinliği değerlerinin oksijen akış hızı ile değişimi

Oksijen akış hızı (ml/dakika)	1	2	3	3,5	4	4,5	5	5,5
Yük yoğunluğu (mC/cm ²)	5,18	5,08	4,87	4,62	3,76	3,63	2,38	3,11
T _{şeffaf} (550 nm)	0,58	0,60	0,56	0,65	0,63	0,65	0,63	0,62
T _{renkli} (550 nm)	0,54	0,50	0,46	0,55	0,53	0,56	0,55	0,55
Renklenme etkinliği (cm ² /C)	5,99	15,98	17,42	16,31	18,58	16,79	25,38	17,91

Filmlerin şeffaf ve renkli durumları arasındaki geçirgenlik farkının, Tablo 5.1’de verilen değerlere göre çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da, filmlerde kontrast elde edildiğini göstermektedir. Filme giren yük miktarında da, elektrolit olarak

LiClO_4 kullanılan duruma göre düşüş gözlenmiştir. Elektrolit olarak LiClO_4 kullanılan duruma göre daha az miktarda yük ile daha çok geçirgenlik farkı sağlanabilmiştir. Yani, renklenme etkinliği ifadesinin payı büyümüş, paydası küçülmüştür. Böylece renklenme etkinliği değerleri daha büyük bulunmuştur. Ayrıca, propiyonik asit kullanarak, filme lityum değil hidrojen iyonu sokulmuştur. Bu da, kaynaklarda fazlaca çalışılmayan bir konu olması nedeniyle orijinal bir çalışma konusu olmuştur.

Filmlere hidrojen iyonu sokularak yapılan ölçümlerde, kaplanan filmlere ait çeşitli parametrelerin oksijen akış hızı ile değişimi Şekil 5.29’da verilmiştir.

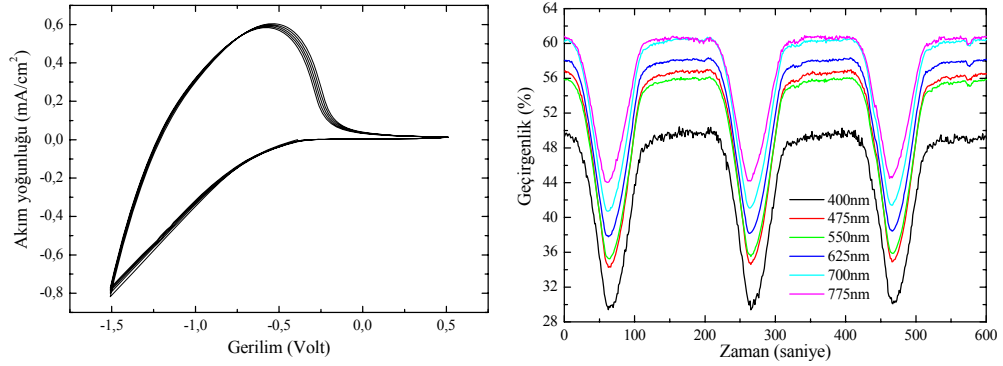


Şekil 5.29 Kaplanan filmlere ait parametrelerin oksijen akış hızına göre değişimi

Şekilden görüldüğü gibi, oksijen akış hızı 3,5 ml/dakika'dan fazla olduğunda kaplama hızında düşme gözlenmiştir. Bunun neticesinde filmler, daha az oksijen içeren filmlere göre daha uzun sürede kaplanmışlardır. Oksijen akış hızının artması ile filme giren yük miktarında bir azalma gözlenmiştir. Bu azalma, yine, 3-3,5 ml/dakika oksijen akış hızı değerinden sonra gözlenmiştir. Daha az oranda oksijen (yani daha fazla oranda niobyum) içeren filmlerin tam olarak metal oksit değil, metale daha yakın olması bunun nedeni olabilir. Diğer taraftan, artan oksijen miktarı neticesinde renklenme etkinliğinde de artış gözlenmiştir. Kaynaklarda, niobyum

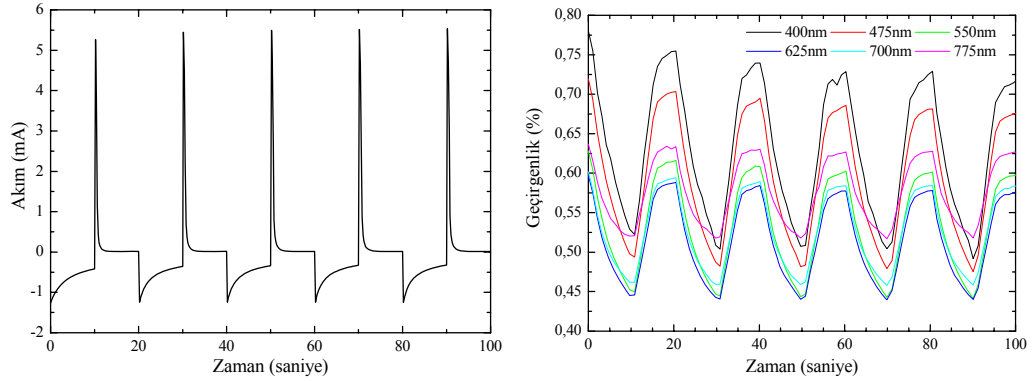
pentoksit için verilen en yüksek renklenme etkinliği değeri yaklaşık $30 \text{ cm}^2/\text{C}$ 'dur. Bu değer, elektrolit olarak 1M LiClO_4 kullanıldığı durum için verilmiştir. Bu çalışmada, hidrojen içeren elektrolit kullanarak da bu değere yakın değerler bulunmuştur. Yapılan kaynak taramasının neticesinde, hidrojen içeren elektrolitin kullanıldığı başka bir çalışmaya rastlanılmamış olması çalışmanın orijinalliğini göstermektedir.

1 ml/dakika oksijen akış hızında kaplanan filmin CV ölçüm sonuçları ve CV ölçümü ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümünün sonuçları Şekil 5.30'da verilmiştir.



Şekil 5.30 Eş zamanlı olarak yapılan CV ve geçirgenlik - zaman ölçümleri

Şekil 5.31, aynı filmin akım - zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.

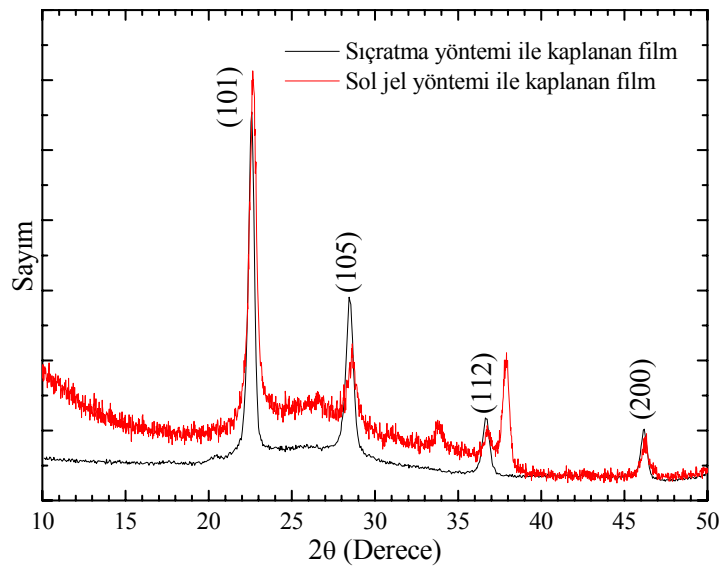


Şekil 5.31 Eş zamanlı olarak yapılan akım - zaman ve geçirgenlik - zaman ölçümleri

Şekilde, farklı dalgalı boylarındaki geçirgenlikler belirtilmiştir. Akım - zaman eğrileri, filmin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi açısından önemlidir. Böylece filmin renkli halden şeffaf hale veya şeffaf halden renkli hale ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılır. Görüldüğü gibi gerilim yön

değiştirdiğinde, filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi bir kaç saniye mertebesinde. Filmin şeffaflaşması yaklaşık 2 saniye, filmin renklenmesi ise yaklaşık 5 saniye kadar zamanda gerçekleşmektedir.

Sıçratarak kaplanan filmlerin yapısal analizini yapmak için filmlerin XRD ölçümleri yapılmıştır. Ancak; XRD ölçümlerinde niobyum pentoksit'e ait herhangi bir karakteristik tepe noktasına rastlanmamıştır. Bu da filmin kristal yapıda olmadığını göstermektedir. Yapılan kaplamanın kristal yapısını görmek için filmler 550°C'de 4 saat boyunca ısıtılmış ve tekrar XRD ölçümü yapılmıştır. Ancak yine kristal yapıya ait herhangi bir tepe noktası görülemedi. Sol-jel ile yapılan kaplamalara da aynı ısıtma işlemi uygulandığında kristalleşme görülmekteydi. Sıçratma yöntemi ile yapılan kaplamalar, sol-jel yöntemi ile yapılan kaplamalara göre çok daha sert bir yapıya sahiptirler. Bu yüzden, sıçratma yöntemi ile yapılan kaplamalara daha yüksek sıcaklıkta veya daha uzun süre ısıtma işlemi uygulamak gerekmektedir. Daha yüksek derecede ısıtma işlemi uygulamak, kaplama yapılan cama zarar verebileceği için daha uzun süre ısıtma uygulamanın doğru olacağına karar verilmiştir. Ayrıca, iletken camdan gelebilecek olan tepe noktalarından kurtulmak için Corning 7059 model cam üzerine film kaplanmıştır. Bu filme 550°C'de 10 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemin neticesinde, Şekil 5.32'de verilen XRD eğrisi elde edilmiştir. Görüldüğü gibi sol-jel yöntemi ve sıçratma yöntemi ile kaplanan numunelere ait XRD eğrileri birebir uyum içerisindedir. Yapılan XRD analizleri, filmin tetragonal yapıda olduğunu göstermiştir ($a = b = 3,607 \text{ \AA}$, $c = 3,925 \text{ \AA}$).

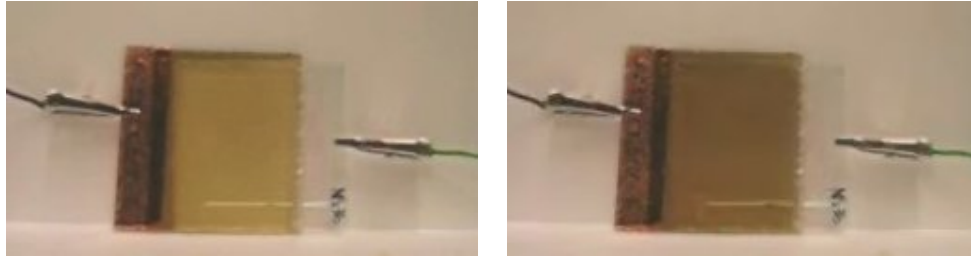


Şekil 5.32 Sol-jel ve sıçratma yöntemleri ile kaplanan filmlere ait XRD eğrileri

Scherrer Denklemi kullanılarak yapılan parçacık analizi neticesinde bu filmin tane büyüklüğü yaklaşık 20 nm olarak bulunmuştur.

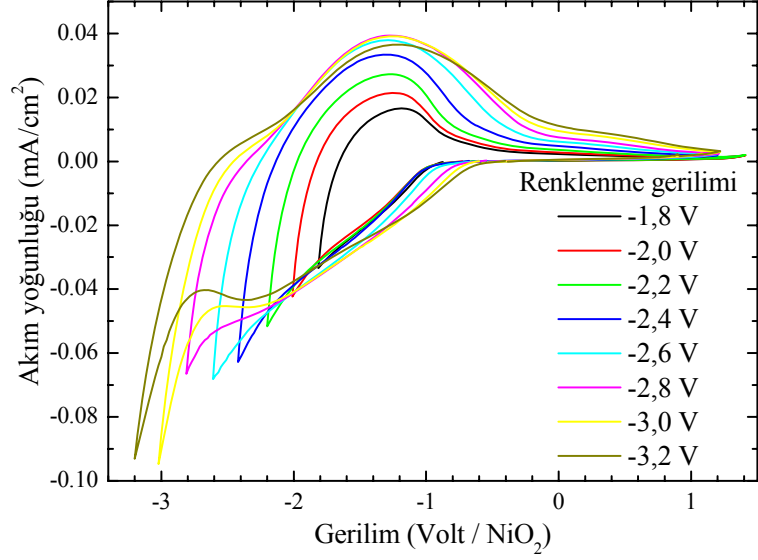
5.3.2. Elektrokromik Cihaz Yapımı

İstenilen özelliklere sahip filmlerin hangi parametreler kullanılarak kaplanabilece i   renildikten sonra, bu filmlerden elektrokromik cihaz yapılmıştır. Cihazın elektrokromik tabakası olarak, sıçratarak kaplama yöntemi ile kaplanan 200 nm kalınlıktaki niobyum oksit tabakası kullanılmıştır. Katodik  zellik gösteren bu tabaka ile eş zamanlı çalıőacak olan anodik tabaka olarak nikel oksit tabakası kullanılmıştır. Bu iki tabaka, lityum içeren bir iyon iletken tabaka yardımı ile birbirine yapıőtırılmıő ve katı elektrokromik cihaz elde edilmiştir. Bu cihazın şeffaf ve renkli durumundaki görüntüsü şekil 5.33'te verilmiştir.



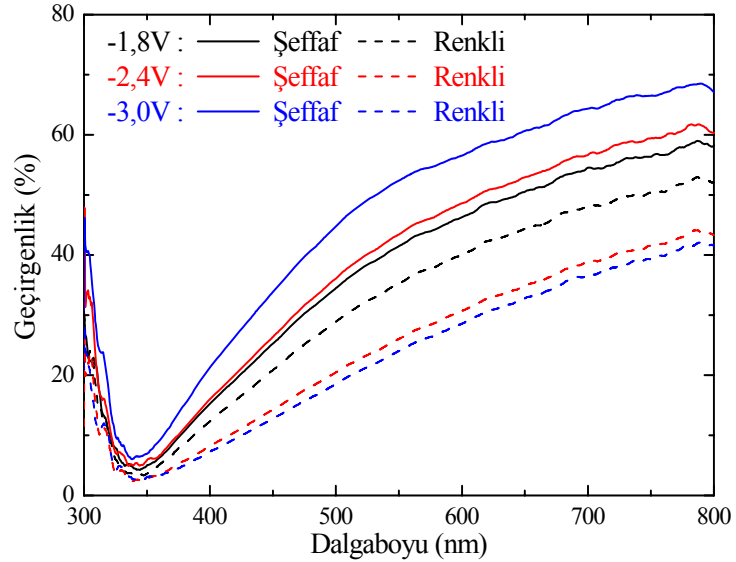
şekil 5.33 üretilen elektrokromik cihazın şeffaf ve renkli durumundaki görüntüsü

Daha önce katodik niobyum pentoksit ve anodik nikel oksit katmanlarından oluşan bir elektrokromik cihaz yapılmadığı için, bu cihazın hangi gerilim değerleri arasında çalıőması gerektiği bilinmemektedir. Cihazın alıőma aralığını tespit etmek için önce cihaza -1,6 V ile +1,4 V arasında 10 mV/sn hızla değişen gerilim uygulanmıştır. Ardından, cihazı daha koyu bir hale getirmek ve kontrastını arttırmak için renklenme gerilimi daha negatif değerlere kadar indirilmiőtir. Bu amaçla, -1,6 V'tan -3,2 V'a kadar 0,2 V'luk artımlarla renklenme gerilimleri uygulanmıştır. Bu sırada őeffaőlaőma gerilimi +1,4 V'ta sabit tutulmuőtur. Böylece cihazın hangi gerilim aralığında daha iyi renklenece i test edilmiştir. Bu çalışmanın sonucu şekil 5.34'te verilmiştir. Görüldüğü gibi, renklenme gerilimi -2,4 V'tan daha büyük olduğunda eğrinin şekli bozulmaktadır. Bunun nedeni ise, yüksek derecede negatif gerilim kullanımının filmde kullanılan elektroliti bozması ve elektrokromik cihazın içerisinde gözle görülebilecek büyüklükte kabarcık oluşumuna neden olmasıdır (Azens, 2005; Gustavsson, 2005).



Şekil 5.34 Elektrokromik cihazın farklı renklenme gerilimlerine verdiği cevap

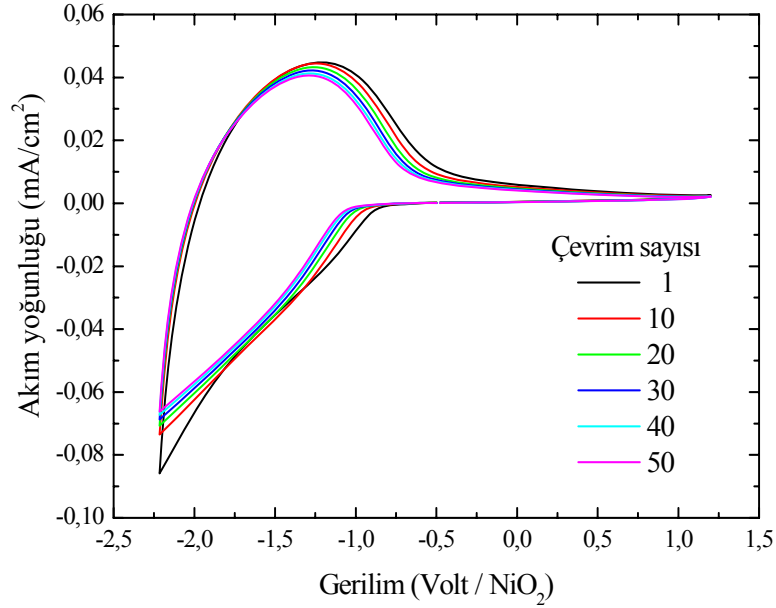
Renklenme geriliminin değişiminin geçirgenliği nasıl etkilediğini görmek için, Şekil 5.34'te verilen CV ölçümü ile eşzamanlı (in-situ) olarak geçirgenlik ölçümü de yapılmıştır. Şekil 5.35'te görüldüğü gibi, daha negatif renklenme gerilimi uygulandığında cihazın renkli ve şeffaf durumu arasındaki geçirgenlik farkı (yani kontrast) artmaktadır. Ancak, -2,4 V'tan daha negatif gerilim uygulamak, cihazın içerisinde kabarcık oluşmasına neden olduğu için cihazı bozmaktadır.



Şekil 5.35 Cihazın renkli ve şeffaf durumdaki geçirgenliğinin renklenme gerilimi ile değişimi

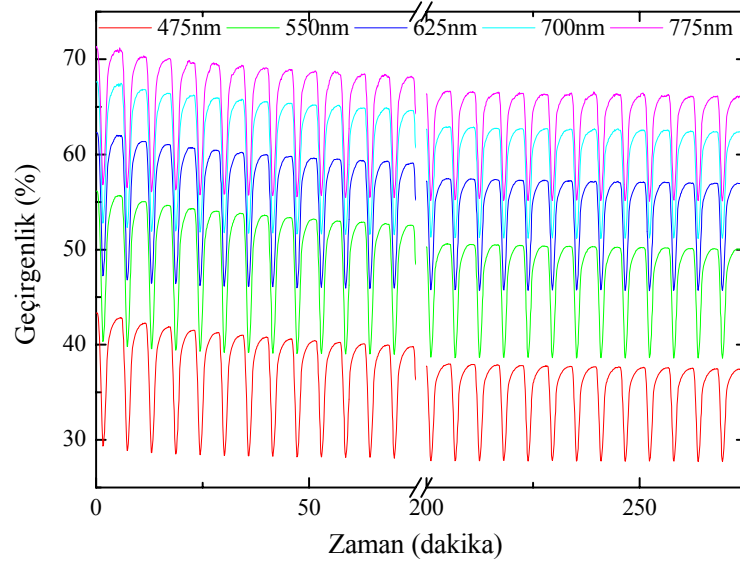
Üretilen elektrokromik cihazın dayanıklılığını ölçmek amacıyla cihaza ardışık çevrimler uygulanmış ve her çevrimde aynı eğriyi çizip çizmediği incelenmiştir.

Şekil 5.36’da görüldüğü gibi ilk bir kaç çevrimden sonra cihaz, birbirine oldukça yakın eğriler çizmiştir. Bu cihaz, niobyum pentoksit ve nikel oksitten üretilen ilk cihazdır. Dayanıklılık testleri cihaz hakkında ümit verici sonuçlar göstermiştir.



Şekil 5.36 Elektrokromik cihazın dayanıklılık testleri

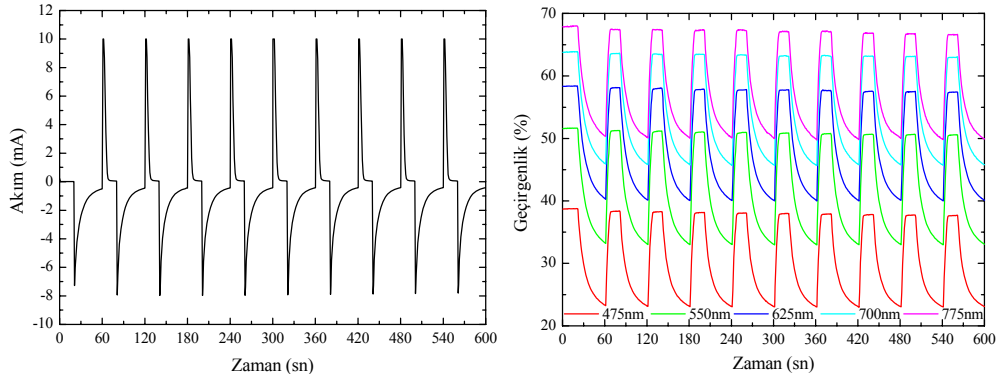
Şekil 5.37’de, dayanıklılık testleri ile aynı zamanda (in-situ) yapılan geçirgenlik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 5.37 Dayanıklılık testleri sırasında elde edilen geçirgenlik - zaman eğrileri

Görüldüğü gibi, dayanıklılık testleri başlangıcında (ilk bir kaç dakikada) geçirgenliğin üst değeri 0,7 iken, deney sonuna doğru (200. dakika ve sonrası) 0,66’ya kadar düşmüş, ancak doyuma ulaşarak daha aşağıya düşmemiştir. 4 saatten

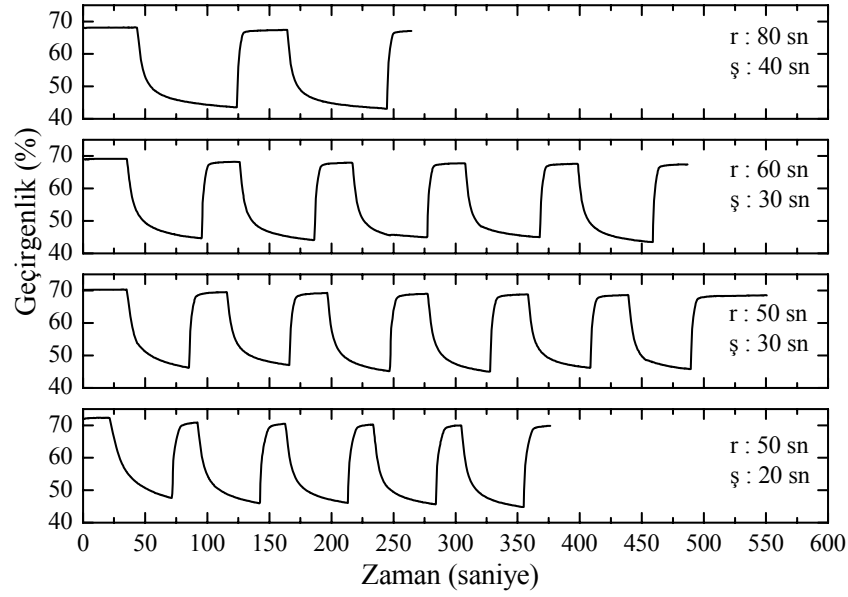
daha uzun süre durmaksızın devam eden bir dayanıklılık testinde geçirgenliğin bu kadar az değişmesi başarılı bir sonuçtur.



Şekil 5.38 Elektrokromik cihaza eş zamanlı olarak yapılan akım - zaman ve geçirgenlik - zaman ölçümleri

Şekil 5.38’de, elektrokromik cihaza eş zamanlı olarak yapılan akım - zaman ve geçirgenlik - zaman ölçümlerinin sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi cihazın akım - zaman eğrileri oldukça karardır. Diğer taraftan, geçirgenlik eğrilerinden görüldüğü gibi cihazın şeffaflaşma süresi oldukça kısadır. Cihazın en renkli durumunda 550 nm dalgaboyundaki geçirgenliği 0,33 iken, şeffaflaşma geriliminin uygulanması neticesinde geçirgenlik 2 saniye içerisinde 0,42 ve 6 saniye içerisinde 0,5 olmaktadır.

Elektrokromik cihaza farklı sürelerde şeffaflaşma ve renklenme gerilimleri uygulanarak geçirgenliği ölçülmüş, cihazın en verimli olarak çalışabileceği şeffaflaşma ve renklenme süresi bulunmaya çalışılmıştır. Elektrokromik cihazın farklı renklenme ve şeffaflaşma süreleri için 550 nm dalga boyundaki geçirgenlikleri Şekil 5.39’da verilmiştir. Şeffaflaşma için +1,4 V, renklenme için -2,0 V gerilim uygulanmıştır. Bu gerilimler farklı sürelerde uygulanarak hangi süre için daha iyi şeffaflaşma ve renklenme olduğu ölçülmüştür. Şekilde “r”, renklenme geriliminin uygulandığı süreyi, “ş” ise şeffaflaşma geriliminin uygulandığı süreyi göstermektedir. Tüm eğrilerde görülen ortak özellik, cihazın oldukça çabuk bir şekilde şeffaflaştığıdır. Eğrilerden, şeffaflaşma süresinin 20 saniyeden daha kısa tutulabileceği, renklenme süresinin ise en azından 60 saniye civarında tutulması gerektiği ve böylece renklenmenin tam olarak doyuma ulaşabileceği görülmektedir.



Şekil 5.39 Elektrokromik cihazın geçirgenliğinin, farklı sürelerde uygulanan şeffaflaşma ve renklenme gerilimleri ile değişimi

5.3.3. Fraktal Boyut Analizi

Elektrokromik deneylerde film yüzeyi oldukça önemli bir parametredir çünkü bir çok elektrokimyasal reaksiyon filmin yüzeyinde meydana gelir. İnce filmin bir çok özelliği filmin yüzey şekline bağlıdır. Bu yüzden filmin yüzeyinin pürüzlü veya pürüzsüz olması, düz olup olmaması çok önemlidir. Fraktal boyut analizi, yüzeyin şekli ile ilgili önemli bilgiler verir. Fraktal boyutu hesaplamak için birçok fiziksel (Martin ve Hurd, 1987; He ve diğ., 1992), kimyasal (Pfeifer ve diğ., 1989; Chiarello ve diğ., 1991) ve elektrokimyasal (Gomez ve diğ., 1991; Imre ve diğ., 1992) yöntem kullanılmıştır. Bunlardan en önemli iki tanesi CV ve AFM'dir çünkü her ikisi de doğrudan yüzeyin incelenmesine dayanır.

Randles – Sevcik Denklemi, 1948'de Randles ve Sevcik tarafından birbirinden bağımsız olarak bulunmuştur (Bagotsky, 1993). Bu denkleme göre, bir CV ölçümünde tepe akımı tarama hızının karekökü ile orantılıdır. Bu yüzden, tepe akımının tarama hızına göre logaritmik grafiği çizilirse, bu doğrunun eğiminin 0,5 olması beklenir.

Randles – Sevcik Denklemi, difüzyon limitli durumlarda yapılan CV deneylerine göre değiştirilirse, fraktal boyutlar için de geçerli olan gelişmiş bir Randles – Sevcik Denklemi elde edilir (Stromme ve diğ., 1995). Bu ifade,

$$I_p = \frac{\lambda_o^{2\alpha-1} (nF)^{\alpha+1} A(\pi D)^{1-\alpha} C \chi_{\max}(\alpha)}{\sin(\pi\alpha)(RT)^\alpha} \nu^\alpha \quad (5.1)$$

şeklinde verilir. Burada I_p , elektrokromik ölçümde elde edilen tepe akımı; λ_o , dış limite karşılık gelen uzunluk; α , fraktal parametresi; n , mol sayısı; F , Faraday sabiti; A , elektrotun alanı; D , difüzyon katsayısı; C , elektrolitin konsantrasyonu; χ , boyutsuz bir fonksiyon; R , molar gaz sabiti; T , sıcaklık ve ν , tarama hızıdır. Bu ifadeden de görüleceği gibi, tepe akımı I_p doğrudan fraktal parametresi α 'ya bağlıdır çünkü diğer tüm terimler sabittir. Böylece bu ifade $I_p \propto \nu^\alpha$ şeklinde basitleştirilebilir. Buradan da tepe akımı I_p 'nin tarama hızı ν 'ye göre logaritmik grafiği çizilerek grafiğin eğiminden fraktal parametresi α bulunabilir.

Bir fraktal yüzeye difüzyon söz konusu ise, fraktal parametresi α ve fraktal boyutu d_f arasındaki ilişki,

$$\alpha_1 = \frac{d_{f1} - 1}{2} \quad (5.2)$$

şeklinde verilir (Buradaki 1 alt indisi, 1. yöntem olan CV'yi göstermektedir). Fraktal parametresini hesapladıktan sonra (5.1) ifadesi, difüzyon katsayısını hesaplamak için de kullanılabilir çünkü bu ifadedeki tek bilinmeyen λ_o 'dır ve bunun AFM ölçümleri ile bulunması mümkündür (Aşağıda anlatılmıştır).

Yüzeyin fraktal boyutunu bulabilmek için kullanılan ikinci yöntem AFM'dir. Yüzey pürüzlülüğünün yüzeyin boyutuna göre ölçeklenmesi oldukça yoğun çalışılmış bir konudur (Barabasi ve Stanley, 1995). Bir fraktal yüzeyin pürüzlülüğü, α_2 gibi bir pürüzlülük üsteli içeren kuvvet yasaları ile belirlenebilir (Buradaki 2 indisi, ikinci yöntem olan AFM'yi belirtmektedir). Bu durumda fraktal boyut,

$$d_{f2} = 3 - \alpha_2 \quad (5.3)$$

ile verilmektedir ve bu ifade film kalınlığından bağımsızdır.

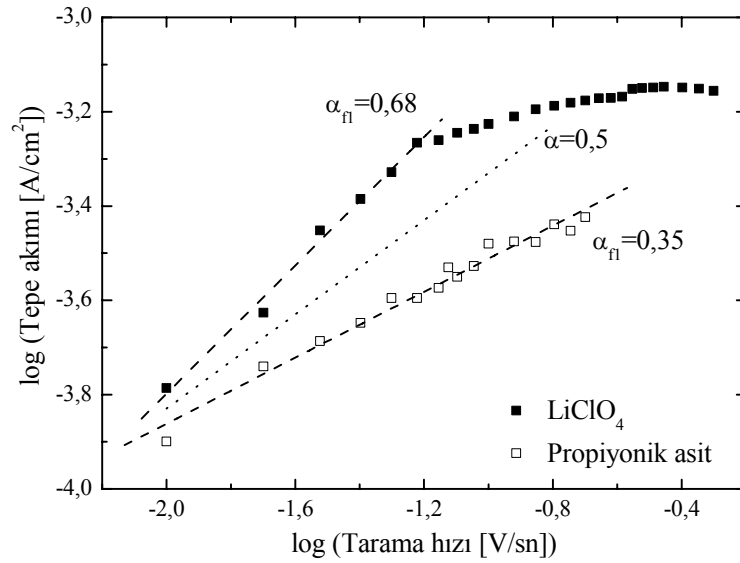
Bir filmin kök ortalama kare (root mean square, RMS) pürüzlülüğü, filmin AFM fotoğrafı üstünde seçilen noktalar arasındaki gücün integralinin karekökü olarak tanımlanır (Nanoscope Command Reference Manual, 1999) ve

$$RMS = \left(\int_{L_{\min}}^{L_{\max}} W(p, q) dp dq \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

ifadesi ile verilir. Burada $W(p,q)$, (p,q) koordinatındaki güçtür. Güç ise, pürüzlülüğün genliğinin karesidir. Buradaki p ve q'nun en büyük değerleri 512'dir çünkü AFM fotoğraflarının çözünürlüğü 512'dir. Analiz için farklı çözünürlükte AFM fotoğrafları çekilmiş, ancak 5 μm 'den daha büyük fotoğraflar analize dahil edilmemiştir. Çünkü bu fotoğraflar “kendine benzer” değildir ve fraktal özellik göstermemektedirler. Benzer şekilde, aşırı yüksek çözünürlüğe sahip AFM fotoğrafları da analizde kullanılmamıştır. Bunun nedeni, ölçülen alanın boyutları ile AFM ucunun boyutlarının birbirine yakın olması nedeniyle oluşan hataların aşırı derecede büyük olmasıdır.

5.3.3.1. LiClO₄ Elektrolit

Şekil 5.40, hem LiClO₄ hem de propiyonik asit kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde tepe akımının tarama hızına göre logaritmik grafiğini göstermektedir.

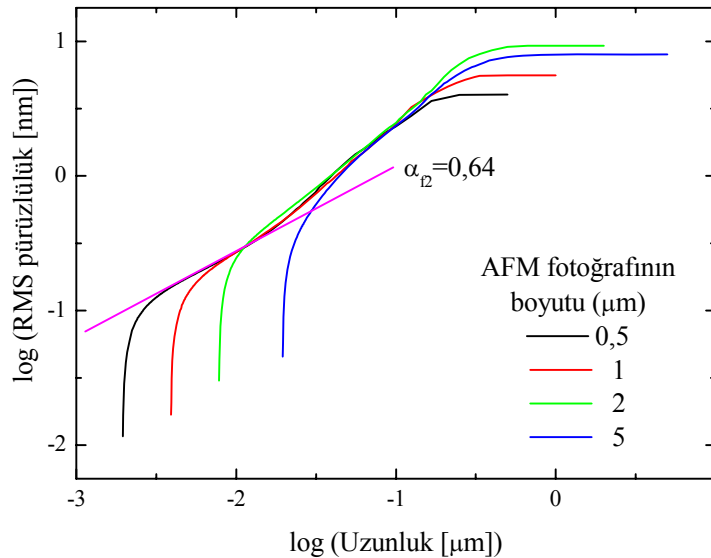


Şekil 5.40 LiClO₄ ve propiyonik asit çözelti için tepe akımının tarama hızına göre logaritmik grafiği

Şekildeki içi dolu semboller, elektrolit olarak LiClO₄ kullanılan deneye ait verileri, içi boş semboller ise elektrolit olarak propiyonik asit kullanılan deneye ait verileri göstermektedir. Şekildeki kesikli doğru, ölçülen değerlere göre yapılan fitleri göstermektedir. Noktalı doğru ise; eğimi 0,5 olan bir doğrudur ve karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla çizilmiştir. Sıçratarak kaplanan niobyum pentoksit filmlerin fraktal parametresi, LiClO₄ kullanıldığı durumda 0,68 olarak ölçülmüştür. 60 mV/sn'den daha yüksek tarama hızlarında, numunenin hızlı değişen gerilime cevap

verememesi yüzünden şekildeki eğri düzleşmeye başlamış ve 250 mV/sn'den daha yüksek tarama hızlarında akımda bir değişim görülmemiştir. (5.2) ifadesi yardımıyla, LiClO₄ kullanıldığı durum için hesaplanan 0,68 fraktal parametresinin 2,36 fraktal boyutuna karşılık geldiği hesaplanmıştır.

Şekil 5.41, fraktal boyutu bulmak için kullanılan ikinci yöntem olan AFM ile elde edilen RMS pürüzlülüğün uzunluğa göre değişiminin logaritmik grafiğini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi, büyük uzunluk değerleri için pürüzlülük sabittir. Uzunluk değeri, AFM fotoğrafının boyutuna yaklaştıkça pürüzlülük değerleri de belli bir sabite yaklaşmaktadır. Diğer taraftan, küçük uzunluk değerleri için pürüzlülük hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu özellik, AFM fotoğrafının çözünürlüğü ile ilgilidir. Daha yüksek çözünürlükte çekilen bir AFM fotoğrafı, daha küçük bir uzunluk değerinde hızlıca düşüş eğilimi göstermektedir. Eğrinin orta bölgesinin davranışı 2 farklı şekildedir. Önce eğrinin eğimi 1 olur, ardından da eğrinin eğimi 1'den küçük bir değer olur. Burada ölçülen eğim, fraktal parametresini verir. Yukarıdaki şekil için bu bölgenin eğimi 0,64 olarak bulunmuş ve bu değer 2,36 fraktal boyutuna karşılık geldiği (5.3) ifadesi yardımıyla hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi, elektrolit olarak LiClO₄ kullanıldığında hem CV hem de AFM ölçümleri ile tamamen aynı fraktal boyutu elde edilmiştir.



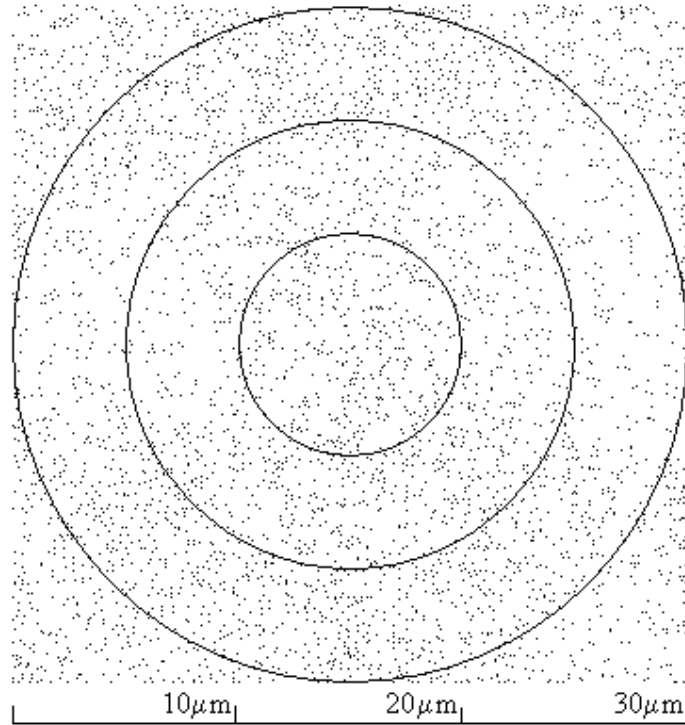
Şekil 5.41 RMS pürüzlülüğün uzunluğa göre değişiminin logaritmik grafiği

Diğer taraftan, Şekil 5.41'deki AFM ölçümleri yardımıyla filmin dış limiti (λ_o) 16 nm olarak bulunmuştur. Bu değer ve (5.1) ifadesi kullanılarak lityum iyonlarının

difüzyon katsayısı $3,25 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sn}$ olarak bulunmuştur. Bu değer, kaynaklarda verilen difüzyon katsayısı ile oldukça iyi uyum içerisinde (Fu ve diğ., 1999).

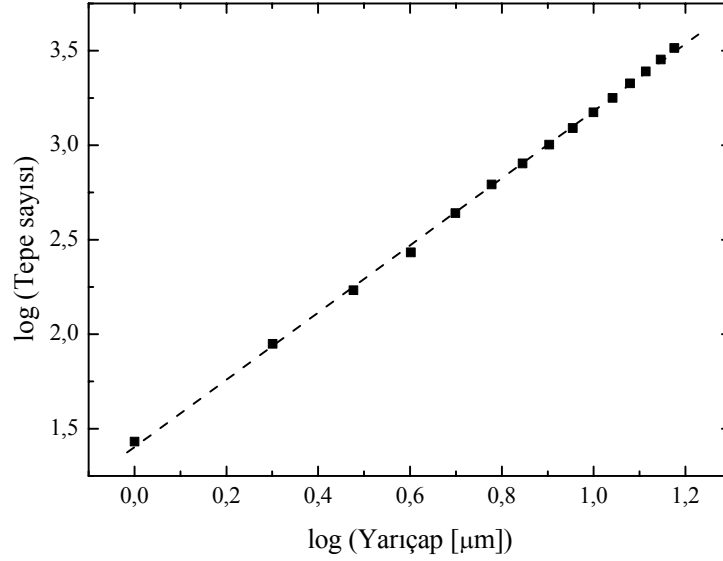
5.3.3.2. Propiyonik Asit Elektrolit

Şekil 5.40'tan görüleceği gibi, elektrolit olarak propiyonik asit kullanıldığında fraktal parametresi olarak 0,35 bulunmuştur. Bu değer 0,5'ten küçüktür ve (5.2) ifadesinin kullanılması neticesinde fraktal boyut olarak 1,70'e karşılık gelmektedir. Fraktal boyutu 2'den küçük olan yüzeylerin kısmen aktif olabileceği ve kimyasal reaksiyonun sadece filmin yüzeyindeki tepe (hillock) noktalarında meydana gelebileceği gösterilmiştir (Pajkossy ve Nyikos, 1989; Mattson ve diğ., 1996). Bu yüzden, film yüzeyi üzerindeki tepe noktalarının dağılımının fraktal analizi yapılmıştır. Bu amaçla, filmin $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ boyutunda bir AFM fotoğrafı çekilmiştir (İstatistiksel olarak daha fazla bilgi vermesi için AFM fotoğrafının büyük boyutlarda olmasına özen gösterilmiştir). Bu fotoğraftaki her bir tepe, bir nokta ile gösterilmiştir. AFM fotoğrafındaki en yüksek tepe noktasının yüksekliği referans olarak alınmış ve bunun %25'inden daha alçak olan tepe noktaları hesaba katılmıştır. Fraktal analiz için, merkezleri AFM fotoğrafının merkezi olan farklı yarıçapta çemberler çizilmiştir. Bu analizin sonuçları Şekil 5.42'de verilmiştir.



Şekil 5.42 Fraktal analiz için kullanılan AFM fotoğrafındaki tepelerin konumları

Şekildeki 5, 10 ve 15 μm yarıçaplı çemberler, örnek olması açısından gösterilmiştir. Herhangi bir çemberin içerisinde kalan tepelerin sayısı, çemberin yarıçapı ile üstel olarak orantılıdır. Bu yüzden tepe sayısının çemberin yarıçapına göre değişiminin logaritmik grafiğinden fraktal boyut bulunabilir. Şekil 5.43, tepe sayısı analizini göstermektedir.



Şekil 5.43 Fraktal boyutu bulmak için yapılan tepe sayısı analizi

Bu eğrinin eğiminden fraktal boyut 1,77 olarak bulunmuştur. Bu değer, CV deneylerinde elektrolit olarak propiyonik asit kullanıldığı durumda elde edilen 1,7 değerine çok yakındır.

Sonuç olarak bu fraktal çalışmasında, sıçratarak kaplanmış olan niobyum pentoksit filmlere Lityum ve Hidrojen iyonları girdiğinde fraktal boyutun nasıl değiştiği incelenmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde, Hidrojen iyonlarının tamamen filme nüfuz etmediği, bunun yerine bazı “reaksiyon merkezlerinde” toplandığı gösterilmiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, saf ve katkılı niobyum pentoksit filmlerin optik, yapısal, elektriksel ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- Sol-jel yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda, niobyum pentoksit solünün normal laboratuvar şartlarında uzun süre bozulmadığı gözlenmiştir. Sol-jel yöntemi ile 13 kata kadar saf niobyum pentoksit kaplamalar yapılmıştır. Bu kaplamaların görünür bölgedeki geçirgenlikleri 0,8-0,9 arasında değişmektedir. Böyle yüksek geçirgenliğe sahip filmler elde etmek olumlu bir sonuçtur çünkü araba camı, evlerin ve binaların pencereleri gibi uygulama alanlarında kullanılacak olan camların yüksek geçirgenliğe sahip olması gerekmektedir.
- Kaplanan filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi 1,84 olarak bulunmuştur, kaynaklarda ise 1,82 olarak verilmektedir. Sol-jel yöntemi ile kaplanan saf niobyum pentoksit filmlerin yapısal analizi için XRD ölçümleri yapılmış ve kaynaklarda verilen değerler ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.
- Bu filmlerin 50 mV/sn tarama hızında ölçülen CV eğrilerinden yük yoğunluğu hesaplanmış ve 1,65 mC/cm² değeri elde edilmiştir (Şekil 5.4) Kaplanan elektrokromik filmler, 50 mV/sn tarama hızında 50 çevrime tabi tutulmuşlar ve filmlerin elektrokromik olarak dayanıklı oldukları görülmüştür.
- Sol-jel yöntemi ile kaplanan saf niobyum pentoksit filmlerin amorf yapıda iken kahverengi, kristal yapıda iken mavi renklenebildiği görülmüş ve böylece kaynaklar ile uyumluluk gözlenmiştir.
- Sol-jel yöntemi ile kaplanan saf niobyum pentoksit filmlerin elektrokromik özelliklerini iyileştirmek için, bu filmlere tungsten oksit katkısı yapılmıştır. Yapısal analiz için çekilen SEM fotoğrafları neticesinde, tungsten oksit katkısının film yüzeyini oldukça pürüzsüz hale getirdiği gözlenmiştir. Elektrokromik karakterizasyon neticesinde, tungsten oksitin katkı miktarının artması ile filmlerin yük yoğunluklarının da arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.8).

- Sol-jel yöntemi ile kaplanan saf niobyum pentoksit filmlere zirkonyum dioksit katkısı yapılmıştır. Bunun nedeni, zirkonyum dioksitin kırma indisinin niobyum pentoksitten büyük olması ve niobyum pentoksitin kırma indisini değiştirebilmek için niobyum pentoksite zirkonyum dioksit katkısının yapılabilmesidir. Saf niobyum pentoksit filmlerin 550 nm'deki kırma indisi 1,84 olarak ölçülmüştür. Zirkonyum dioksit katkılı filmlerin 550 nm'deki kırma indisi; %5 katkı oranı için 1,88, %10 katkı oranı için 1,92 olarak ölçülmüştür. Isıl işlem uygulanan filmlerin kırma indisinin daha da büyük olduğu gözlenmiştir. Örneğin, %10 zirkonyum dioksit katkılı filmin kırma indisi 2,00 olarak ölçülmüştür.
- Zirkonyum dioksit katkısının saf niobyum pentoksit filmlere önemli etkilerinden biri de, filmlerin kristalleşme sürelerini uzatması olmuştur. Saf niobyum pentoksit, 550°C'de 15 dakika süren bir ısıl işlem neticesinde kristalleşebilmektedir. Zirkonyum dioksit katkısından sonra ise, bu sürenin arttığı gözlenmiştir. Zirkonyum dioksitin kristalleşme süresini geciktirici özelliği, İnce Film Laboratuvarı'nda kaplanan niobyum pentoksit dışındaki diğer filmlerde de gözlenmiştir.
- Tıpkı tungsten oksit katkılı filmlerde görüldüğü gibi saf niobyum pentoksit filmlerin yüzeyinin zirkonyum dioksit katkısı ile pürüzsüz hale geldiği dikkati çekmektedir.
- Elektrokromik açıdan bakıldığında ise zirkonyum dioksit katkılı filmler, katkı oranının artması ile daha kötü elektrokromik özellik göstermişlerdir (Şekil 5.16). Zirkonyum dioksit katkılı filmler, optik ve yapısal açıdan ilginç özellikler gösterse de elektrokromik açıdan olumsuz bir davranış sergilemişlerdir. Saf niobyum pentoksit filmlerin yük yoğunluğu 12 mC/cm² iken bu değer zirkonyum dioksit katkılı filmler için 3 mC/cm² bulunmuştur.
- Titanyum dioksit, elektrokromik bir malzemedir ve tıptaki geniş kullanımının yanı sıra, fotokatalitik bir malzeme olması nedeniyle de son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden niobyum pentoksite titanyum dioksit katkısı da yapılmıştır. Titanyum dioksit ve niobyum pentoksitin kırma indisleri birbirine oldukça yakın olduğu için titanyum dioksit katkısı ile optik

özelliklerde önemli bir değişiklik olmamıştır. Titanyum dioksit katkılı filmlerin yasak bant aralığı $3,35 \pm 0,02$ eV mertebelerinde bulunmuştur.

- Titanyum dioksit katkısının elektrokromik özelliklere olumlu yönde katkısı olmuştur. Titanyum dioksit katkısı arttıkça filmlerin yük yoğunluğu da artmıştır.
- Bu çalışmada, sıçratma yöntemi ile de film kaplanmıştır. Yapılan çalışmaların neticesinde, elektrokromik ölçümlerden daha iyi sonuçlar almak için kaplama sırasında oksijen akış hızının 3-4 ml/dakika mertebesinde olması gerektiği görülmüştür. Oksijen akış hızının daha düşük olduğu durumlarda kaplamaların metalik olduğu, daha yüksek oksijen akış hızlarında ise hedef malzemenin oksitlendiği gözlenmiştir. Oksijen akış hızı arttırıldığında, birim zamanda yapılan kaplama kalınlığının düşmesi de bunu desteklemektedir.
- Sıçratma yöntemi ile kaplanan filmlerin elektrokromik ölçümleri neticesinde, filmlerin havaya karşı aşırı derecede duyarlı oldukları görülmüştür. Bu yüzden, elektrokromik cihaz yapımı sırasında cihazın havaya temas etmeyecek şekilde iyice mühürlenmesi gerektiği anlaşılmıştır. Elektrokromik filme lityum iyonu sokulduğunda oluşan bu olumsuz durumu gidermek için filme hidrojen iyonu sokulmuştur. Hidrojen iyonu havada zaten var olduğu için elektrokromik ölçümlerde cihazın havaya temas etmesi sorun olmaktan çıkmıştır. Tekrar yapılan ölçümler neticesinde, filme lityum sokulan duruma göre çok daha az miktarda yük kullanılarak daha fazla renklenme elde edilmiştir. Bu da renklenme etkinliğinin yüksek çıkması demektir. Nitekim, $25 \text{ cm}^2/\text{C}$ gibi büyük bir renklenme etkinliği değeri elde edilmiştir. Kaynaklarda niobyum pentoksit için verilen en büyük renklenme etkinliği değerinin $30 \text{ cm}^2/\text{C}$ olduğu düşünülürse, bu çalışmada çok iyi bir sonuca varıldığı görülmektedir. Elektrokromik filmlerin akım - zaman ölçümlerinden, iyi derecede tetiklemeye (switching) sahip oldukları görülmüştür.
- Yapılan kaynak taramasının neticesinde, niobyum pentoksiti renklendirmek için elektrolit olarak daima LiClO_4 kullanıldığı (yani niobyum pentoksit filmin içine lityum iyonunun sokulduğu) görülmüştür. Bu çalışmada propiyonik asit kullanılarak ta (yani niobyum pentoksit filmin içine hidrojen iyonu sokularak) film renklendirilmiştir. Bu çalışma; kaynaklarda niobyum pentoksite hidrojen

iyonunun sokulduğu başka bir çalışmaya rastlanılmamış olması nedeniyle orjinal bir çalışmadır.

- Gerek sol-jel gerekse sıçratma yöntemi ile kaplanan tüm filmlerin dirençlerinin $10^6 \Omega$ mertebelerinde olduğu görülmüştür. Buradan da filmlerin yalıtkan olduğu anlaşılmaktadır.
- Bu çalışmanın önemli bir sonucu da elektrokromik cihaz yapılmış olmasıdır. Çalışmanın başından itibaren elektrokromik katmanın farklı özellikleri incelenmiş, bu özelliklerin hangi şartlarda nasıl değiştiği gözlenmiştir. Tüm bu çalışmanın neticesinde, elektrokromik cihaz yapılmış ve katmanların tek tek davranışı değil bir bütün olarak cihazın davranışı incelenmiştir. Yapılan elektrokromik cihazda, anodik nikel oksit ve katodik niobyum pentoksit tabakaları kullanılmıştır. Kaynaklarda, niobyum pentoksit – nikel oksit çiftinin kullanıldığı bir elektrokromik cihaz yoktur, ilk olarak bu çalışmada bu özelliklere sahip bir cihaz yapılmıştır.
- Cihazın çalışma aralığını belirlemek için farklı renklenme ve şeffaflaşma gerilimleri uygulanmıştır. Bunun neticesinde -2,4 V'tan daha negatif gerilimlerde cihazın yapısının bozulduğu gözlenmiştir. Bu yüzden cihaza daha büyük negatif gerilim uygulanmamıştır.
- Elektrokromik cihazın sağlamlığı, ardışık olarak yapılan çevrimler ile test edilmiş ve sağlam bir yapısı olduğu görülmüştür. Cihazın renkli durumda daha düşük geçirgenliğe, şeffaf durumda ise daha yüksek geçirgenliğe sahip olması (yani elektrokromik cihazın kontrastının yüksek olması) için farklı sürelerde renklenme ve şeffaflaşma gerilimleri uygulanmıştır. Bu işlemlerin neticesinde, elektrokromik cihazın iyi renklenemediği ama çok hızlı bir şekilde şeffaflaştığı gözlenmiştir. Tamamen renklenmiş durumda olan elektrokromik cihazın geçirgenliği, gerilim uygulanması ile 2 saniye içerisinde en şeffaf durumunun %80'ine kadar gelmiştir. Gerilimin uygulanmaya devam edilmesi ile elektrokromik cihazın 6 saniye içinde tamamen şeffaf olduğu görülmüştür. Bu değerler, cihazın renklenmesinin hızlı olduğunu göstermektedir.
- Bu çalışmada, sıçratarak kaplanmış olan niobyum pentoksit filmlerin fraktal analizleri de yapılmıştır. Bunun için, biri CV diğeri de AFM olmak üzere 2 farklı yöntem kullanılmıştır. Her iki yöntem ile, niobyum pentoksit filmlere

hem lityum hem de hidrojen iyonu girişi durumunda ölçümler yapılmıştır. Filmlere lityum iyonu girişinin olduğu durumda, CV ve AFM ölçümlerinden elde edilen fraktal boyutları tamamen uyum içerisinde 2,36 olarak bulunmuştur. Filmlere hidrojen iyonu girişinin olduğu durumda ise, CV ölçümünden elde edilen fraktal boyut 2'den küçük çıkmıştır. Fraktal boyutu 2'den küçük yüzeylerin kısmen aktif oldukları bilinmektedir. Bu yüzden, geniş ölçekli bir AFM ölçümü yapılarak yüzeydeki tepe noktalarının sayısı belirlenmiştir. Bir bölgenin alanının o bölge içerisindeki tepe sayısına oranından fraktal boyut hesaplanmıştır. Bu şekilde bulunan fraktal boyut, CV ile bulunan fraktal boyuta oldukça yakın çıkmıştır. Bu işlem neticesinde, lityum ve hidrojen iyonlarının filmin yüzeyinde farklı şekilde davrandıkları, hidrojen iyonlarının belirli bazı “reaksiyon merkezlerinde” reaksiyona girmeyi tercih ettikleri gösterilmiştir.

- Kaynaklarda, farklı yöntemler kullanılarak yüzeyin fraktal boyutunu bulmaya yönelik pek çok çalışma vardır. Ancak, şu ana kadar yapılan kaynak taraması neticesinde, bir yüzeyde farklı iyonların nasıl davranacağını araştıran bu tür bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma ile kaynaklara bir yenilik getirilmiştir (Pehlivan ve Niklasson, 2006).

Niobyum pentoksit, bir çok farklı kaplama yöntemi ile kaplanması mümkün olan, temin edilmesi kolay, kimyasal açıdan zararsız bir malzemedir. Bir çok elektrokromik malzeme kristal halde renklenme gösteremezken niobyum pentoksit kristal halde de renklenme gösterir. Üstelik; amorf halde iken kahverengi renklenme göstermesine karşın, kristal halde iken mavi renklenme gösterir. Bu da niobyum pentoksiti elektrokromik açıdan ilgi çekici yapmaktadır. Niobyum pentoksit, tüm bu olumlu özelliklerine ek olarak, kendisine katkılanan malzemenin cinsine bağlı olarak 3 farklı renkte elektrokromik renklenme gösterebilir. Niobyum pentoksit, bu özellikleri nedeniyle gelecek vaad eden ve üzerinde daha çok çalışılması gereken bir elektrokromik malzemedir. Katodik niobyum pentoksitin, son zamanlarda oldukça sıklıkla kullanılmaya başlanan ve gelecek vaad eden anodik nikel oksit veya iridyum oksit ile beraber çalışılması tavsiye edilir.

Petrol türevi yakıtların sonunun gelmekte olduğu günümüzde kişilere enerjinin tükenmez olmadığı bilincini yerleştirmek ve enerjiyi tutumlu bir şekilde harcamak çok önemlidir. Bu yüzden güneş enerjisi, rüzgar enerjisi gibi “doğal” enerji

kaynaklarına yönelmek kaçınılmazdır. Diğer taraftan, harcamakta olduğumuz enerjiyi de mümkün olduğunda tasarruflu bir şekilde harcamak gereklidir. Elektrokromik malzemeler; arabalarda, binalarda, uçaklarda, gemilerde, kısaca “camın olduğu ve içeriye ışık girmesi istenen her ortamda” kullanılabilirler. Bu cihazlar, kendi renklerini uzun süre korudukları için sadece 1 kereliğine enerji harcarlar. Üstelik bu enerjiyi harcadıktan sonra cihaz kendi rengini 1 günden daha fazla süreyle koruyabilir. Elektrokromik cihazların renklenirken harcadığı enerji miktarı bile oldukça düşüktür. Günümüzde kullanılmakta olan ve aynı ısı veya ışık etkisini yapacak olan ısıtma, soğutma, havalandırma gibi sistemlere oranla çok daha az enerji tüketmektedirler. Üstelik, içeriye giren ışık seviyesinin bu kadar az enerji ile kontrol edilebildiği hatta sabit tutulabildiği başka bir sistem yoktur.

Elektrokromik cihazların reklam panolarında, bilgisayarlarda veya televizyon ekranı olarak kullanılması çok büyük bir enerji tasarrufu sağlar. Normal bir tüplü ekran, milyonlarca görüntü hücresi (piksel) içerir. Bu piksellerin her birine saniyede onlarca defa enerji vermek ve böylece ekrandaki görüntünün kaybolmamasını sağlamak gereklidir. Bu da tüplü ekranların aşırı derecede enerji harcaması anlamına gelmektedir. Örneğin, tüplü ekranı olan bilgisayarda hiç bir işlem yapılmazken bile saatte yaklaşık 250W enerji harcanır. Son zamanlarda kullanımı yaygınlaşan sıvı kristal veya plazma ekranlar ile bu enerji tüketimi azaltılmış olsa bile, elektrokromik ekranların sağladığı faydayı hiç bir ekran türü sağlayamaz. Elektrokromik ekranların “hafızası” vardır; yani bu cihazlar, üzerlerindeki görüntüyü (tekrar enerji harcamaya gerek duymaksızın) yaklaşık 1 gün boyunca koruyabilirler. Bu özellik, bu tür ekranlardaki görüntüde bir değişiklik olmadığı müddetçe ekranın enerji harcamaması anlamına gelir. Sonuç olarak, elektrokromik cihazların ekran olarak kullanımı büyük oranda enerji tasarrufu sağlar.

Diğer kullanım alanlarına ek olarak, bir çok araba firması ürünlerinin ön, yan, arka veya tavan camlarında elektrokromik cam kullanmakta, bu alandaki araştırma ve geliştirme faaliyetleri gün geçtikçe artmaktadır.

Elektrokromik sistemlerin, her gün bulunan yeni uygulamaları ile yakın zamanda günlük hayatımızda çok daha fazla rol alması kaçınılmazdır.

KAYNAKLAR

- Aegerter, M.A., Avellaneda, C.O., Pawlicka, A. and Atik, M.,** 1997. Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**, 689-696.
- Anderson, A.M.,** 1992. Electrochromic Materials : Optical, Electrophysical and Structural Properties, *PhD thesis*, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Göteborg, Sweden.
- Azens, A.,** 2005. Kişisel görüşme.
- Bagotzky, V.S.,** 1993. Fundamentals of Electrochemistry, Plenum Press, New York.
- Barabasi, A.-L. and Stanley, H.E.,** 1995. Fractal Concepts in Surface Growths, Cambridge University Press, England.
- Bryksin, V.V.,** 1982. Optical intraband absorption in disordered systems with a strong electron-phonon interaction, *Soviet Physics – Solid State*, **24**, 627 – 631.
- Bueno, P.R., Avellaneda, C.O., Faria, R.C. and Bulhões, L.O.S.,** 2001. Electrochromic properties of undoped and lithium doped Nb₂O₅ films prepared by the sol–gel method, *Electrochimica Acta*, **46**, 2113-2118.
- Chiarello, R., Panella, V., Krim, J. and Thompson, C.,** 1991. X-ray reflectivity and adsorption isotherm study of fractal scaling in vapor-deposited films, *Physical Review Letters*, **67**, 3408-3411.
- Costa, E.D., Avellaneda, C.O. and Pawlicka, A.,** 2001. Alternative Nb₂O₅-TiO₂ thin films for electrochromic devices, *Journal of Materials Science*, **36**, 1407-1410.
- Deb, S.K.,** 1969. A novel electrophoretic system, *Applied Optics Supplementary*, **3**, 192-195.
- Deb, S.K.,** 1973. Optical and photoelectric properties of colour centres in thin film of tungsten oxide, *Philosophical Magazine*, **27**, 801-822.
- Faughnan, B.W. and Crandall, R.S.,** 1977. Optical properties of mixed-oxide WO₃/MoO₃ electrochromic films, *Applied Physics Letters*, **31 (12)**, 834-836.
- Filho, D.D.A.B., Filho, P.P.A., Werner, U. and Aegerter, M.,** 1997. Photoelectrochemical properties of sol-gel Nb₂O₅ films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**, 735-742.
- Fu, Z.-W., Kong, J.-J. and Qin, Q.-Z.,** 1999. Electrochemical and electrochromic properties of niobium oxide thin films fabricated by pulsed laser deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, **146 (10)**, 3914-3918.

- Gomes, M.A.B., Bulhões, L.O.D.S., Castro, S.C.D. and Damião, A.J.**, 1990. The electrochromic process at Nb₂O₅ electrodes prepared by thermal oxidation of niobium, *Journal of the Electrochemical Society*, **137** (10), 3067-3070.
- Gomez, M.M., Vazquez, L., Salvarezza, R.C., Vara, J.M. and Arvia, A.J.**, 1991. STM-SEM and impedance characterization of columnar structured gold electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **317**, 125-137.
- Granqvist, C.G.**, 1995. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Press, Netherlands.
- Gustavsson, G.**, 2005. Kişisel görüşme.
- He, T.**, 1995. Optical absorption of free small polarons at high temperatures, *Physical Review B*, **51**, 16689-16694.
- He, Y.-L., Tang, H.-N., Lu, T.-M. and Wang, G.-C.**, 1992. Measurements of dynamic scaling from epitaxial growth front: Fe film on Fe (001), *Physical Review Letters*, **69**, 3770-3773.
- Heusing, S., Sun, D.-L., Otero-Anaya, J. and Aegerter, M.A.**, 2006. Grey, brown and blue coloring sol-gel electrochromic devices, *Thin Solid Films*, **502**, 240-245.
- Huang, Y., Zhang, Y. and Hu, X.**, 2003. Structural, morphological and electrochromic properties of Nb₂O₅ films deposited by reactive sputtering, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **77**, 155-162.
- Imre, A., Pajkossy, T. and Nyikos, L.**, 1992. Electrochemical determination of the fractal dimension of fractured surfaces, *Acta Metallurgica et Materialia*, **40**, 1819-1826.
- Johnson, R., Connel, D., Selkowitz, S., and Arasteh, D.**, 1985. Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-20080.
- Ko, E.I. and Weissman, J.G.**, 1990. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior, *Catalysis Today*, **8**, 27-36.
- Kumar, P.M., Badrinarayanan, S. and Sastry, M.**, 2000. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: Correlation to presence of surface states, *Thin Solid Films*, **358**, 122-130.
- Kuzmin, A and Purans, J.**, 1993. X-ray absorption spectroscopy study of local structural changes in a-WO₃ under colouration, *Journal of Physics : Condensed Materials*, **5**, 2333-2340.
- Lampert, C.M.**, 2004. Chromogenic smart materials, *Materials Today*, **March**, 28-35.
- Lampert, C.M. and Granqvist, C.G.**, 1990. eds. Large Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham.
- Lee, G.R. and Cryston J.A.**, 1991. Electrochromic Nb₂O₅ and Nb₂O₅/silicone composite thin films prepared by sol-gel processing, *Journal of Materials Chemistry*, **1** (3), 381-386.

- Maček, M. and Orel, B.**, 1998. Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **54**, 121-130.
- Malyuk, Y.I. and Skatkov, L.I.**, 1987. Electrochromic effect in amorphous niobium pentoxide, *Soviet Technical Physics Letters*, **13 (4)**, 209-210.
- Martin, J.E. and Hurd, A.J.**, 1987. Scattering from fractals, *Applied Crystallography*, **20**, 61-78.
- Maruyama, T. and Kanagawa, T.**, 1994. Electrochromic properties of niobium oxide thin films prepared by chemical vapor deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, **141 (10)**, 2868-2871.
- Mattson, M.S., Niklasson, G.A. and Granqvist, C.G.**, 1996. Fractal surface dimension from cyclic I-V studies and atomic-force microscopy : Role of noncontiguous reaction sites, *Physical Review B*, **54 (24)**, 17884-17887.
- Monk, P.M.S., Mortimer, R.J. and Rosseinsky, D.R.**, 1995. Electrochromism : Fundamentals and Applications, VCH Press, Weinheim, Germany.
- Nanoscope Command Reference Manual**, 1999. Digital Instruments Metrology Group, Version 4.42.
- Niklasson, G.A.**, 2005. Kişisel görüşme.
- Özer, N. and Lampert, C.M.**, 1995a. Electrochemical lithium insertion in sol-gel deposited LiNbO_3 films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **39**, 367-375.
- Özer, N., Barreto, T., Büyüklımanlı, T. and Lampert, C.M.**, 1995b. Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **36**, 433-443.
- Özer, N., Chen, D.G. and Lampert, C.M.**, 1996a. Preparation and properties of spin-coated Nb_2O_5 films by the sol-gel process for electrochromic applications, *Thin Solid Films*, **277**, 162-168.
- Özer, N., Rubin, M.D. and Lampert, C.M.**, 1996b. Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering: A comparison, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **40**, 285-296.
- Özer, N. and Lampert, C.M.**, 1998. Electrochromic characterisation of sol-gel deposited coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **54**, 147-156.
- Pajkossy, T. and Nyikos, L.**, 1989. Diffusion to fractal surfaces II: Verification of theory, *Electrochimica Acta*, **34**, 171-179.
- Pawlicka, A., Atik, M. and Aegerter, M.A.**, 1995. Synthesis of Nb_2O_5 thin films for electrochromic devices, *Journal of Materials Science Letters*, **14**, 1568-1570.
- Pawlicka, A., Atik, M. and Aegerter, M.A.**, 1997. Synthesis of multicolor Nb_2O_5 coatings for electrochromic devices, *Thin Solid Films*, **301**, 236-241.

- Pedrotti, F.L. and Pedrotti, L.S.**, 1993. Introduction to Optics, Prentice-Hall International Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- Pehlivan, E., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G.**, 2003. Comparison of optical, structural and electrochromic properties of undoped and WO₃-doped Nb₂O₅ thin films, *Solid State Ionics*, **165**, 105-110.
- Pehlivan, E. and Niklasson, G.A.**, 2006. Fractal dimensions of niobium oxide films probed by protons and lithium ions, *Journal of Applied Physics*, **100**, 53506.
- Pfeifer, P., Wu, Y.J., Cole, M.W. and Krim, J.**, 1989. Multilayer adsorption on a fractally rough surface, *Physical Review Letters*, **62** (17), 1997-2000.
- Platt, J.R.**, 1961. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electrical field, *The Journal of Chemical Physics*, **34** (3), 862-863.
- Rauh, R.D. and Cogan S.F.**, 1988. Counter electrode in transmissive electrochromic light modulators, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1707-1714.
- Reichman, B. and Bard A.J.**, 1980. Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetonitrile solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, **January**, 241-242.
- Reik, H.G. and Heese, D.**, 1967. Frequency dependence of the electrical conductivity of small polarons for high and low temperatures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **28**, 581-596.
- Rosario, A.V. and Pereira, E.C.**, 2001. Lithium insertion in TiO₂ doped Nb₂O₅ electrochromic films, *Electrochimica Acta*, **46**, 1905-1910.
- Rougier, A., Blyr, A., Garcia, J., Zhang, Q. and Impey S.A.**, 2001. Electrochromic W-M-O(M=V,Nb) sol-gel thin films: A way to neutral colour, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **71**, 343-357.
- Schmitt, M., Heusing, S., Aegerter, M.A., Pawlicka, A. and Avellaneda, C.**, 1998. Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **54**, 9-17.
- Schmitt, M. and Aegerter, M.A.**, 2001. Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices, *Electrochimica Acta*, **46**, 2105-2111.
- Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J.**, 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry, 7th Edition, Saunders College Publishing, Orlando, Florida.
- Sreemany, M. and Sen, S.**, 2004. A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films, *Materials Chemistry and Physics*, **83**, 169-177.
- Stromme, M., Niklasson, G.A. and Granqvist, C.G.**, 1995. Voltammetry on fractals, *Solid State Communications*, **96**, 151-154.
- Song, Y., Sakurai, T., Maryta, K., Matusuta, A., Matsumoto, S., Saisho, S. and Kikuchi, K.**, 2000. Optical and structural properties of dense SiO₂, Ta₂O₅ and Nb₂O₅ thin-films deposited by indirectly reactive sputtering technique, *Vacuum*, **59**, 755-763.

- Suryanarayana, C. and Norton, M.G.**, 1998. X-Ray Diffraction: A Practical Approach, Plenum Press, New York.
- Svensson, J.S.E.M. and Granqvist C.G.**, 1985. No visible electrochromism in high-quality e-beam evaporated $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ films, *Applied Optics*, **24 (15)**, 2284-2285.
- Venkataraj, S., Drese, R., Liesh, C., Kappertz, O., Jayavel, R. and Wuttig, M.**, 2002. Temperature stability of sputtered niobium-oxide films, *Journal of Applied Physics*, **91 (8)**, 4863-4871.
- Wang, H., Xu, P. and Wang, T.**, 2001. Doping of Nb_2O_5 in photocatalytic nanocrystalline/nanoporous WO_3 films, *Thin Solid Films*, **388**, 68-72.
- Wood, D.L. and Tauc, L.**, 1972. Weak absorption tails in amorphous semiconductors, *Physical Review B*, **5 (8)**, 3144-3151.
- Yoshimura, K., Miki, T., Iwama, S. and Tanemura, S.**, 1996. Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **281-282**, 235-238.

ÖZGEÇMİŞ

Esat Pehlivan, 1973 yılında Trabzon'da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini Çanakkale'de tamamladıktan sonra 1995 yılında İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü'nden lisans derecesi ile mezun olmuştur. 1996'da İTÜ Yabancı Diller Bölümü'nde 1 yıl süreli İngilizce Hazırlık Programı'nda İngilizce eğitimini tamamladıktan sonra yüksek lisans eğitimine başlamış ve 1999 yılında aynı bölümden yüksek lisans derecesi ile mezun olmuştur. Doktora eğitimine Eylül 1999'da başlamıştır. 2005 yılının Haziran - Aralık ayları arasında, 3 aylık bölümü Tinçel Kültür Vakfı tarafından karşılanan burs ile Uppsala Üniversitesi'nde (İsveç) doktora çalışmalarına devam etmiştir. 1998 yılından beri İTÜ Fizik Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

İnce filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri konusunda çalışmakta olan Esat Pehlivan'ın, 5 tanesi SCI'te olmak üzere 6 adet yayını vardır. Bu yayınların 5 tanesi bu doktora çalışmasından üretilmiştir.