

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VANADYUM OKSİT İNCE FİLMLERİNİN SOL – JEL YÖNTEMİ İLE
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Orkun DURMUŞ**

Anabilim Dalı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VANADYUM OKSİT İNCE FİLMLERİNİN SOL - JEL YÖNTEMİ İLE
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Orkun DURMUŞ
(509081110)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN (İTÜ)

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Emel ÇINGİ (YTÜ)
Doç. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM (İTÜ)**

HAZİRAN 2011

Aileme ve Eda Arslaner'e,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, laboratuvar imkanlarını sürekli arttırmaya çalışan, bana her konuda yardım edip yönlendiren danışmanım sayın Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN'a ve çalışmalarına fikirleriyle katkıda bulunmasının yanında laboratuvarının imkanlarını kullanımına açan değerli hocam sayın Doç. Dr. İsmail KARAKURT'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında laboratuvarlarının imkanlarından yararlanmama olanak veren sayın Prof. Dr. Yaşar YILMAZ, Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN, Prof. Dr. Ahmet GÜL ve Yard. Doç. Dr. Sevim İŞÇİ TURUTOĞLU'na çok teşekkür ederim. Tez çalışmama katkıları, bilimsel tartışmaları ve yüreklendirici desteği için Kenan KOÇ'a ayrıca teşekkür ederim.

Ayrıca bana olan sonsuz inançları ve desteklerinden dolayı aileme ve tez çalışması süresince bana olan manevi desteğini hiç esirgemediği ve bana sonsuz güç verdiği için Eda ARSLANER'e ne kadar teşekkür etsem azdır. Son olarak tezin mavi cildinin basımı öncesinde sayfa düzeni düzeltmelerinin yapılmasına verdiği büyük katkıdan dolayı K. Ersin YAYLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu yüksek lisans tez çalışması İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Haziran 2011

Orkun Durmuş

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1 Vanadyum Oksitler ve Özellikleri	5
2.2 Sol – Jel Kaplama Yöntemi	9
2.3 Sol – Jel ile Film Kaplama Metotları	14
2.3.1 Daldırarak kaplama metodu	15
2.3.2 Döndürerek kaplama metodu	17
2.4 Temel Optik Kavramlar	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	25
3.1 Taşıyıcıların Hazırlanması ve Temizlenmesi	25
3.2 Sol Hazırlanması	25
3.2.1 Vanadium tri-isopropoxide oxide kullanılarak sol hazırlanması	25
3.2.2 Vanadium oxyacetylacetone kullanılarak sol hazırlanması	26
3.3 Filmlerin Kaplanması.....	26
3.3.1 Döndürerek kaplama ile filmlerin kaplanması	26
3.3.2 Daldırarak kaplama ile filmlerin kaplanması	27
3.4 Isıl İşlemler.....	27
3.5 Toz Vanadyum Oksit'in Elde Edilmesi	27
3.6 Film, Toz ve Sıvı Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	28
3.6.1 Optik Ölçümlerde Kullanılan Cihazlar	28
3.6.2 Yapısal Ölçümlerde Kullanılan Cihazlar	28
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	29
4.1 Yüksek Sıcaklıklarda Yapılan Isıl İşlemlerin Film Stokiyometrisine Etkisi	29
4.2 Kalınlık Değişiminin ve Düşük Sıcaklıklardaki Isıl İşlemlerin Filmlerin Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi	33
4.3 Anlık Sıcaklık Değişiminin Filmlerin Geçirgenliğine Etkisi	42
4.4 VO ₂ (M) Filmlerinin Optik Özellikleri	43
4.5 Vanadium Oxyacetylacetone Kullanılarak Kaplanan Filmlerin Optik Özellikleri	46
4.6 Filmlerin Yüzey Morfolojilerinin Karşılaştırılması	48
5. GENEL SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	61

KISALTMALAR

VO₂	: Vanadyum Dioksit
CVD	: Kimyasal Buhar Birikimi (Chemical Vapor Deposition)
PLD	: Atımlı Lazer Kaplama (Pulsed Laser Deposition)
V₂O₅	: Vanadyum Pentoksit
RF	: Radio Frequency
NaCl	: Sodyum Klorür
V₂O₃	: Vanadyum Trioksit
VO	: Vanadyum Oksit
M	: Monoclinic
R	: Rutile
SCW	: Static Concentration of Waves
SMT	: Semiconductor to Metal Transition
NKD	: Filmin kırılma indisi, söndürme katsayısı ve kalınlığını bulmak için kullanılan optik analiz cihazı
XRD	: X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : V_2O_5 , V_6O_{13} ve $VO_2(B)$ arasındaki yapısal ilişkiler	6
Şekil 2.2 : Vanadyum dioksidin monoclinic kristal yapısı	8
Şekil 2.3 : Vanadyum dioksidin tetragonal (rutile) kristal yapısı	8
Şekil 2.4 : Döndürerek kaplama metodunun evreleri	17
Şekil 2.5 : Gelen, yansıyan ve kırılan ışınlar	22
Şekil 2.5 : Tek bir film.....	22
Şekil 4.1 : 500°C’de hava ortamında 1 saat ısıtıl işlem gören filmlerin XRD spektrumu	29
Şekil 4.2 : 500°C’de azot ortamında 1 saat ısıtıl işlem gören filmlerin XRD spektrumu	30
Şekil 4.3 : 500°C’de azot ortamında 2 saat ısıtıl işlem gören filmlerin XRD spektrumu	30
Şekil 4.4 : Vanadium tri-isopropoxide oxide kullanılarak hazırlanan solün kurutulmasıyla elde edilen tozun XRD spektrumu	31
Şekil 4.5 : 400°C’de hava ortamında 1 saat ısıtıl işlem gören filmlerin XRD spektrumu	32
Şekil 4.6 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 5 ve 7 katlı filmlerin geçirgenlik - dalgaboyu değişimleri.....	33
Şekil 4.7 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 5 ve 7 katlı filmlerin yansıtma - dalgaboyu değişimleri.....	34
Şekil 4.8 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan filmlerin 5 ve 7 katlı filmlerin kırılma indisi - dalgaboyu değişimi.....	34
Şekil 4.9 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 5 ve 7 katlı filmlerin söndürme katsayısı - dalgaboyu değişimleri.....	35
Şekil 4.10 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 70 °C’de 1 saatlik ısıtıl işlem yapılan 5 ve 7 katlı filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişimleri	36
Şekil 4.11 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 70 °C’ de 1 saat ısıtıl işlem yapılan 5 ve 7 katlı filmlerin yansıtma-dalgaboyu değişimleri.....	36
Şekil 4.12 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 70 °C’ de 1 saat ısıtıl işlem yapılan 5 ve 7 katlı filmlerin kırılma indisi - dalgaboyu değişimleri.....	37
Şekil 4.13 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 70 °C’ de 1 saat ısıtıl işlem yapılan 5 ve 7 katlı filmlerin söndürme katsayısı-dalgaboyu değişimleri.	37
Şekil 4.14 : Döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanan 65, 70 ve 75 °C’ de 1 saatlik bir ısıtıl işlem yapılmış filmlerin geçirgenlik değerlerinin ısıtıl işlemsiz filmlerle karşılaştırılması.....	38
Şekil 4.15 : Döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan 65, 70 ve 75 °C’ de 1 saatlik bir ısıtıl işlem yapılmış filmlerin yansıtma değerlerinin ısıtıl işlemsiz filmlerle karşılaştırılması.....	39
Şekil 4.16 : Döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 kat filmlerin geçirgenlik – dalgaboyu değişimi.	40

Şekil 4.17 : Döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 kat filmlerin yansıtma – dalgaboyu değişimi.	40
Şekil 4.18 : Döndürerek kaplama yöntemiyle 15 kat kaplanan filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.....	41
Şekil 4.19 : VO ₂ (M) filmlerinin anlık sıcaklık değişimi karşısında gösterdikleri histeresiz davranışı.	42
Şekil 4.20 : VO ₂ (M) filmlerinin geçirgenlik değerlerinin VO ₂ (B) filmleriyle karşılaştırılması.	43
Şekil 4.21 : VO ₂ (M) filmlerinin yansıtma değerlerinin VO ₂ (B) filmleriyle karşılaştırılması.	44
Şekil 4.22 : VO ₂ (M) filmlerinin geçirgenlik ve yansıtma değerlerinin teorik model ile karşılaştırılması.	44
Şekil 4.23 : VO ₂ (M) filmlerinin kırılma indisi ve söndürme katsayısı değerleri.	45
Şekil 4.24 : Vanadium oxyacetylacetone kullanılarak kaplanan filmlerinin ölçülen geçirgenlik ve yansıtma değerleriyle yapılan teorik fitin karşılaştırılması.	46
Şekil 4.25 : Vanadium oxyacetylacetone kullanılarak kaplanan filmlerinin kırılma indisi ve söndürme katsayısı değerleri	47
Şekil 4.26 : VO ₂ (B) filmlerinin yüzey morfolojileri	48
Şekil 4.27 : VO ₂ (M) filmlerinin yüzey morfolojileri.....	48
Şekil 4.28 : Daldırarak kaplama metoduyla hazırlanan VO ₂ (B) filmlerinin yüzey morfolojileri.....	49
Şekil 4.29 : Döndürerek kaplama metoduyla hazırlanan VO ₂ (B) filmlerinin yüzey morfolojileri.....	49

SEMBOL LİSTESİ

d	: Kalınlık
η	: Sıvı viskozitesi
u	: Taşıyıcı hızı
γ_{LV}	: Likit-buhar sıvı yüzey gerilimi
ρ	: Yoğunluk
g	: Yer çekimi ivmesi
d_o	: İlk kalınlık
w	: Açısal hız
t	: Zaman
ρ_{ς}	: Çözücü yoğunluğu
$\rho_{\varsigma o}$	: Başlangıçtaki çözücü yoğunluğu
e	: Buharlaştırma aralığı
n^*	: Kompleks kırılma indisi
n	: Kırılma indisi
k	: Söndürme katsayısı
E_o	: Ortamda $x = 0$ noktasında ölçülen dalganın elektrik alanı
E	: Ortamda x noktasında ölçülen elektrik alan
c	: Işık hızı
α	: Soğurma katsayısı
λ_0	: Vakumdaki dalga boyu
E_g	: Yasak band aralığı
m	: Geçiş türü
t_m	: Geçirgenlik katsayısı
r_m	: Yansıtma katsayısı
ϕ_m	: Gelme açısı
ϕ_{m-1}	: Kırılma açısı
T	: Geçirgenlik katsayısı genliği
R	: Yansıtma katsayısı genliği
δ_1	: Faz değişimi
ϕ_1	: Kırılma açısı
R	: Yansıtma
T	: Geçirgenlik

VANADYUM OKSİT İNCE FİLMLERİNİN SOL - JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Vanadyum oksitler son yıllarda özelliklerindeki ve teknolojik uygulamalarındaki çeşitlilik dolayısıyla yaygın olarak çalışılmıştır. Vanadyum bir çok değişik değerlikte oksitler oluşturabilir. Bu oksitler arasında dioksitler değişik polimorfik çeşitlere sahip olduklarından özel ilgi görmektedirler. VO_2 'nin bilinen dört polimorfu vardır. Bunlar VO_2 (M), VO_2 (R), VO_2 (B) ve VO_2 (A)'dır. VO_2 , 68°C'de VO_2 (M)'den VO_2 (R)'ye termal olarak indüklenmiş, geri dönüşümlü, optik ve elektrik özelliklerde önemli değişikliklere yol açan bir yarı iletken – metal geçişi yapar. Diğer yandan VO_2 (B) ve VO_2 (A) yarı kararlı fazlardır. A ve B polimorfları M ve R yapılarından çok farklıdır ve bu polimorflarından VO_2 (R)'ye geçiş geri dönüşümlü bir geçiş değildir.

Vanadyum oksitler sıçratma, termal buharlaştırma, sol-jel ve kimyasal buhar birikimi gibi değişik metotlarla üretilmektedir. Fakat düşük maliyeti ve film bileşiminin kolay kontrol edilebilmesi gibi avantajları sayesinde bu çalışmada sol-jel metodu tercih edilmiştir.

Bu çalışmada vanadyum oksit filmleri döndürerek kaplama ve daldırarak kaplama sol-jel metotlarıyla hazırlanmıştır. Başlangıç malzemesi olarak vanadium tri-isopropoxide oxide ve vanadium oxyacetylacetone, katalizör olarak asetik asit, çözücü olarak ise isopropanol ve metanol kullanılarak iki farklı sol hazırlanmıştır.

Hazırlanan filmler değişik sıcaklıklarda, değişik sürelerde ve değişik gaz ortamlarında ısıtılma işlemlere tabi tutulmuştur. Yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtılma işlemlerin film stokiometrisine etkisi araştırılmıştır. Yapılan ısıtılma işlemler sonucu VO_2 (B) ve VO_2 (M) filmleri elde edilmiştir. Ardından düşük sıcaklıklarda yapılan ısıtılma işlemlerin, film kalınlığının ve anlık sıcaklık değişiminin filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Son olarak VO_2 (B) filmleri ile VO_2 (M) filmlerinin yüzey morfolojileri ve optik özellikleri karşılaştırılmıştır.

Filmlerin optik parametreleri NKD spektrofotometresinden elde edilmiştir. Filmlerin kristal yapıları ve yüzey morfolojileri sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılarak analiz edilmiştir.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF VANADIUM OXIDE THIN FILMS

SUMMARY

Vanadium oxides have been widely studied over the past several decades due to their wide variety of properties and technological applications. Vanadium has the particularity to exist with many different valencies and have many possible different oxides. Between these oxides the dioxides are of special interest because they exhibit different polymorphic structures. There are four known polymorphs of VO_2 . These are VO_2 (M), VO_2 (R), VO_2 (B) and VO_2 (A). VO_2 undergoes a reversible, first order, thermally induced semiconductor to metal transition from VO_2 (M) to VO_2 (R) that occurs at 68 °C with accompanying significant changes in optical and electrical behavior. On the other hand VO_2 (B) and VO_2 (A) are metastable phases. These polymorphs are very different from M and R structures and the transformations from these A and B structures to VO_2 (R) are not reversible.

Vanadium oxide films are prepared by various methods include sputtering, thermal evaporation, sol-gel and chemical vapor deposition. But we prefer sol-gel method because it has many advantages such as low cost and easy control of the film composition.

In this study, vanadium oxide films were prepared by sol–gel spin coating and sol-gel dip coating methods. Vanadium tri-isopropoxide oxide and vanadium oxyacetylacetone as precursor, acetic acid as catalyzer, isopropanol and methanol as solvent were used to prepare two different solution.

Prepared films were annealed at different annealing temperatures, for different times and in different ambient gases. The effect of high temperature annealing to the film stoichiometry were investigated. VO_2 (B) and VO_2 (M) films are obtained. Then the effects of film thickness, low temperature annealing and instant temperature change on the optical properties of vanadium oxide thin films were observed. Finally the surface morphology and the optical properties of VO_2 (B) and VO_2 (M) films were compared.

Optical parameters of the films were obtained from the NKD spectrophotometer. The crystalline structure and surface morphology of the films were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) and Atomic Force Microscopy (AFM), respectively.

1. GİRİŞ

Günümüzde ince film uygulamaları malzeme biliminde çok önemli bir yer tutmaktadır. Yeni malzemelerin ince film formunda kaplamasının yapılması her zaman uygun kaplama tekniğinin geliştirilmesiyle ilgilidir. Kaplama teknikleri geliştirildikçe ve yeni kaplama teknikleri uygulanmaya başlandıkça ince film araştırmaları ve uygulamaları hızla çoğalmıştır. İnce film alanı, araştırmaların kolayca teknolojik uygulamalarını bulduğu ve ilişkili ekonomik gelişmenin hemen sağlandığı bir alandır. Yiyecek işlenmesi ve korunması için kullanılan plastik ve metal ince filmler, basit optik cihazlarda kullanılan ince filmler, otomobil farları ve pencerelerde kullanılan ince filmler gibi günlük hayatta sıkça kullanılan uygulamalarının yanı sıra ince filmlerin yansıtıcı veya yansıtımayıcı yüzeylerin yapımı, girişim filtreleri, piezoelektrik ve hafıza devreleri, diod ve transistör üretimi, difüzyonu engelleyen veya difüzyona olanak veren malzemelerin üretimi ve çeşitli malzemelere mekanik sertlik sağlama gibi çok sayıda teknolojik uygulamaları da vardır.

İnce film çalışmaları arasında vanadyum oksit filmleri özelliklerindeki ve teknolojik uygulamalarındaki çeşitlilik dolayısıyla uzun yıllardır ilgi çekmektedir. Günümüzde bilinen yaklaşık 15-20 değişik vanadyum oksit vardır. Vanadyum oksitlerin yapılarındaki karmaşıklık hazırlanmalarını zorlaştırır. Fakat vanadyum oksitlerin belli sıcaklıklarda kristal yapılarının değişikliğe uğraması ve bu değişimin sonucu olarak optik ve elektriksel özelliklerinin değişmesi onları teknolojik uygulamalar için çok değerli malzemeler yapar. Vanadyum oksitler arasında vanadyum dioksit (VO_2) tersine çevrilebilir termokromizminden dolayı üzerinde en çok çalışılmış geçiş metal oksitlerinden biridir. Bu malzeme için kritik sıcaklık olan 68°C 'de vanadyum dioksit yarı iletkenlerden metale bir faz geçişi gösterir. Bu faz geçişi sırasında oksidin optik özelliklerinin yanında iletkenliği de değişir. VO_2 filmlerinin infrared bölgesindeki geçirgenliği metalik fazda önemli oranda azalır. Ayrıca VO_2 yarı iletken fazda güneş enerjisini çok fazla yansıtmazken metal fazda daha geniş dalga boyu aralıklarında güneş enerjisini yansıtır. Tüm bu özelliklerinden dolayı vanadyum dioksit ince

filmleri, özellikle sol-jel kaplama yöntemi teknolojisindeki gelişmelerle, son yıllarda çok cazip bir araştırma konusu olmuştur.

1959 yılında Morin bulk vanadyum dioksitteki yarı iletken metal geçişi keşfettiğinden beri [1], VO_2 bulk, ince film ve nano parçacık formlarında değişik metotlarla üretilmiştir. Bu metotlar arasında RF sıçratma [2-4], magnetron sıçratma [5], kimyasal buhar birikimi (CVD) [6], sol-jel [7-14], vakumda termal buharlaştırma [15,16], iyon implantasyonu [17,18], atımlı lazer kaplama (PLD) ve püskürtme (spray pyrolysis) [19] sayılabilir. VO_2 'nin katkılama ile geçiş sıcaklığı oda sıcaklığına kadar düşürülebilen geri dönüşümlü yarı iletken-metal faz değişimi, malzemenin bir çok teknolojik uygulamada kullanılmasına olanak vermiştir. Bu uygulamalardan bazıları: akıllı pencereler [20], fiber optik anahtar (switch) cihazları [21,22], ultra hızlı anahtarlama (switching) [23], elektriksel anahtarlama [24,25], infrared (kızılötesi) soğutulmayan bolometreler [26], holografik depolama sistemleri [27], uzay araçları için akıllı radyatör cihazları [28], ve fotonik kristallerdir [29].

Vanadyum dioksitten sonra en çok çalışılan vanadyum oksidi vanadyum pentoksittir (V_2O_5). V_2O_5 de aynı VO_2 gibi termokromik bir faz geçişi gösterir. Fakat geçiş sıcaklığı 257°C 'dir. V_2O_5 ince filmleri elektro-kimyasal aktivitesi, yüksek stabilitesi, özel tabaka yapısı ve üstün termoelektrik özellikleriyle son yıllarda bir çok araştırmaya konu olmuştur. Bu özellikleri V_2O_5 ince filmlerinin gaz sensörü, katı hal pilleri için katod, güneş pilleri için pencere ve elektrokromik cihazlarda aktif malzeme olarak kullanılmasına olanak vermiştir [30,31]. Vanadyum pentoksit Vanadyum-Oksijen sisteminin en kararlı bileşiğidir [32]. V_2O_5 ince filmlerinin üretilmesinde birçok yöntem kullanılmıştır. Bunlardan bazıları: vakumda termal buharlaştırma [33,34], RF sıçratma [31], kimyasal buhar birikimi (CVD) [35], elektron ışınıyla buharlaştırma [36] ve atımlı lazer kaplama (PLD) [37] yöntemleridir. VO_2 ve V_2O_5 'ten sonra en çok rastlanan vanadyum oksit fazları arasında V_2O_3 , V_3O_7 , V_4O_9 ve V_6O_{13} sayılabilir.

Kararlı vanadyum oksit durumlarının çeşitliliği ve çokluğu dolayısıyla tek fazdan oluşan bir vanadyum oksidinin üretimi deneysel koşulların çok yüksek bir hassasiyetle kontrol edilebilmesine bağlıdır. Kaplama sonucu elde edilecek vanadyum oksit filmin fazı kaynak malzemesiyle, kaplama tekniğiyle ve kaplama parametreleriyle çok yakından ilgilidir. Uygun deneysel koşulların sağlanmasının ve deneysel parametrelerin kesin olarak belirlenmesinin çok mümkün olmadığı

durumlarda bir veya daha fazla vanadyum oksidin bir arada bulunduğu karışık fazlarla karşılaşmak kaçınılmazdır. Değişik ısı işlemleri uygulayarak bu fazların sayısını arttırmak, çeşitlerini değiştirmek veya elimine ederek sayılarını azaltmak mümkündür. Vanadyum oksitler arasında üretimi en çok amaçlanan VO_2 'nin tek başına üretilmesindeki zorluk dioksitin oluşum koşullarında V_2O_3 , V_3O_5 ve V_2O_5 gibi vanadyum oksitlerin kararlı yapılar göstermesinden ileri gelir.

İnce film ve nano parçacık üretiminde bazı parametreler değiştirildiğinde değişik amaçlara yönelik filmler ve nano parçacıklar elde edilir. Örneğin filmlerin üzerine kaplandıkları taşıyıcı veya taşıyıcı sıcaklığı bu parametrelerden ikisidir. Malzemelerin optik ve yapısal özelliklerinin değiştirmek için aynı malzeme farklı taşıyıcılar üstüne kaplanabilir ya da aynı taşıyıcıya farklı taşıyıcı sıcaklığında kaplama işlemi gerçekleştirilebilir. Ayrıca bir malzemenin özellikleri ve fazı değişik sıcaklıklarda ve değişik ortamlarda ısı işlemleri yapılarak da değiştirilebilir. Tez çalışmasının bazı aşamalarında bu tarz ısı işlemleriyle ilgili örnekler bulunmaktadır.

Tez toplam olarak 5 bölümden oluşmaktadır.

Bölüm 2'de Vanadyum oksitleri ve özelliklerinden bahsedilmiş, faz geçiş karakteristikleri ve yapısal özellikleri anlatılmıştır. Ardından sol-jel kaplama yöntemi hem döndürme metoduyla hem de daldırma metoduyla birlikte anlatılmıştır. Son olarak da tez çalışması içinde kullanılan kaplama sistemlerinin yansıtma ve geçirgenliği, yansıtma ve geçirgenlik katsayıları cinsinden tarif edilmiş ayrıca kırılma indisi, söndürme katsayısı gibi temel optik kavramlar hakkında da bilgiler verilmiştir.

Bölüm 3'te tez çalışmasının deneysel olarak ilerlenişi sunulmuştur. İlk başta taşıyıcıların nasıl temizlenip hazırlandığı tarif edilmiş, daha sonra kullanılan solların değişik reçetelerle hazırlanışı anlatılmıştır. Ardından yapılan değişik ısı işlemlerden bahsedilmiştir. Solların kurumaya bırakılıp toz elde edilmesi ve karakterizasyonda kullanılan ölçüm cihazları da anlatılıp bu bölüm bitirilmiştir.

4. bölümde tartışma ve sonuç kısmı verilmiş, elde edilen verilerin sunulması ve yorumlanması yapılmıştır. Son olarak da yapılan çalışmalardan çıkarılan genel sonuçlar 5. bölümde derlenerek verilmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

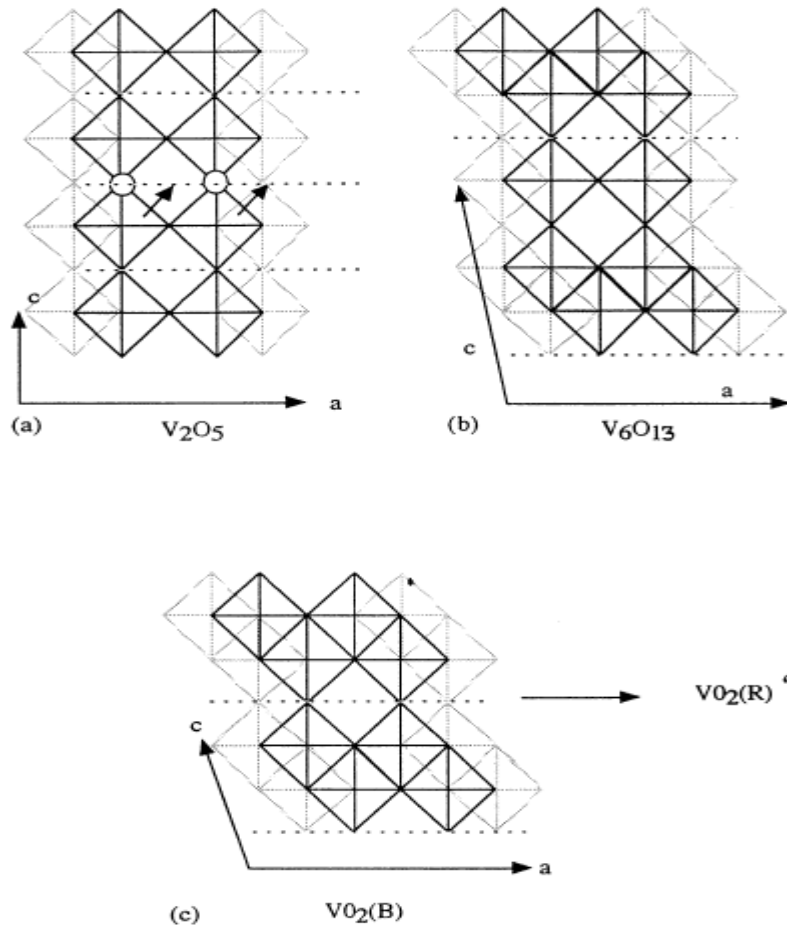
2.1 Vanadyum Oksitler ve Özellikleri

Vanadyum oksijen sistemi uzun yıllardır geniş bir biçimde araştırılmış ve değişik teknolojik uygulamalarda kullanılmıştır. Vanadyum oksitler son yarım yüzyıllık süreçte teorik ve deneysel yoğun madde fiziği ve malzeme bilimi için sürekli bir araştırma konusu olmuştur. Özellikle ince film ve nano parçacık formunda vanadyum oksitlerin üretilmesi hem teknolojik açıdan hem de araştırma açısından önemlidir. Vanadyum oksitler sol-jel, sıçratma, vakumda buharlaştırma ve kimyasal buhar birikimi gibi değişik yöntemlerle hazırlanmıştır [38-43].

Bazı sistemlerin birçok değişik kararlı durumları varken bazı sistemler sadece birkaç kararlı duruma sahiplerdir. Hatta bazı sistemler sadece bir kararlı duruma sahip olabilirler. Vanadyum oksitler birçok kararlı durumu bulunan sistemlerdendir. Vanadyumun değişik değerlikleriyle varolabilmesi nedeniyle birçok değişik oksitleri bulunmaktadır. Tüm vanadyum atomlarının aynı değerliğe sahip olduğu oksitler iyi bilinmektedir. Bunlar değerliği 2 olan VO, 3 olan V_2O_3 , 4 olan VO_2 ve 5 olan V_2O_5 'tir. Bu başlıca vanadyum oksitlerinden VO NaCl kristal yapısına, V_2O_3 korindon kristal yapısına, VO_2 ise rutile kristal yapısına sahiptir. Bu temel vanadyum oksitlerin yanısıra vanadyum atomları değişik değerliklere sahip birçok vanadyum oksit de bulunmaktadır. Örneğin V_2O_3 ve VO_2 arasında homojen V_nO_{2n-1} ($n > 1$) serileri Magneli ve arkadaşları tarafından gözlenmiş [44,45] ve Khachatryan ve Pokrovskii tarafından açıklanmıştır [46]. Bunun yanında VO_2 ve V_2O_5 arasında da bazı oksitler gözlenmiştir. Bunlar arasında V_4O_9 , V_6O_{13} ve V_3O_7 sayılabilir.

Vanadyum oksitler arasında dioksit gösterilen özel ilginin sebeplerinden biri de VO_2 'nin değişik polimorfik yapılara sahip olmasıdır. VO_2 'nin bilinen 4 değişik polimorfik yapısı vardır. Bunlar, VO_2 (R), VO_2 (M), VO_2 (A) ve VO_2 (B)'dir. VO_2 (R) rutile yapıya sahiptir ve en kararlı VO_2 çeşitidir. VO_2 (M) ise monoclinic yapıyla bilinir ve rutile yapının biraz biçimi bozulmuş şekli olarak tarif edilebilir. Bir diğer polimorfik çeşit olan VO_2 (A) tetragonal (dörtgen) yapıya sahip iken VO_2 (B), V_6O_{13} yapısına çok benzer bir monoclinic yapıya sahiptir. Bu 4 polimorfik

yapı da oktahedral köşelerde vanadyum atomları bulunan bir oksijen bcc (cisim merkezli kübik) kristal yapısına dayanmaktadır. Bu bcc oksijen hücresinde vanadyum atomlarının gelebileceği 6 olası oktahedral köşe vardır. VO₂ bileşiğinde bir vanadyum ve iki oksijen atomu bulunacağından oktahedral köşelerin 5/6' sı boş kalacak, 1/6' sı dolacaktır. Bu şekilde hangi yapıların elde edilebileceği problemi dalgaların statik konsantrasyonu teorisi (SCW) kullanılarak ele alınmıştır [47]. Stokiyometrilere her ne kadar aynı olsa da her VO₂ polimorfik grubunun yapıları birbirinden çok farklıdır. Özellikle A ve B polimorfik yapıları M ve R yapılarından iyice ayrılır. Ayrıca A ve B yapılarından R yapısına yapılan geçiş tersine çevrilebilir değildir. Bu yapılar yarı kararlı fazlara denk geldikleri için faz diyagramında da bulunmazlar. Bunun yanında R - M ve A - B grupları farklı yoğunluklara sahiplerdir. R ve M grupları 4,67 g/cm³' lük bir yoğunluğa sahip iken A ve B grupları için bu değer 4,03 g/cm³ tür.

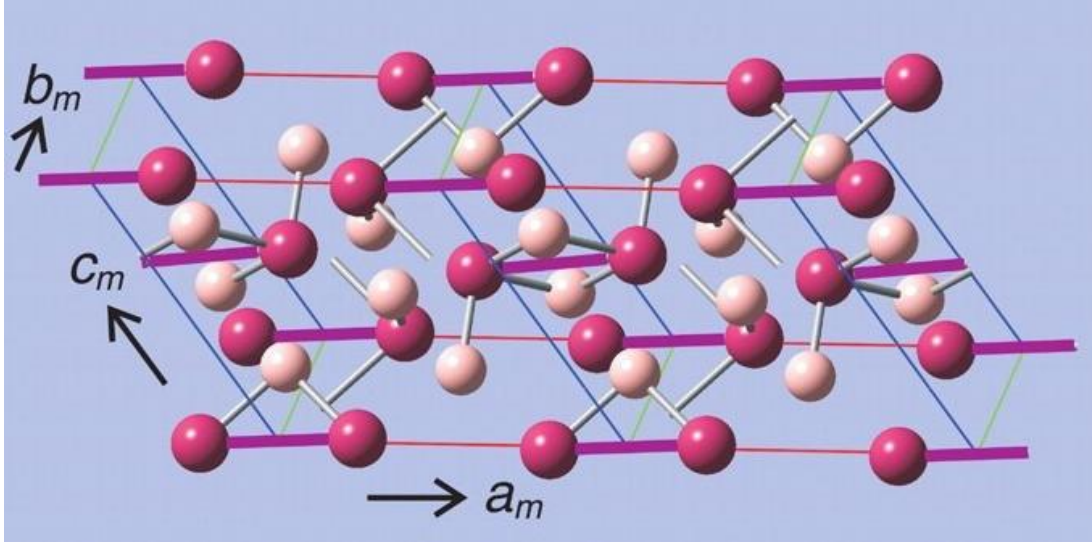


Şekil 2.1 : V₂O₅, V₆O₁₃ ve VO₂(B) arasındaki yapısal ilişkiler [48].

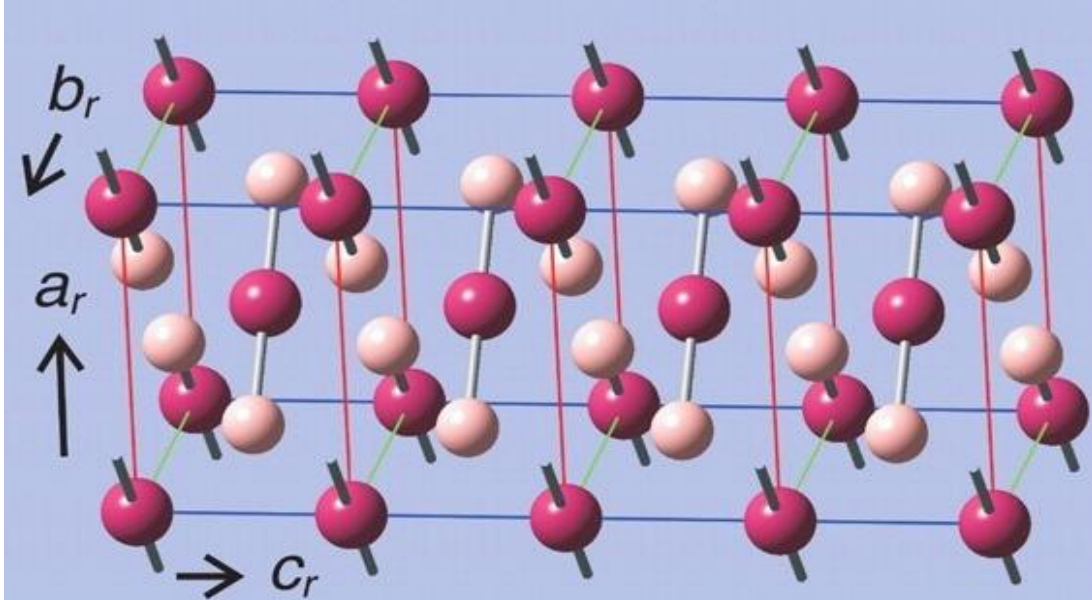
VO₂ (R) polimorfik grubu diğer fazlara göre daha çok araştırmaya konu olmuştur. VO₂ (R) üzerindeki bu ilgi, bu grubun 68°C'deki katı faz geçişinden doğmuştur.

Gerçekte bu geçiş sadece yapıdaki küçük bir bozunuma karşılık gelir. Ama sonuçları oldukça şaşırtıcıdır. 68°C'nin altında VO₂ (M) yapısı var olurken üstünde normal rutile yapı gözlenmektedir. İki vanadyum atomunun eşleşmesi sonucu oluşan bu geişim yalıtkan durumdan metalik duruma çok önemli bir geçişe sebep olur. Bu geçiş de VO₂'nin fiziksel özelliklerinde (elektrik, magnetik, optik, vb...) ani geişimlere sebep olur. Bu geişimler birçok uygulamada VO₂'nin kullanılmasına olanak verir. Aslında Morin'in 1959 yılında gördüğü yarı iletken–metal geçişi sadece bu geri çevrilebilir VO₂ (M) – VO₂ (R) geçiştir. Bu keşif vanadyum dioksitlerle ilgili tüm araştırma ve uygulamaların önünü açmıştır. VO₂ (A) ve VO₂ (B) durumları ise yarı kararlı ara durumlardır. VO₂ (B), amorf yapının VO₂ (M) kristaline çevrilmesi sırasında ortaya çıkar. VO₂ (B)'den VO₂ (R)'ye faz geçişi oldukça dikkat çekici ve sıradışıdır. VO₂ (A) ise VO₂ (B)'nin VO₂ (R)'ye çevrilmesi sırasında bir ara faz olarak gözlenir. VO₂ (A) ilk olarak Theobald tarafından rapor edilmiştir [49] .

Vanadyum oksit sistemiyle ilgili araştırmalarda belki en önemli nokta olan VO₂ (M) – VO₂ (R); yarı iletken-metal geçişi daha ayrıntılı incelendiğinde monoclinic (P2₁/c) 'den tetragonal (rutile – P4₂/mmm) yapıya bir geçiş olduğu görülür. Bu geçiş c-ekseninde küçük bir saptırmayla karakterize edilir. Faz geçişini meydana getiren şey V⁴⁺⁺ - V⁴⁺⁺ çiftlerini oluşturan, düşük sıcaklıktaki antiferromagnetik saptırmadır. Bu olay vanadyum iyonlarının d-elektronlarını yerleştirir. 68 °C'nin üzerinde bu antiferromagnetik saptırma bozulur ve vanadyum d-elektronları iletkenlik bandına geçebilecek şekilde serbest kalarak malzemeye metalik iletkenlik verirler [50]. Fakat geçişin bu yorumla tam olarak açıklanamayan yönleri de vardır. Bu yüzden geçiş modeliyle ilgili daha kapsamlı çalışmalar yürütülmüştür. Sonunda VO₂'nin yarı iletken–metal geçişi (SMT) üzerinde yapılan deneysel ve teorik çalışmalar bu geçişin saf bir Mott (elektronik) geçişi ile spin-Peierls örgü kararsızlığının karışımı olduğunu ortaya koymuştur [51]. Bir dar d-elektron bantlı geçiş metal oksidi olarak VO₂ güçlü bağlı elektron sistemi, sıcaklık, basınç veya katkılama gibi dış etkilere karşı çok duyarlıdır. 68 °C'deki VO₂ (M)–VO₂ (R) geçişi malzemenin elektrik direncinde ve yakın infrared optik özelliklerinde (0,8-2,2 µm) ani geişikliklere sebep olur. Bulk kristallerde dirençteki geişiklik 10³ – 10⁵ mertebelerinde, histeresiz genişliği ise 1°C dolaylarındadır. Diğer yandan ince filmlerde ise histeresiz 10-15 °C civarında olabilmektedir. Hatta nano parçacıklar daha geniş histeresizler gösterdiklerinden bazı özel uygulamalar için uygun olabilirler.



Şekil 2.2 : Vanadyum dioksidin monoclinic kristal yapısı (Pembe renk vanadyum atomlarını, beyaz renk oksijen atomlarını temsil ediyor) [52].



Şekil 2.3 : Vanadyum dioksidin tetragonal (rutile) kristal yapısı [52].

Ayrıca VO_2 nano parçacıklar ve ince filmler tekrarlanan faz dönüşümü döngülerinin yarattığı gerilime karşı bulk kristallerden daha dayanıklıdırlar.

VO_2 haricinde V_2O_3 , V_2O_5 , V_3O_5 , V_4O_7 ve V_6O_{13} gibi vanadyum oksitleri de yarı iletken fazdan metal faza geçiş yapabilirler. Bu geçişler aynı VO_2 'de olduğu gibi elektrik direncinde ve optik geçirgenlik ve yansıtılarda önemli değişimlere sebep olurlar. Geçiş sıcaklıkları vanadyum oksidin O/V oranına göre geniş bir sıcaklık aralığında değişir. Her oksidin geçiş sıcaklığı farklı ve kendine özgüdür. V_2O_5 , VO_2 dışındaki vanadyum oksitler arasında elektrokromizmi ve fotokromizmiyle önemli

bir yer edinmiş ve birçok bilimsel ve teknolojik uygulamada kullanılmıştır. V_6O_{13} ise katod malzemesi uygulamalarındaki kullanımı ile dikkat çekmektedir [53-58].

VO_2 nano parçacık ve ince filmlerin dönüşüm sıcaklıklarının katkılamayla oda sıcaklığına kadar düşürülebilmesi birçok teknolojik uygulamada kullanılmalarını tetiklemiştir. Tungsten (W), %1'lik katkılama başına geçiş sıcaklığını 27 °C düşürmesiyle en etkili dopanttır [59]. Molybdenum (Mo) ise %1'lik katkılama başına geçiş sıcaklığını 15 °C düşürür [60]. Faz değişim sıcaklığı tek element dopant konsantrasyonuna lineer olarak bağlıdır [61,62]. Her ne kadar geçiş sıcaklığı katkılamayla düşürülse de malzeme karakteristiği bu durumdan negatif etkilenmektedir [63]. Örneğin optik geçirgenlik görünür ve infrared spektrumda yarı iletken faz için azalmaktadır. Ayrıca optik ve elektriksel geçiş performansları da katkılama sonucu düşer. Bu sebeplerden dolayı tez çalışmasında vanadyum oksit filmlerine katkılama yapılmamış, katkının pratik kazançları ve filmlere olan etkisinden çok, filmlerin ve nano parçacıkların kendi karakteristikleri üzerine eğilmek amaç edinilmiştir.

2.2 Sol – Jel Kaplama Yöntemi

Sol-jel prosesi, bir sıvı faz içinde bulunan katı taneciklerden oluşan kolloidal süspansiyonların (sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Sol, katı taneciklerin sıvı içerisindeki kararlı bir süspansiyonudur. Solün içerisinde yer alan tanecikler 500 nm ve altında bir büyüklüğü sahip, gözle görülemeyecek kadar küçük parçacıklardır. Bu parçacıkların üzerine etki eden kuvvetler van der Waals kuvvetleri ile elektriksel kuvvetlerdir. Jel ise molekülün çözelti içerisinde genişleyerek makro boyuta ulaşmış halidir. Katı ve sıvı faz arasında, devamlılığı olan bir ara fazdır. Sol-jel yöntemi, kelime anlamıyla solüsyon-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılması olarak kullanılmaktadır. İlk olarak 1840'lerde keşfedilmiştir. 1930'lardan itibaren ise yaygın olarak çalışılmaya başlanmıştır.

Sol- Jel yönteminde kullanılan 3 temel bileşen vardır. Bunlar: başlangıç malzemeleri, çözücüler ve katalizörlerdir. Sol veya jeldeki M katyonunu içeren kimyasal reaktan, kimyasal başlangıç malzemesi olarak adlandırılır. Başlangıç malzemelerinin kimyasal dönüşümleri oldukça karmaşıktır. Bu reaksiyonlar, yoğun kollodial

taneciklerin dispersiyonuna ve onların jeldeki aglomerasyonuna yol açar. Başlangıç malzemelerinin iki ana grubu vardır:

- Metalik tuzlar
- Alkoksitler

Metalik tuzları genel formülü şöyledir:



Burada M metal, X anyonik grup, m ve n ise stokiyometrik katsayılarıdır. Metalik tuzları sulu çözeltilerde kullanmak ucuz fakat reaksiyon kontrolü zor bir sol üretim metodudur. Alkoksitler için genel formül ise şu şekilde gösterilir:



Formülde n alkol grubunun M katyonuyla kombinasyonu gösterilmiştir. İçerdikleri yüksek elektronegatif OR grubundan dolayı, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları oldukça yüksektir. Metal alkoksitin bünyesindeki alkil grupları değiştirilerek fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır. İki başlangıç malzemesi grubunun da çözelti kimyası birbirinden çok farklı olduğu için su ya da organik çözücünün sol-jel işleminde çözücü olarak seçimi kullanılan başlangıç malzemesine bağlıdır. Kullanılacak başlangıç malzemesi film gelişiminde çok önemli bir rol oynadığından kararlı ve düşük zehirlilik seviyesine sahip bir başlangıç malzemesi seçimi çok önemlidir.

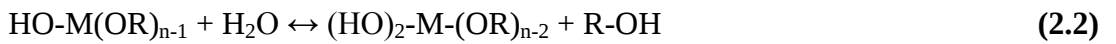
Sol-jel yönteminde çözücü olarak su, alkoller ve alkil halojenürler kullanılır. Su, genellikle sol-jel yöntemi ile sentezlenen seramiklerde ve bazı oksitlerde kullanılmaktadır. Bunun yanında alkoller genellikle metal alkoksitleri çözmek için kullanılır. Bir alkil (R) molekülüne hidroksit (OH) grubu bağlanmasıyla oluşturulurlar ve R-OH olarak gösterilirler. Çözücü olarak kullanılacak alkol, alkoksitin özelliğine göre seçilir. Alkoller polar moleküllerdir. Kaynama noktaları benzer alkanlara göre daha fazladır ve hidrojen bağı yapabilirler. Tüm sıvı alkollerin yoğunlukları yaklaşık olarak 0,8 civarındadır ve dolayısıyla suyun yoğunluğundan düşüktür. Diğer yandan alkil halojenürler, alkil gruplarına halojen bağlanmasıyla elde edilir ve R-X şeklinde gösterirler. Burada R alkil grubunu, X ise halojenleri temsil etmektedir. Onlar da aynı alkoller gibi polar moleküllerdir. Fakat yoğunlukları halojen büyüklüklerine göre farklılıklar gösterir. Halojen büyüdükçe yoğunluk artar. Alkil halojenürler, alkoller ve hidrojen halojenürlerin reaksiyonu ile hazırlanırlar.

Sol-jel yönteminde kullanılan üçüncü bileşen olan katalizörler reaksiyonu hızlandırmak için karışıma katılırlar. Reaksiyonun sadece hızını artırır, reaksiyona girmeden aynen çıkarlar. Asit ve baz katalizörler olmak üzere iki çeşitleri vardır. Asit katalizörler polimerleri hafif bağlarla, baz katalizörler ise kuvvetli bağlarla bağlarlar. Asit katalizörlerle üretilmiş sollar çizgisel ve rastgele dallanmış polimerler oluştururken, baz katalizörlerle üretilmiş sollar yüksek oranda dallanmış kümelerden oluşurlar.

Sol-jel prosesinin esası metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşikler belirli oranlarda çözücü ve katalizörlerle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi, bu solüsyonun belirli sıcaklıklarla karıştırılmasıyla içerisinde birbirini takip eden birçok kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro-kimyasal etkileşimi sonucu bir ağ meydana gelmesi ve bu ağın büyüüp sistem içerisindeki tüm noktalara ulaşarak komple bir yapı elde edilmesidir. Yani sol-jel sentezlemesi bir dizi işlem adımından oluşmaktadır. Çözelti oluşturma bu adımlardan ilkidir. Bu adımda çeşitli başlangıç malzemeleri uygun çözücülerle birlikte kullanılarak reaksiyon sonucunda homojen bir çözelti hazırlanır. Çözelti oluşturmadan sonraki sol-jel adımları şöyle sıralanabilir:

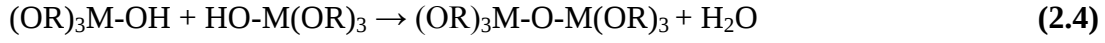
- Hidroliz
- Yoğunlaşma
- Polimerizasyon
- Jelleşme

Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik-bazik ya da nötr şartlarda su ilavesiyle hidroliz olayı gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonunun basamakları şunlardır:

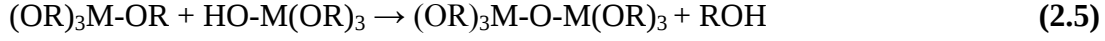


Hidroliz reaksiyonları su ve alkol miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir. Hidroliz hızını etkileyen faktörler: su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi ve sıcaklıktır.

Yoğunlaştırma reaksiyonunda hidrolize uğrayan iki malzeme oksijen köprüsüyle birbirine bağlanırlar:



Eğer bileşenlerden birisi hidrolize uğramamışsa reaksiyon şu şekilde gerçekleşir:



Böyle bir durumda reaksiyon ürünleri tekrar hidrolize uğrarlar. Daha sonra tekrar birleşerek yoğunlaşma reaksiyonunu gerçekleştirirler. Yoğunlaştırma ile büyük, silikon bazlı moleküller elde edilebilir. Bu olay polimerizasyon adını alır. Polimer, monomerlerden oluşan büyük çaplı bir moleküldür. Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç kademede oluşur:

1. Monomerlerin polimerizasyonu sonucu taneciklerin meydana gelmesi
2. Bu taneciklerin büyümeleri
3. Taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşturarak kalınlaşarak jelleşmesi

Bu polimerizasyon adımlarının oluşmasında etkili olan faktörler: pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, konsantrasyon, katalizör ve miktarı, yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresidir.

Sol-jel yönteminin en son adımı olarak polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşmasıyla jel salkımlarının büyümesine jelleşme denir. Jeller zayıf veya kuvvetli bağlardan oluşmalarının yanında mikron boyutunda birbirlerine bağlı olan gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdirler. Özetle sol-jel prosesinde, yoğunlaştırma süresinde ilk olarak karışım çözeltisi sole dönüşür. Daha sonra yoğunlaşmanın devam etmesiyle, oluşan ilk bağlanmalar diğer taneciklere bağlanarak polimerleri oluştururlar. Son olarak bu oluşum tüm çözeltide büyük polimerlerin oluşması ve tüm çözeltinin katı polimer ağları ile kaplanmasına kadar sürer ve bu yapıya da jel adı verilir.

Sol-jel yöntemi fiziksel ve kimyasal buharlaştırma yöntemleriyle karşılaştırıldığında hem ucuzdur hem de üretim boyutlarına ve seri üretime uyarlanması kolaydır. Yöntemin teknolojik olarak en önemli yanı jelleşmeden önce akışkan sol'un daldırma ve döndürme gibi az ekipman gerektiren yaygın ve ucuz yöntemler ile film hazırlamaya uygun olmasıdır. Bunun yanında sol-jel yönteminin diğer yöntemlerle

karşılaştırıldığında bir avantajı da kaplanan filmin gözenek hacmi, gözenek boyutu ve yüzey alanı gibi özelliklerinin tamamen kontrol edilebilmesidir [64].

Sol-jel yönteminin başlıca avantajları arasında şunlar sayılabilir [65]:

- Yöntemin kimyasal yönünün kontrol edilebilir olması
- Hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlaması
- Mikronun altında toz boyutları elde edilebilmesi
- Hazırlanan filmlerin saf olması
- Enerji tasarrufu sağlaması
- Düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi
- Yeni özellikler ve malzemeler elde etmenin mümkün olması
- İnce filmler gibi özel mamüllerin üretimine müsait olması
- Hava kirliliğini minimize etmesi
- Prosesin basit olması
- Geniş yüzeylere uygulanabilmesi
- Hazırlanan ortamla etkileşim olmaması
- Metal katkılarının olanağı vermesi

Yöntemin dezavantajları ise şunlardır [64]:

- Kullanılan başlangıç malzemelerinin pahalı olması
- Uygulamada malzeme kaybının fazlalığı
- Sağlığa zararlı kimyasalların kullanılması
- Yapıda kalıntı karbon yer alabilmesi
- Yapıda kalıntı hidroksil yer alabilmesi
- İşlem süresinin uzun olması
- Solün yaşıyor olması

Sol-jel yönteminin ilk ticari uygulamaları film ve kaplamalar olmuştur. Daldırma ve döndürme metotlarıyla oluşturulan ince filmlerde hem çok az malzeme kullanılır hem de çatlaksız filmler hızlı bir şekilde elde edilebilir. Sol-jel yönteminin çeşitli uygulamaları: aşınmaya dayanıklı kaplamalar, optik amaçlı kaplamalar, gözenekli kaplamalar, fiber optikler, elektronik ve manyetik malzemelerin üretimidir.

Sol-jel kaplamaların birçok fonksiyonları vardır. Bunların en başlıcaları görünür ışık dalga boyunda geçirgen oksitlerin optik özelliklerinden ileri gelir. Sol-jel yöntemiyle

elde edilen kaplamalar verilen dalga boyunda radyasyonları geçirebilir, absorbe edebilir veya yansıtabilir. Kaplamaların fonksiyonlarını altlıklarına göre sınıflandırırsak cam altlık için; kimyasal kararlılık, alkali direnç, mekanik mukavemet, renklendirme ve elektriksel iletme, metal altlık için; korozyon direnci, oksidasyon direnci ve yalıtım, plastik altlık için ise; yüzey koruma ve yansıtma kontrolü fonksiyonları ön plana çıkar.

2.3 Sol – Jel ile İnce Film Kaplama Metotları

Sol–jel prosesi ile sol–jel kaplama yapımında pek çok metot kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri şunlardır:

- Daldırarak Kaplama Tekniği (Dip Coating)
- Döndürerek Kaplama Tekniği (Spin Coating)
- Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating)
- Akış Kaplama Tekniği (Flow Coating)
- Laminer Kaplama Tekniği (Laminar Coating)
- Merdaneli Kaplama Tekniği (Roll Coating)
- Baskı Kaplama Tekniği (Printing)

Genelde cam üzerine sol–jel kaplama metotlarından birini kullanarak elde edilen kaplamaların optik kalitesi yüksektir. Camlar iyice temizlenerek, temiz oda koşulları yaratılarak ve kaplama sıvısı filtre edilerek temiz bir kaplama yapılabilir. Sol–jel prosesinde kullanılan başlıca metotların kaplama gerçekleştirme biçimlerini sırayla şu şekilde özetleyebiliriz: Püskürtme kaplama yönteminde çözeltinin basınçlı bir şekilde nozülünden püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilir. Baskı uygulama tekniğinde ise belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış taslak tabakasına çözeltinin emdirilmesinin ardından malzeme yüzeyine uygulanan baskı ile kaplama gerçekleşir. Bir diğer kaplama yöntemi olan akış kaplamada kaplanacak parça askıda tutularak kaplama çözeltisi üzerinde dökülürken, laminer kaplama yönteminde boru şeklindeki dağıtım ünitesi altlığın yüzeyinin altında fiziksel temas olmadan hareket ettirilerek kaplama gerçekleştirilir. Merdane kaplama yönteminde ise sürekli dönen bir yada birden fazla sayıdaki merdane kullanılarak sürekli hareketli bir altlık yada ağ üzerinde ince sıvı film kaplama işlemi yapılır. Döndürerek kaplama ve daldırarak kaplama teknikleri çok yaygın olarak kullanılan

ana sol-jel kaplama teknikleridir. Tez çalışmasında da bu iki teknik kullanıldığından her iki teknikten de 2.3.1 ve 2.3.2 bölümlerinde ayrıntılı olarak bahsedilecektir.

2.3.1 Daldırarak kaplama metodu

Daldırarak kaplama metodu sol-jel ile film kaplama metotları arasında en önemlilerden biridir. Daldırarak kaplama işlemi, kaplanacak yüzeyin solün içine daldırıldığı ve sıcaklık ve atmosfer koşullarının kontrol edildiği ortamda aynı hızla geri çekildiği bir işlemdir. Düz ve homojen bir kaplama gerçekleştirmek hız kontrolünün titizlikle yapılmasına, mümkün olabildiği kadar düşük titreşimli kaplama yapılmasına ve sıvı yüzeyine bağlıdır. Kaplama kalınlığı esas olarak daldırıp çıkarma hızı, katı bileşimi ve sıvı viskozitesi tarafından belirlenir. Daldırarak kaplama metodu 5 aşamadan oluşur. Bu aşamalar şunlardır:

- daldırma,
- yukarı çekme
- kaplama
- süzülme
- buharlaşma

Daldırma aşamasında taşıyıcı sabit bir hızla solün içine daldırılır. Yukarı çekme aşamasında ise daldırıldığı hızla beklenmeden hemen yukarı çekilir. Kaplama aşamasında taşıyıcının sol ile temas eden noktaları kaplanır. Tek taraflı kaplama elde etmek için taşıyıcının bir tarafı maskelenebilir.

Kaplama aşaması süresince yer çekimi kuvveti, sol ile taşıyıcı arasındaki sürtünme kuvveti ve solün taşıyıcıya tutunmasıyla oluşan yüzey gerilimi kuvveti etkilidir. Süzülme aşamasında bu kuvvetlerin etkisi altındaki bazı sol damlacıkları taşıyıcının kenarlarından süzülerek yüzeyden ayrılırlar. Buharlaşma aşamasında ise süzülme aşamasından sonra süzülmeden kalan sol damlacıkları buharlaşarak uçar. Alkol gibi uçucu çözücüler kullanılıyor ise buharlaşmanın yukarı çekme, kaplama ve süzülme aşamalarında da olması beklenir. En son olarak taşıyıcı üzerinde kalan sol, fırınlama işlemi sonucu film haline dönüştürülür.

Kaplanan filmin kalınlığı (2.6) no'lu formülden hesaplanır;

$$d = 0,94 \left(\frac{\eta u}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta u}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Formülde d film kalınlığı, η sıvı viskozitesi, u taşıyıcı hızı γ_{LV} likit – buhar sıvı yüzey gerilimi, ρ yoğunluk, g yer çekimi ivmesidir. Formülden film kalınlığının daldırma hızı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Ayrıca taşıyıcının sole daldırılıp çıkarılma süresinin film kalınlığını etkilemediği de açıktır.

Daldırarak kaplama metodunun avantajları şunlardır [66, 67]:

- Her şekilde ve boyutta numunenin kaplanması mümkündür.
- Düzgün yüzey elde edilir ve kalınlık kontrol edilebilir.
- Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak kolaydır.
- Maliyeti ucuzdur.
- Çözücü veya çözelti özelliklerine çok duyarlı değildir.
- Fazla miktarda numune aynı anda kaplanabilir.
- Kontrollü atmosferde çalışılabilir.
- Çok katmanlı kaplamalar yapmak mümkündür.
- Kontaminasyon minimum seviyede tutulabilir.

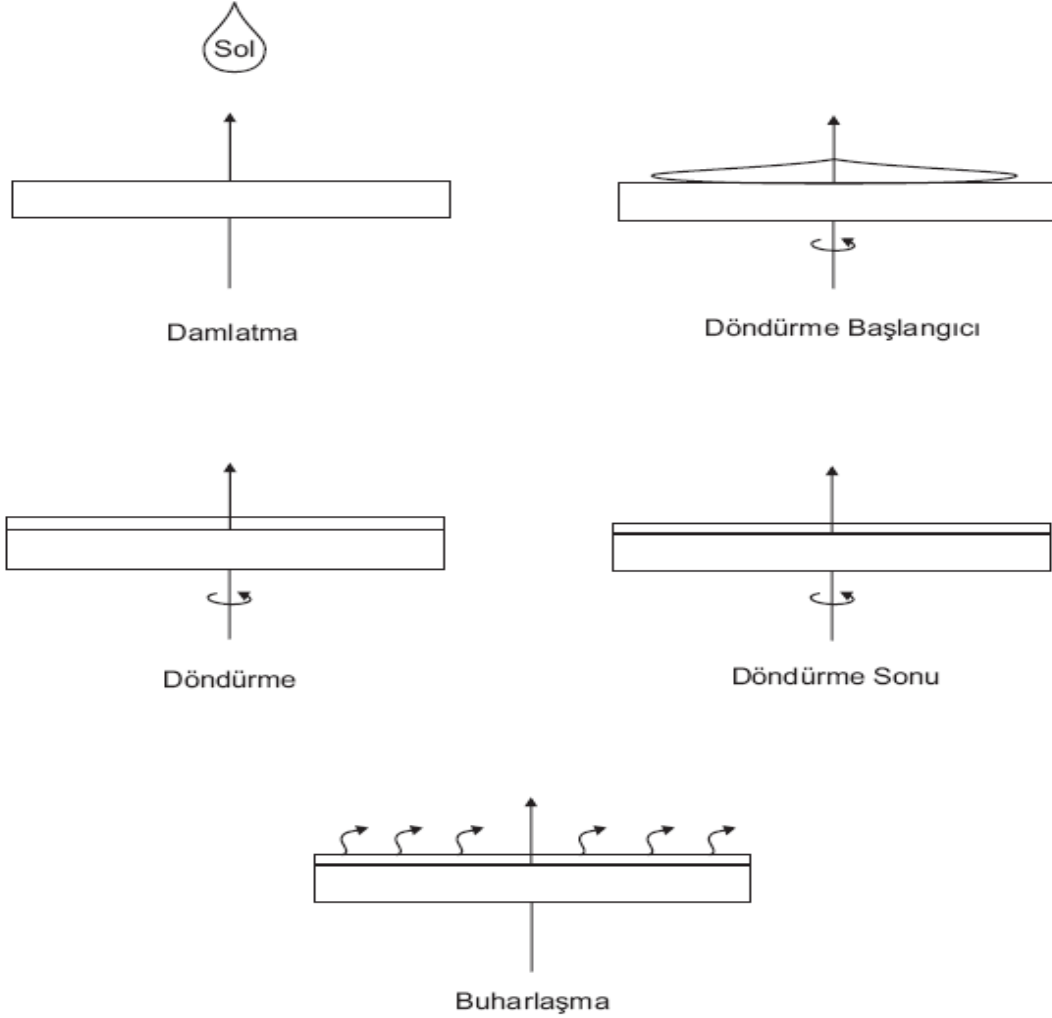
Metodun dezavantajları ise;

- Büyük taşıyıcılar için çok fazla çözelti gerekmesi
- Taşıyıcının her iki tarafından kaplanması dolayısıyla tek taraflı kaplama istendiğinde maskeleme gerektirmesi
- Çok katmanlı sistemler için köşelerin kontaminasyonu dolayısıyla çok iyi bir yöntem olmaması olarak sayılabilir.

2.3.2 Döndürerek kaplama metodu

Döndürerek kaplama metodu uzun yıllardır ince film üretiminde kullanılmaktadır. Bu kaplama metodu ile nanometre mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişen kalınlıklarda filmler elde etmek mümkündür [66]. Tipik olarak döndürerek kaplama işlemi bir çözelti damlasının kaplanacak altlığın üzerine damlatılması ve daha sonra altlığın yüksek dönme hızlarında döndürülmesine dayanır. Döndürerek kaplama metodu beş işlem adımından oluşur:

1. Damlatma
2. Döndürme başlangıcı
3. Döndürme
4. Döndürme sonu
5. Buharlaştırma



Şekil 2.4 : Döndürerek kaplama metodunun evreleri [65].

Düz taşıyıcının kaplanacak kısmı yere paralel olacak şekilde kaplama cihazına yerleştirilir. Daha düzgün bir yayılım için sol taşıyıcının merkezine damlatılır. Yüksek viskozitelerde veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında taşıyıcının tamamen kaplanması için daha fazla sol damlatılmalıdır. Döndürme işlemi başladıktan sonra merkezci kuvvetten dolayı sol taşıyıcı üzerinden dışarıya doğru yayılır. Bu yüzden dış ortamı korumak için dış ortamla kaplama alanı arasında bir bariyer yerleştirilmelidir. Yüzeyi terk eden sıvı miktarı film inceldikçe azalır. Çünkü film inceldikçe akışkanlığa karşı direnç büyür. En sonunda yüzeyi terketmeden kalan

çözelti taşıyıcı yüzeyine ince film olarak homojen bir şekilde yayılır. Kaplama sırasında ve sonrasında bir miktar çözücü buharlaşır. Yöntemde buharlaşma oranı oldukça düzenlidir. Kaplama süreci bittiğinde elde edilen film ıslak bir film, havada veya ısıtma işlemiyle kurutulmalıdır [68].

Döndürme sonunda filmin kalınlığı taşıyıcı üzerinde her yerde aynıdır [69]. Döndürme aşaması ile döndürme sonu aşaması arasındaki film kalınlığı zamana bağlı olarak (2.7) formülü ile verilir:

$$d(t) = \frac{d_0}{\left(1 + \frac{4\rho w^2 d_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (2.7)$$

Formülde d_0 ilk kalınlık, ρ yoğunluk, w açısal hız, η viskozite ve t zamandır. Döndürme başlangıcı adımı filmler düzgün kalınlıkta değilken, döndürme ve döndürme sonu adımlarında denkleme uyacak şekilde düzgün bir kalınlığa kavuşurlar. Kaplama sonrası ulaşılan son kalınlık ise (2.8) bağıntısı ile verilir:

$$d_{\text{son}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{ç}}}{\rho_{\text{ço}}}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_{\text{ço}} w^2}\right) \quad (2.8)$$

Burada $\rho_{\text{ç}}$ çözücü yoğunluğu, $\rho_{\text{ço}}$ başlangıçtaki çözücü yoğunluğu, η viskozite, w açısal hız ve e buharlaştırma aralığıdır. Elde edilenden daha kalın bir film elde etmek için kaplama hızı düşürülebilir, sol konsantrasyonu artırılabilir [70] veya filmin kat sayısı artırılabilir. Son film kalınlığı ve diğer film özellikleri viskozite, kuruma hızı, katı oranı, yüzey gerilimleri gibi çözelti özelliklerine ve devir hızı, hızlandırma oranı gibi işlem şartlarına bağlıdır.

Döndürerek kaplama metodunun diğer metotlara kıyasla bazı avantajları vardır. Bu avantajlardan bazıları şunlardır [65, 68]:

- Vakumda buharlaştırma ve sıçratarak kaplama cihazlarına göre cihazları çok daha ucuzlardır.
- Büyük taşıyıcılar bile az bir miktar sol ile kaplanabilir.
- Sol kaybı az olur.
- Çok hızlı bir tekniktir, zamandan kazanç sağlar.

- Çok katmanlı uygulamalar için idealdir.
- Ticari ekipmanlarının bütün türlerini edinmek mümkündür.

Metodun bazı dezavantajları ise şöyle sıralanabilir [65, 68]:

- Sadece simetrik taşıyıcılar için verimli bir metottur.
- Temiz tutulması kolay değildir.
- Ancak düz numuneler kaplamak için kullanılabilir.
- Büyük taşıyıcıları homojen kaplaması zordur.
- Çözücünün hızlı buharlaşması durumunda homojen kaplamalar elde edilemez, geç buharlaşan çözücü ise malzemeyi çözmez.

2.4 Temel Optik Kavramlar

Işık yayılırken veya maddesel ortamlarla etkileşirken çeşitli olaylar gerçekleşir. Bunlardan en önemlileri kırılma, soğurma ve yansımadır. Işık ara yüzeylerden geçerken bir miktarı yansır, geriye kalan kısmı ise ortama girer ve ortam boyunca yayılır. Farklı iki ortamı ayıran ara yüzeye ışık geldiğinde gelen akı yoğunluğunun bir parçası yansımış bir dalga biçiminde geri döner, kalanı da kırılmış bir dalga olarak sınırı geçer. Kırılma olayı sonucu ışık dalgaları girdikleri ortamda serbest ortama göre daha yavaş yayılırlar. Hızdaki bu azalma Snell yasasına uyacak bir şekilde ışığın bükülmesine yol açar. Fakat ışığın şiddeti kırılma olayından etkilenmez.

Soğurma, ışığın şiddetinin ilerledikçe azalması olayıdır. Eğer yayılma boyunca ışığın frekansı ortamdaki atomların geçiş frekansı ile rezonansa ise oluşur. Sadece soğurulmayan ışık ortamdan geçebileceğinden ortamın geçirgenliği soğurma ile yakından ilgilir. Seçici soğurma birçok optik malzemenin renklenmesine neden olur. Soğurma sonucu ışık enerjisinin bir kısmı çarpışmalarla birlikte ısı şeklinde ortama aktarılır. Işık ortamla etkileştikten sonra yönünün ve bazen de frekansının değişmesi olayına ise saçılma denir. Saçılma sonucu fotonların toplam sayısında bir değişme olmaz, fakat ileri yönde gidenlerin sayısı azalır; çünkü ışık diğer yönlerde doğru tekrar yönelmiştir. Böylece saçılma da aynı soğurma gibi zayıflatıcı bir etkiye sahip olur.

Metallerin optik özelliklerinin karakterize edilmesinde iki optik sabit çok önemlidir. Bunlar kırılma indisi (n) ve söndürme katsayısı (k). Kompleks kırılma indisi bu iki çokluktan meydana gelir ve denklem (2.8)'deki şekilde verilir:

$$n^* = n + ik \quad (2.8)$$

Kırılma indisi, ışığın boşluktaki hızının herhangi bir ortamdaki hızına oranı olarak tanımlanır. Söndürme katsayısı ise ortam boyunca ilerleyen ışığın absorpsiyonunun ölçüsüdür. Bu iki sabit dalgaboyuna ve sıcaklığa bağlıdır. Soğurucu bir ortam için eğer elektromanyetik dalga ifadesini yazarsak formülün her iki sabiti de içerdiğini görürüz.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{\frac{-w k x}{c}} e^{i w \left(t - \frac{n}{c} x \right)} \quad (2.9)$$

Burada $\vec{E}_0$ ortamda $x = 0$ noktasında ölçülen dalganın elektrik alanı; $\vec{E}$, t zaman sonra $x = 0$ noktasından x kadar mesafe uzaklıkta ölçülen elektrik alan vektörü; w kaynağın açısal frekansı ve c ışık hızıdır.

Işığın optik bir ortam tarafından soğurulmasının ölçüsü soğurma katsayısıdır. Soğurma katsayısı α ile ifade edilir. Söndürme katsayısı ile aralarındaki ilişki (2.10) ifadesiyle verilmiştir. [71, 72] :

$$\alpha = 4\pi k / \lambda_0 \quad (2.10)$$

Denklemde λ_0 vakumdaki dalga boyudur. Bandlar arası geçişte foton enerjisi ile soğurma katsayısı arasındaki ilişki ise [73]:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^m \quad (2.11)$$

bağıntısı ile verilir. Denklemde A bir sabit, E_g yasak band aralığı, m ise geçiş türünü belirleyen katsayıdır. Bu katsayı dolaylı geçişler için 1/2, 2 ve yasak geçişler için 3/2 değerlerini alır. Foton enerjisi olan $h\nu$ ' ye karşılık $(\alpha h\nu)^{1/m}$ eğrileri çizilerek lineer kısımlar enerji eksenine ekstrapole edilirse E_g bulunur.

Farklı dalgaboyları ve farklı geliş açıları için ışığın polarizasyonu, yansıtması ve geçirgenliği ince film optiğinin araştırdığı temel fiziksel özelliklerdir. Bu özellikleri filmin kompleks kırılma indisi ve kalınlığının bir fonksiyonu olarak ışığın

elektromanyetik teorisinden belirlemek mümkündür. Yansıtma ve geçirgenlik Fresnel denklemleri tarafından verilir. Fresnel denklemleri ışığın polarizasyonuna göre değişim gösterir. Eğer gelen ışın n_m kırılma indisine sahip bir ortamdan, n_{m-1} kırılma indisine sahip bir ortama giriş yapıyorsa p-polarizasyonu için, yani elektrik alan vektörünün ışığın gelme düzlemine paralel olduğu durumda geçirgenlik (t_m) ve yansıtma (r_m) katsayıları aşağıdaki bağıntılarla verilir [74]:

$$r_{mp} = \frac{n_m \cos \phi_{m-1} - n_{m-1} \cos \phi_m}{n_m \cos \phi_{m-1} + n_{m-1} \cos \phi_m} \quad (2.11)$$

$$t_{mp} = \frac{2n_m \cos \phi_m}{n_m \cos \phi_{m-1} + n_{m-1} \cos \phi_m} \quad (2.12)$$

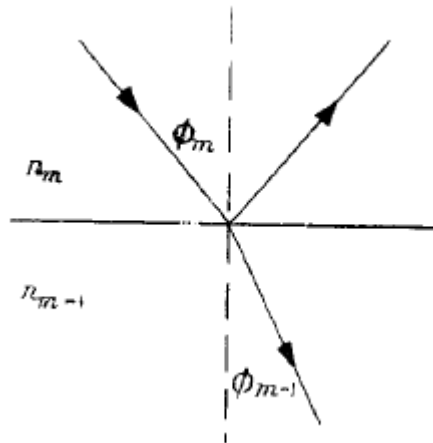
Elektrik alan vektörünün ışığın gelme düzlemine dik olduğu durumda yani s-polarizasyonunda ise bağıntılar değişir:

$$r_{ms} = \frac{n_m \cos \phi_m - n_{m-1} \cos \phi_{m-1}}{n_m \cos \phi_m + n_{m-1} \cos \phi_{m-1}} \quad (2.13)$$

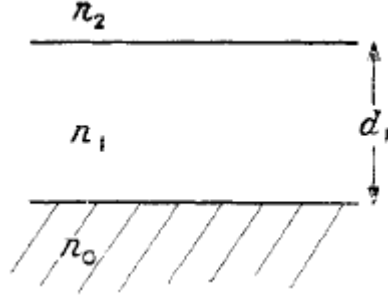
$$t_{ms} = \frac{2n_m \cos \phi_m}{n_m \cos \phi_m + n_{m-1} \cos \phi_{m-1}} \quad (2.14)$$

Denklemlerdeki ϕ_m ve ϕ_{m-1} açıları sırasıyla gelme ve kırılma açıları olup birbirleriyle Snell yasasıyla bağıntılıdır [74] :

$$n_m \sin \phi_m = n_{m-1} \sin \phi_{m-1} \quad (2.15)$$



Şekil 2.5 : Gelen, yansıyan ve kırılan ışınlar [74].



Şekil 2.6 : Tek bir film [74].

Tek bir film için kırılma indisi n_1 ve kalınlık d_1 olarak alınırsa yansıtma ve geçirgenlik katsayılarının genlikleri (2.16) ve (2.17) denklemlerinde verilmiştir [74] :

$$R = \frac{r_2 + r_1 \exp(-2i\delta_1)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2i\delta_1)} \quad (2.16)$$

$$T = \frac{t_1 t_2 \exp(-i\delta_1)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2i\delta_1)} \quad (2.17)$$

Burada faz değişimi δ_1 ve ν şöyle tanımlanır:

$$\delta_1 = 2\pi\nu n_1 d_1 \cos \phi_1 \quad (2.18)$$

$$\nu = 1/\lambda \quad (2.19)$$

Denklemdaki ϕ_1 kırılma açısıdır.

Yansıyan ve geçen ışınlarla dik kesit birim alandaki saniye başına düşen enerjiler $n_0 R R^*$ ve $n_2 T T^*$ ile verildiğinden yansıtma (reflectance) ve geçirgenlik (transmittance) şöyle yazılır [74] :

$$\mathbf{R} = R R^* = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{T} = \frac{n_2}{n_0} T T^* = \frac{n_2}{n_0} \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2} \quad (2.21)$$

Bu iki denklem kırılma indisleri cinsinden de yazılabilir. Taşıyıcının kırılma indisi n_0 , filminki n_1 ve ortamınki n_2 alınırsa dik geliş için [74];

$$r_1 = \frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \quad (2.22)$$

$$t_1 = \frac{2n_1}{n_1 + n_0} \quad (2.23)$$

$$r_2 = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \quad (2.24)$$

$$t_2 = \frac{2n_2}{n_2 + n_1} \quad (2.25)$$

Bu durumda:

$$\mathbf{R} = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos 2\delta_1}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos 2\delta_1} \quad (2.26)$$

$$\mathbf{T} = \frac{8n_0n_1^2n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos 2\delta_1} \quad (2.27)$$

olarak yazılır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Taşıyıcıların Hazırlanması ve Temizlenmesi

İnce film kaplamalarında seçilecek taşıyıcı türü çok önemlidir. Taşıyıcılar filmlere mekanik olarak destek sağlamanın yanında elektronik uygulamalarda yalıtkan olarak da kullanılırlar. Ayrıca taşıyıcılarla film kimyasal olarak etkileşmemelidir. Kullanılacak taşıyıcılar mekanik olarak dayanıklı olmalı ve filmin yapışmasını yeterli miktarda sağlamalıdır. Bunun yanında taşıyıcının yüzeyi düz ve pürüzsüz olmalı ve taşıyıcılar her zaman temiz olmalıdır.

Tüm çalışma boyunca döndürerek kaplama metodu için taşıyıcı olarak 2,5 cm x 2,5 cm x 0,1 cm boyutlarında Corning 2947 camları kullanılmıştır. Bu camlar 350-1000 nm dalgaboyu aralığında oldukça düzgün geçirgenlik ve yansıtma spektrumlarına sahip olduklarından üzerlerine kaplanan malzemenin optik karakterizasyonu için ideal taşıyıcılardır. Ayrıca oldukça pürüzsüz yüzeylere sahip oldukları için yapısal ve yüzeysel karakterizasyon için de uygunlardır. Taşıyıcılar önce saf su ile yıkanmış ve 7 dakikalığına saf su içinde ultrasonik banyoda (Bandelin, Sonorex RK100, 35 kHz) tutulmuştur. Ardından asetonlu pamukla silinen taşıyıcılar bu sefer aseton içinde 15 dakikalığına ultrasonik banyoda temizlenmiş, daha sonra da hava akımında kurutulmuşlardır.

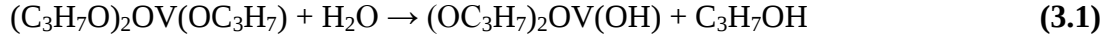
3.2 Sol Hazırlanması

3.2.1 Vanadium tri-isopropoxide oxide kullanılarak sol hazırlanması

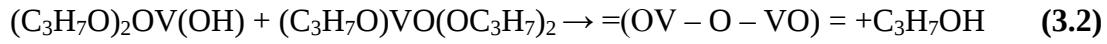
Çözeltiyi hazırlamak için ilk önce yaklaşık %3 oranında vanadium tri-isopropoxide oxide ($\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$), yaklaşık %96 oranında isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) ve % 0.03 oranında asetik asit (CH_3COOH) 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. 30 dk. sonra ilk eklenenin yaklaşık üçte biri oranında isopropanol ilave edildi ve şeffaf renkli karışım 2 saat daha karıştırıldı. Bu karışım basamakları boyunca beherin ağzı açık bırakıldı böylece havadaki nemle birlikte hidrolizin daha

verimli gerçekleşmesi sağlandı. Hazırlanan sol ortalama %50 nem ve 17 °C’de 1 aydan fazla bir süre bozulmadan kalmıştır.

Hidroliz reaksiyonunda asetik asidin katalizör olarak çok önemli bir rolü vardır. Basitleştirilmiş hidroliz reaksiyonu şu şekilde gösterilebilir [75]:



Bazı hidroksil bağları kurulduktan sonra hemen komşu alkoksi gruplarıyla reaksiyon meydana gelir ve oksit ağı oluşur [75]:



Yoğunlaşmış oksit ağı hidroliz şartları elverdiğince genişler.

3.2.2 Vanadium oxyacetylacetone kullanılarak sol hazırlanması

Vanadium oxyacetylacetone ($VO(acac)_2$) 0.125 mol/l oranında metanole eklendi. 2 saatlik karıştırmanın ardından sol bir hafta beklemeye bırakıldı.

$VO(acac)_2$ diğer vanadyum alkoksitleriyle karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. Öncelikle çökmeye ve aşırı hidrolize karşı dirençlidir. Ayrıca bu başlangıç malzemesi için vanadyumun değeri 4’tür. Bu da değeri 5 olan diğer vanadyum alkoksitlerinin aksine indirgenmiş H_2 atmosferine gerek duymadan VO_2 üretimine olanak verir. $VO(acac)_2$ için ısıtma ekipmanı diğer vanadyum alkoksitlerinde olduğu kadar önemli değildir. Son olarak $VO(acac)_2$ diğer vanadyum başlangıç malzemelerine kıyasla daha ucuz ve daha az zehirlidir [76].

3.3 Filmlerin Kaplanması

3.3.1 Döndürerek kaplama ile filmlerin kaplanması

$VO(OC_3H_7)_3$ ’den üretilen sol döndürerek kaplama metoduyla Corning 2947 taşıyıcılar üzerine 3, 5 ve 7 kat kaplandı. Kat başına 100 mikrolitre sol kullanılırken, damlatılan sol 2000 rpm’de 20 sn döndürülerek filmler kaplandı. Her kat için filmin kurummasını sağlamak ve sağlıklı bir kaplama elde etmek için filmler etüv fırında 100 °C’de 10 dk kurutuldu. Kaplama işlemi % 40 ± 5 nem, 19 ± 3 °C’de gerçekleştirildi.

$VO(acac)_2$ ’dan üretilen sol ise üretiminden sonra 1 haftalık bekleme süresinin sonunda döndürerek kaplama yöntemiyle 3000 rpm hızında 20 saniyelik bir

programla yine Corning 2947 taşıyıcılar üzerine kaplandı. Kaplanan filmler 80°C’de 20 dakika süreyle kurutuldu. Filmlerin kalınlığını arttırmak için bu işlem tekrarlanarak 3, 5 ve 7 kat kaplanmış numuneler elde edildi. Kaplama işlemi 50 ± 5 nem ve 17 ± 2 °C sıcaklıkta yapıldı.

3.3.2 Daldırarak kaplama ile filmlerin kaplanması

Sadece $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ’den üretilen sol kullanılarak daldırarak kaplama metoduyla döndürerek kaplanan filmlerle karşılaştırma amaçlı kaplandı. Taşıyıcı olarak 6 cm x 1,2 cm x 0,1 cm boyutlarında Corning 2947 camları kullanıldı. Sol, taşıyıcı boyutlarına uygun dar bir tübe koyularak daldırma hızı 107 mm/dk olarak ayarlandı. Taşıyıcıların bir yüzeyi maskelenerek tek taraflı bir kaplama yapılması sağlandı. Döndürerek kaplama prosedüründe uygulanan kaplama arası kurutma işlemi aynı sıcaklık ve sürede daldırarak kaplanan örnekler için de uygulandı.

3.4 Toz Vanadyum Oksit’in Elde Edilmesi

$\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ’den üretilen sol hiçbir ısı işlem uygulanmaksızın oda şartlarında kurutulduğunda ağzı kapalı tüp için yaklaşık bir yıl, ağzı açık tüp için ise yaklaşık bir aylık bir süre sonunda malzemenin tamamen tozlaştığı görüldü. Tozlaşma süreci ağzı açık tüp için belirli zaman aralıklarıyla adım adım izlendi ve şu gözlemlere varıldı: Bir haftanın sonunda solün miktarının azaldığı, çözücünün bir miktar uçtuğu, renginin sarardığı ve içinde küçük parçacıklar oluştuğu görüldü. İkinci hafta solün iyice siyahlaştığı, miktarının çok azaldığı ve hafifçe jelleşmeye başladığı görüldü. Üçüncü hafta tübün içinde çok az sıvı kaldığı ve solün siyah çamurumsu bir kıvama kavuştuğu gözlemlendi. Dördüncü hafta sonunda tübün içinde hiç sıvı kalmadığı kahverengi–sarı renkli tozların ve bu tozlardan oluşan tablet şeklinde katı bir kütlenin oluştuğu görüldü. Tüm bu kuruma işlemi % 48 ile % 63 arasında değişen nem ve 12 °C ile 19 °C arasında değişen sıcaklıkta hava ortamında yapıldı.

3.5 Isıl İşlemler

Başlangıç malzemesi olarak $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ kullanılan sol’dan üretilen filmler 55, 60, 65, 70, 75, 100 ve 150 °C’lerde etüv fırın kullanılarak 1’er saat termal işleme tabi tutuldu. Bu ölçümlerle filmlerde düşük sıcaklıklarda kalıcı faz değişimlerinin olup olmadığı kontrol edildi. Bunun yanında hava ve azot ortamında daha yüksek

sıcaklıklarda değişik ısıtıl işlem süreçleri kullanılarak değişik özelliklerde ve değişik fazlarda filmler elde edilmeye çalışıldı. Vanadyum oksit fazlarını ayrı ayrı tek başlarına elde etmek genel amaç olarak belirlendi ve ısıtıl işlemlerin seyri bu yönde gelişti. Asıl amaç ise vanadyum dioksidi diğer fazlardan bağımsız olarak elde etmektir. Bu yüzden iki değişik sol reçetesi denenerek çeşitli ısıtıl işlemler sonucunda elde edilen malzemelerin fazları araştırıldı ve vanadyum dioksitde hangi parametreleri değiştirerek ulaşılabileceği düşünöldü. Azot ortamında 1 saat ve 2 saat 500 °C, hava ortamında 1 saat 400°C ve 500 °C'lik ısıtıl işlemler çalışmada vanadyum dioksit için denenilen 4 temel ısıtıl işlem sürecidir.

3.6 Film, Toz ve Sıvı Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

3.6.1 Optik ölçümlerde kullanılan cihazlar

Filmlerin optik karakterizasyonu için geçirgenliklerine (**T**), yansıtımalarına (**R**), kırılma indislerine (**n**), söndürme katsayılarına (**k**) ve kalınlıklarına bakılmıştır. Bu ölçümlerde Aquila marka NKD-7000V model spektrofotometre kullanılmıştır. Ölçümler 30°'lik geliş açısıyla, s-polarizasyonunda 300-1000 nm dalga boyu aralıklarında 5 nm hassasiyetle alınmıştır. Filmlerin kırılma indisleri, söndürme katsayıları ve kalınlıkları bu cihazın yazılımı olan Pro-optix Version 4.3. ile hesaplanmıştır. Ayrıca ısıtılan bir tabla yardımıyla sıcaklığı değiştirilen filmlerin anlık geçirgenlik değerleri Ocean Optics marka USB4000 model Fiber Optik Spektrometre ile saptanmıştır.

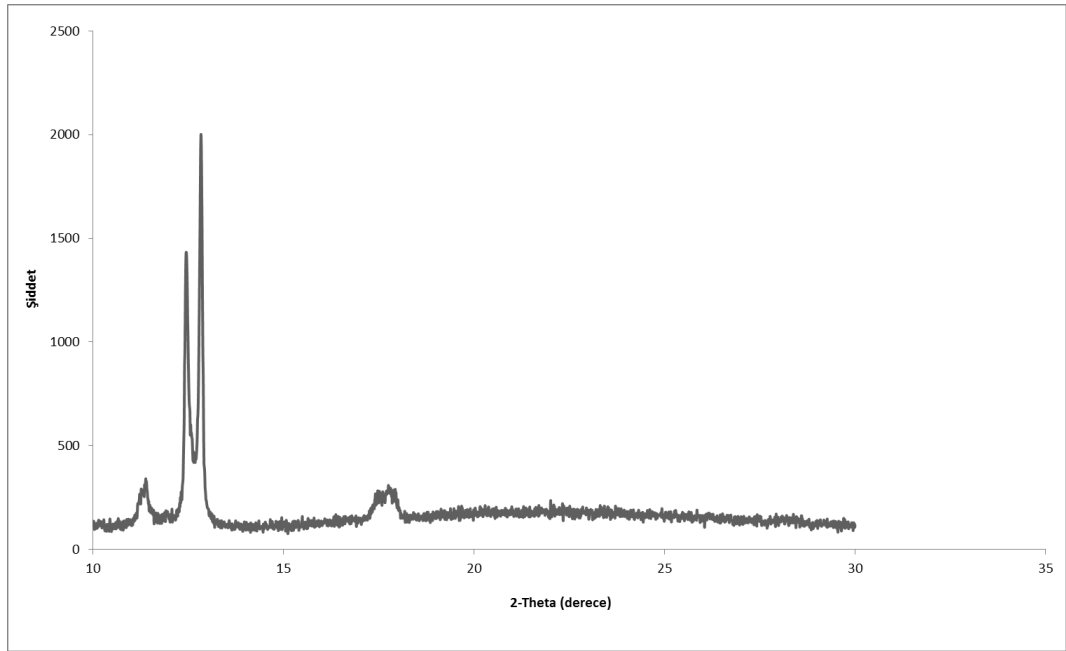
3.6.2 Yapısal ölçümlerde kullanılan cihazlar

Filmlerin kristal yapısı hakkında bilgi almak için X-ışını kırınımı ölçümleri GBC-MMA model XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde Cu-K α radyasyonu kullanılmış ve ölçümler 10°-80° aralığında yapılmıştır. Shimadzu SPM-9500J3 model AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) cihazı ile filmlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi alınırken Veeco Dektak 150 model yüzey profilometresi ile ise filmlerin kalınlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1 Yüksek Sıcaklıklarda Yapılan Isıl İşlemlerin Film Stokiyometrisine Etkisi

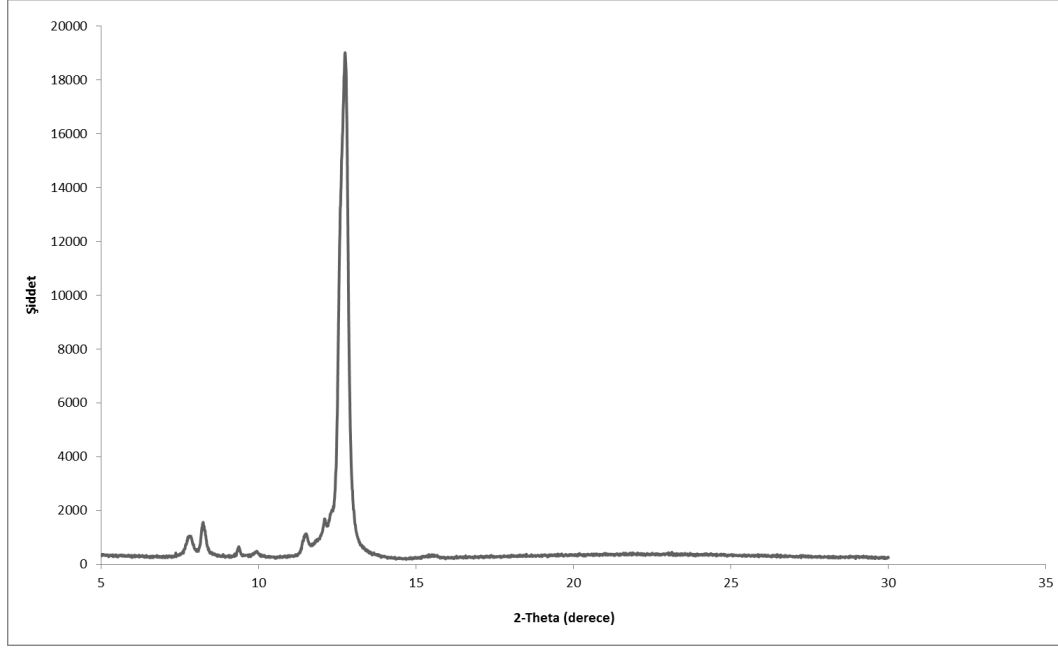
Vanadium tri-isopropoxide oxide kullanılarak hazırlanan sol'den elde edilen filmler değişik ısıl işlemlere maruz bırakılarak VO₂ fazını diğer vanadyum oksit fazlarından bağımsız olarak, tek başına elde etmek amaçlanmıştır. Denenen her değişik ısıl işlem sürecinin sonunda XRD cihazı kullanılarak elde edilen filmler karakterize edilmiştir. Yapılan ilk ısıl işlem hava ortamında 500 °C'de 1 saatlik bir süreçtir. Bu ısıl işlemin sonucu Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : 500°C'de hava ortamında 1 saat ısıl işlem gören filmlerin XRD spektrumu.

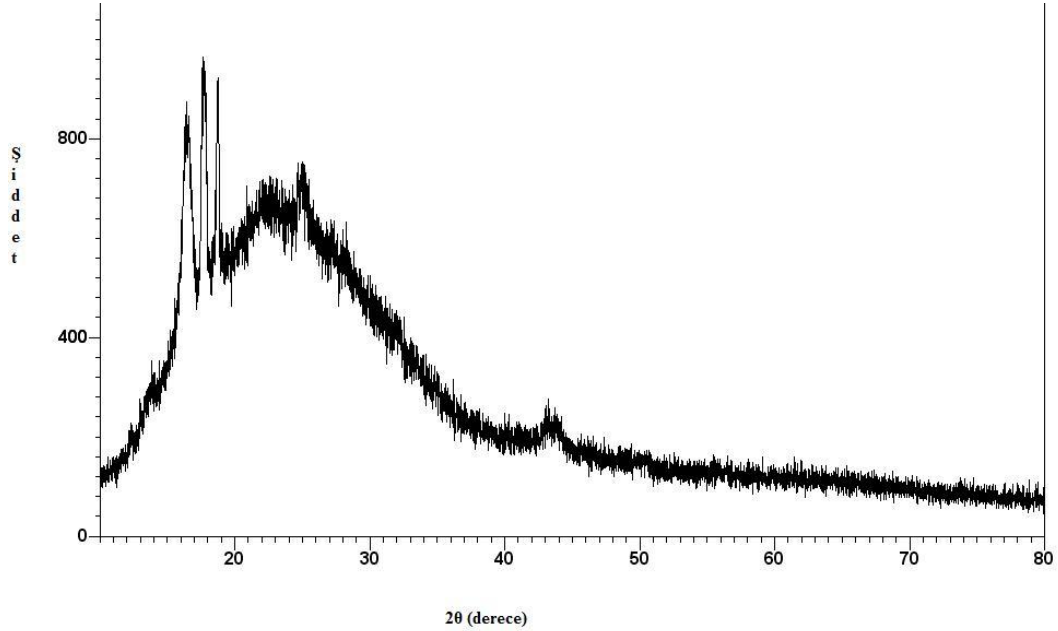
Şekil 4.1'deki XRD spektrumundaki pikler literatürde V₂O₅, V₂O karışık faz filmlerine karşılık gelmektedir.

Daha sonra aynı solden yapılan filmler bu sefer azot ortamında 1 saatlik 500°C'lik bir ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu ısıl işlem sonucu elde edilen filmlerin XRD spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu şekildeki pikler literatürdeki V₃O₇, V₂O karışık faz filmleriyle uyumaktadır.



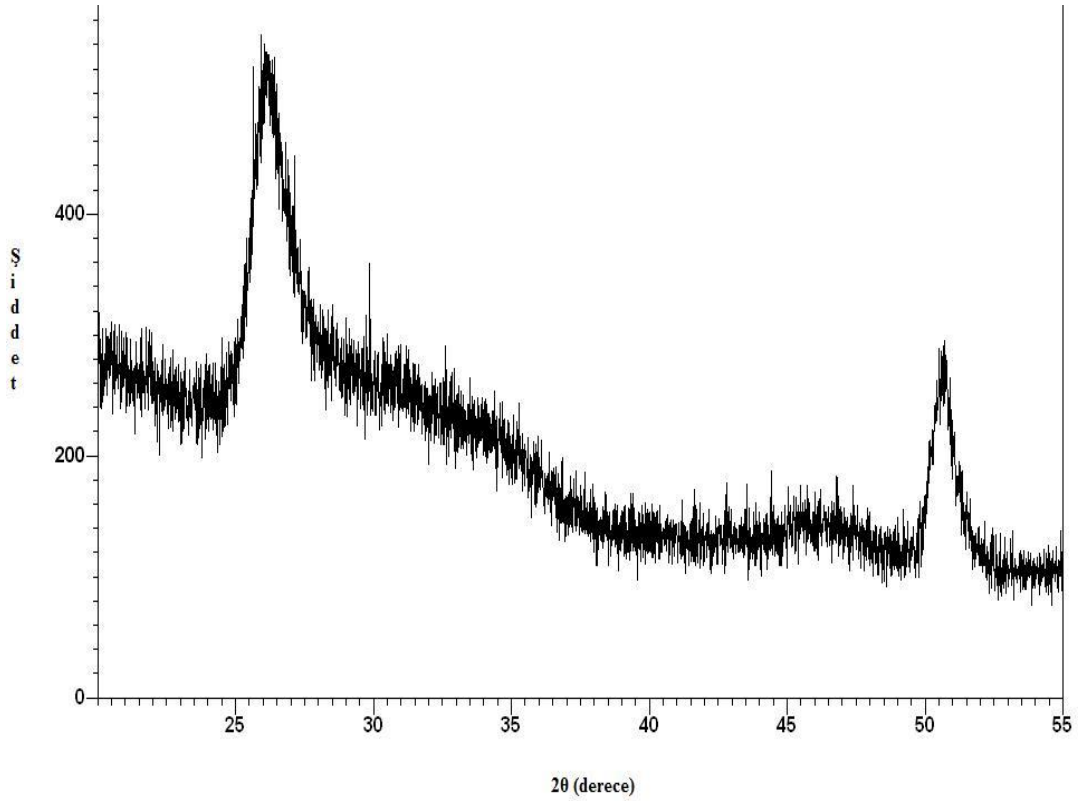
Şekil 4.2 : 500°C’de azot ortamında 1 saat ısıtım gören filmlerin XRD spektrumu.

Üçüncü denemede yine aynı solden yapılan filmler 500 °C azot ortamına koyuldu. Fakat bu sefer filmler tüp fırında 2 saat tutuldu. Elde edilen filmlerin XRD spektrumu Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Bu pikler literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında filmlerin V_2O_5 , V_4O_9 ve V_6O_{13} fazlarının bir arada bulunduğu bir faz yapısına sahip olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.3 : 500°C’de azot ortamında 2 saat ısıtım gören filmlerin XRD spektrumu.

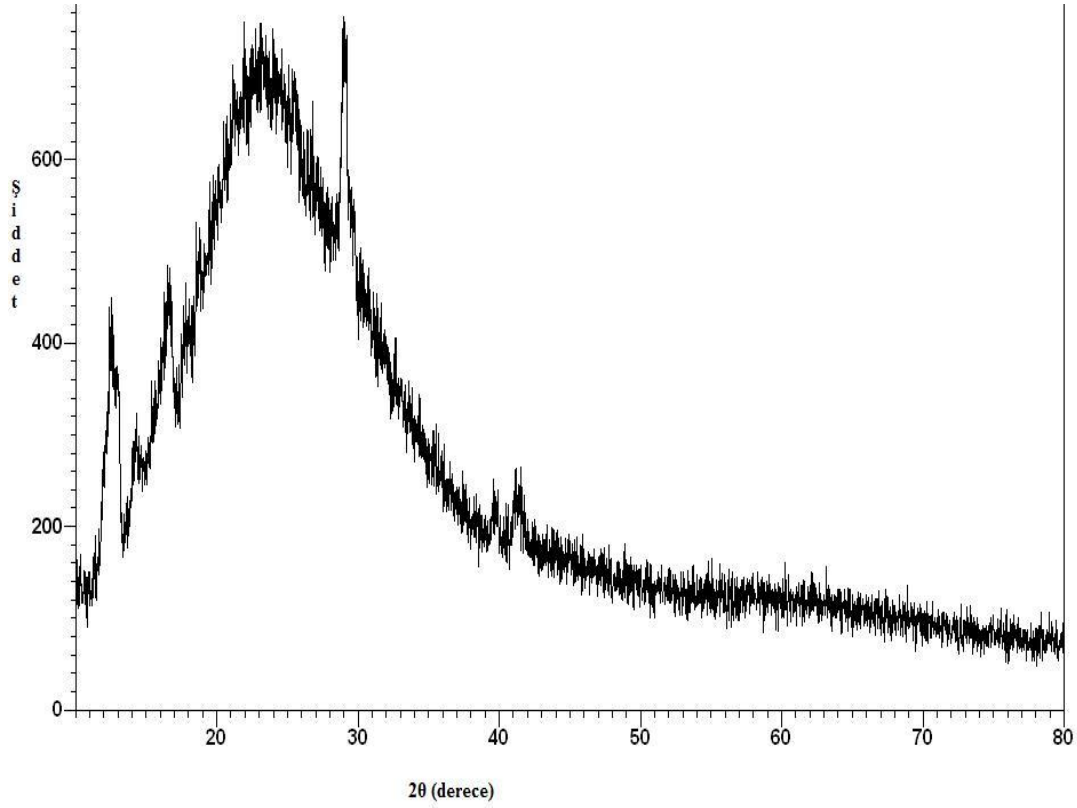
Vanadium tri-isopropoxide oxide kullanılarak hazırlanan sol'den elde edilen filmler hiçbir ısıtma işlemi tabi tutulmadıklarında amorf bir yapı göstermekte olduklarından bu filmlerin karakterizasyonlarını XRD ile yapmak mümkün olmamıştır. Bu sebeple filmlerin kaplandığı sol kurumaya bırakılmış, toz haline geldiğinde ise yorumlanabilecek bir XRD ölçümü nihayet gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüme ait XRD spektrumu Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4 : Vanadium tri-isopropoxide oxide kullanılarak hazırlanan solün kurutulmasıyla elde edilen tozun XRD spektrumu.

Şekil 4.4'de verilen spektrum Philips X'pert Highscore isimli yazılım kullanılarak analiz edilmiş ve tozun, dolayısıyla da ısıtma işlemi yapılmamış filmlerin VO₂(B) fazına sahip oldukları saptanmıştır. Burada 26° civarındaki 100 piki (110) kristal düzlemine karşılık gelmektedir. 51° civarındaki pik ise (312) düzlemine aittir.

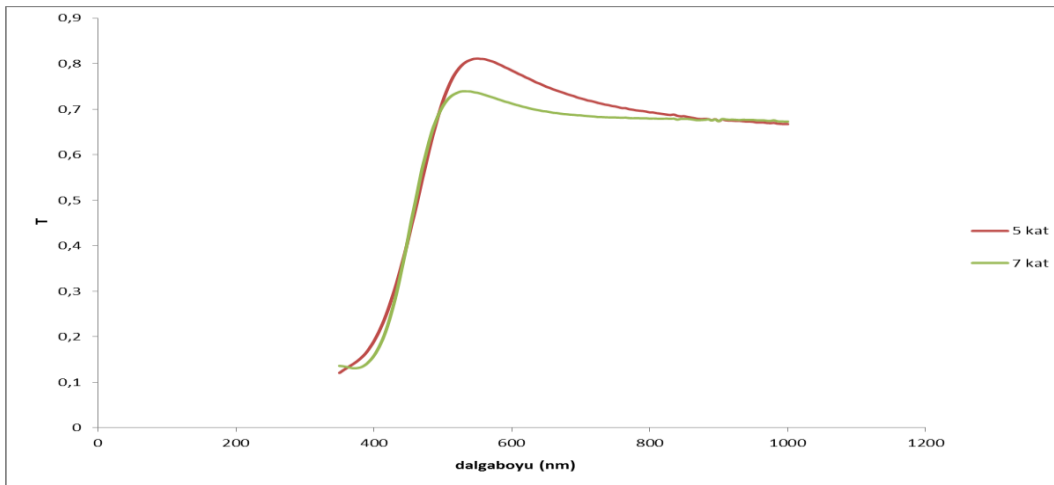
Son olarak hava ortamında 400 °C'de 1 saatlik bir ısıtma işlemi vanadium tri-isopropoxide oxide kökenli ince filmlere uygulanmış ve Şekil 4.5'deki XRD spektrumu elde edilmiştir. Literatürdeki iki değişik çalışmayla [62,77] çok büyük oranda uyum sağlayan bu grafik filmlerin VO₂(M) yapısına sahip olduklarını göstermiştir. Şekil 4.5'de 29° civarındaki pik (001) düzlemine karşılık gelmektedir. 39° ve 41° pikleri ise sırasıyla (-211) ve (-210) düzlemlerine aittirler.



Şekil 4.5 : 400°C’de hava ortamında 1 saat ısıtım gören filmlerin XRD spektrumu.

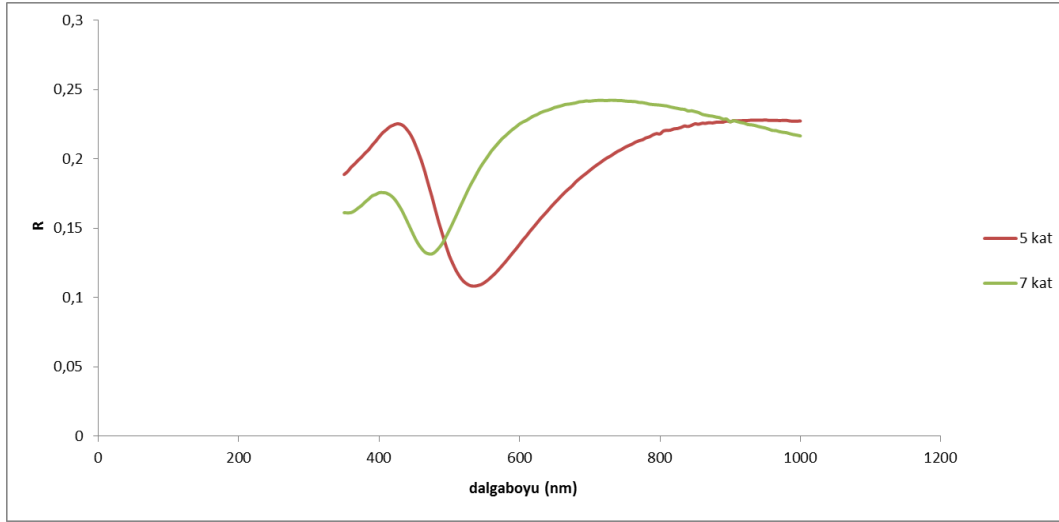
4.2 Kalınlık Değişiminin ve Düşük Sıcaklıklardaki Isıl İşlemlerin Filmlerin Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

VO₂ (B) ince filmlerinin optik özelliklerine kalınlıklarının ve düşük sıcaklıktaki ısıtım işlemlerin etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.6’da daldırarak kaplama yöntemiyle kaplanan 5 ve 7 katlı filmler için geçirgenlik değerleri görülmektedir.



Şekil 4.6 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 5 ve 7 katlı filmlerin geçirgenlik - dalga boyu değişimleri.

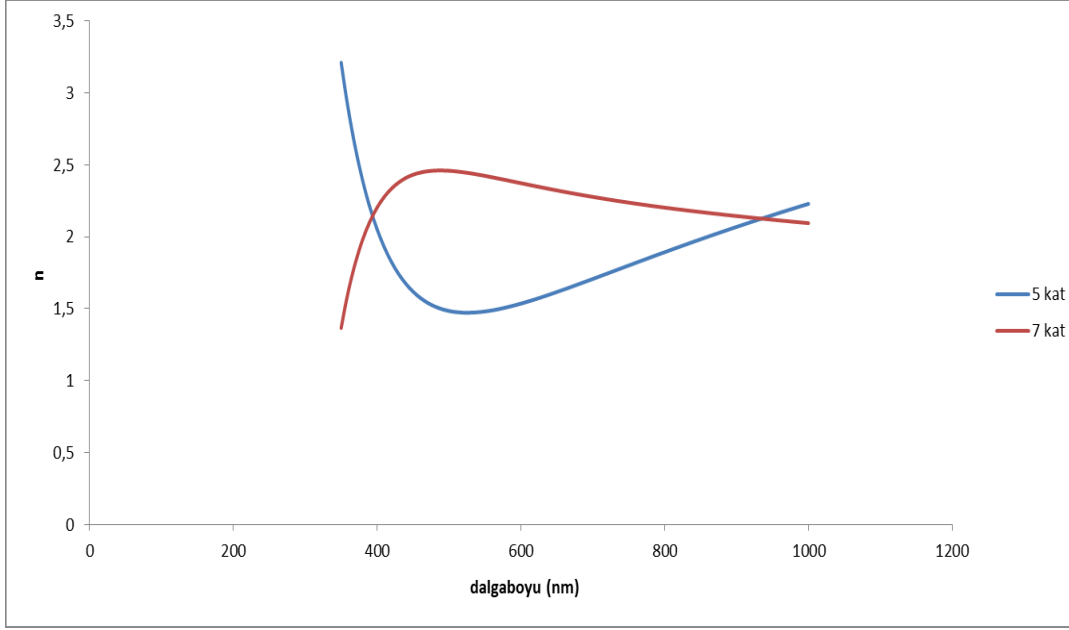
Her iki filmin de geçirgenlik değeri yaklaşık 400 nm den başlayarak hızla artmakta 5 katlı film için 550 nm de % 82'lere varmakta sonra hafif bir düşüşle 770 nm'de % 70 civarına inmektedir. 7 katlı film için ise 535 nm'de % 74 ile en yüksek değerine erişmekte daha sonra azalarak 650 nm'de % 70'e inmektedir. Isıl işlemsiz filmlerin geçirgenlikleri beklendiği gibi kalınlık arttıkça azalmaktadır. Şekil 4.7 aynı filmlerin yansıtma oranlarının dalga boyuna göre değişimini vermektedir. Şekilde her iki film için de girişim etkisi görülmekte ve beklendiği gibi geçirgenliğin maksimum olduğu dalga boylarında yansıtma 5 katlı film için 0,1 % ve 7 katlı film için de 0,13 % minimum değerlerini göstermektedir Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 ise sırasıyla kırılma indisi ve söndürme katsayısı değerlerini vermektedir.



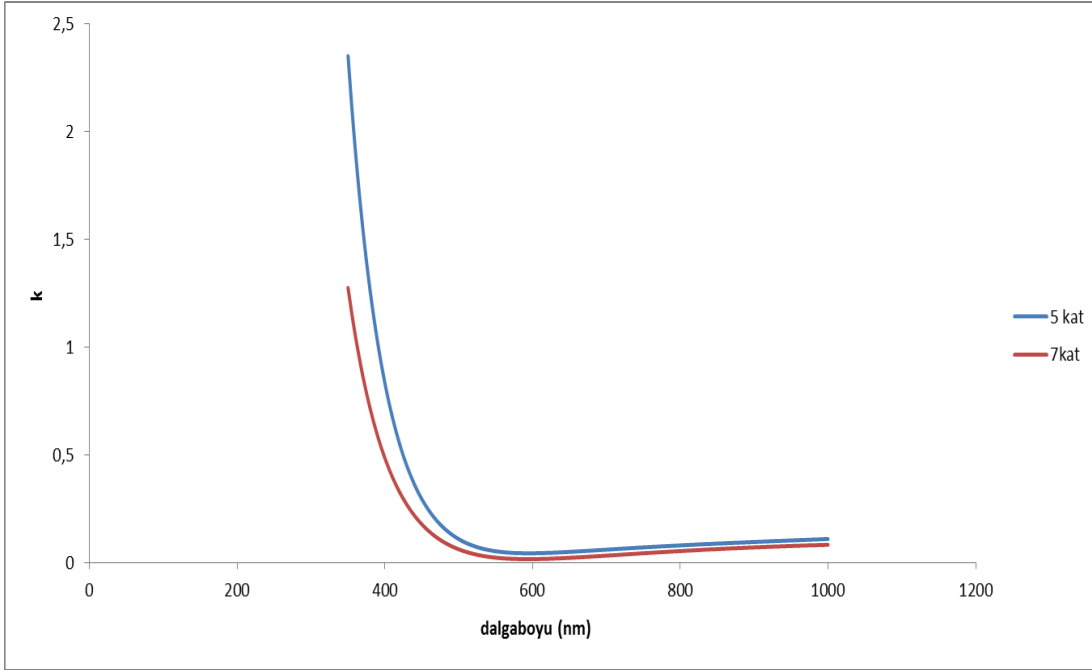
Şekil 4.7 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 5 ve 7 katlı filmlerin yansıtma - dalgaboyu değişimleri.

Şekil 4.7'deki yansıtma değerlerinin maksimum ve minimumlarının kayması filmlerin kalınlıklarının değişmesinin sonucu olarak ortaya çıkan girişim etkisine bağlanabilir.

Şekil 4.8'de beklendiği gibi kalın filmin kırılma indisinin spektrumun büyük bir bölgesinde daha büyük olduğu görülmektedir. Şekil 4.9'da filmlerin söndürme katsayılarının dalga boyuna göre değişimi görülmektedir. 5 ve 7 kat filmler için çok yakın değerlere sahip olan söndürme katsayısı 450-500 nm dalgaboyları arasında çok hızlı bir şekilde azalmış ve 600 nm dalgaboyunda sıfıra yaklaşmıştır. Bu durum filmlerin bu dalga boyları arasında iyi geçirgen olduklarını göstermektedir. Yani söndürme katsayısı verileri geçirgenlik verileriyle örtüşmektedir.



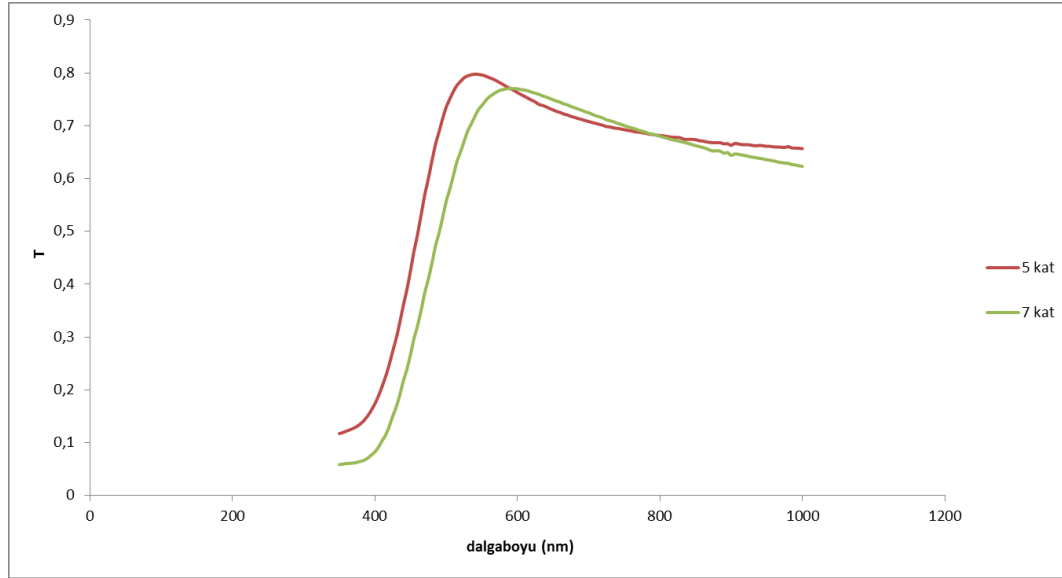
Şekil 4.8 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan filmlerin 5 ve 7 katlı filmlerin kırılma indisi - dalgaboyu değişimi.



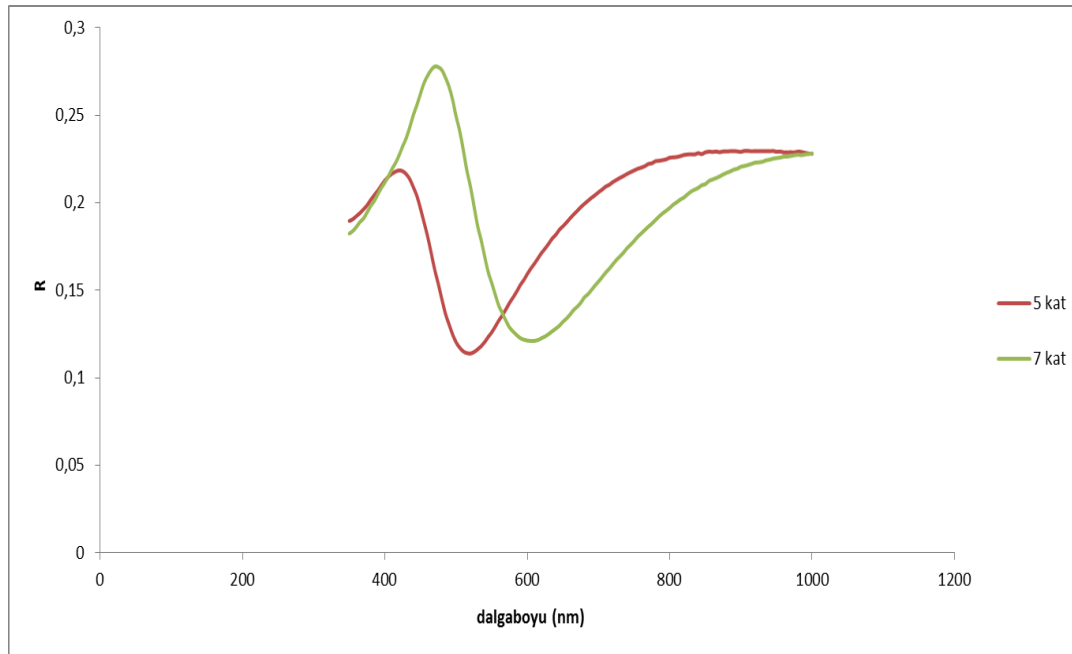
Şekil 4.9 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 5 ve 7 katlı filmlerin söndürme katsayısı - dalgaboyu değişimleri.

70 °C'de 1 saatlik ısıtılma işlemine tabi tutulmuş VO₂ (B) filmleri için de geçirgenlik-yansıtma ölçümleri ve kırılma indisi-söndürme katsayısı hesaplamaları yapılmış, düşük sıcaklıktaki ısıtılma işlemlerin filmlerin optik özelliklerinde önemli değişiklikler yapıp yapmadığı araştırılmıştır. Bu filmler için geçirgenlik, yansıtma, kırılma indisi

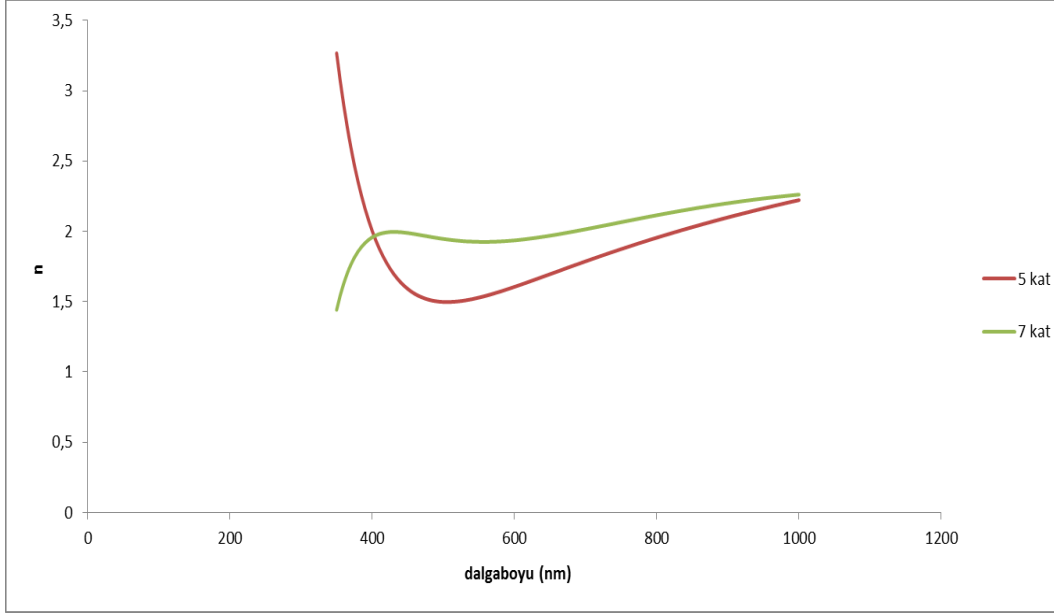
ve söndürme katsayısı değerlerinin dalga boyu ile değişimleri sırasıyla Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir.



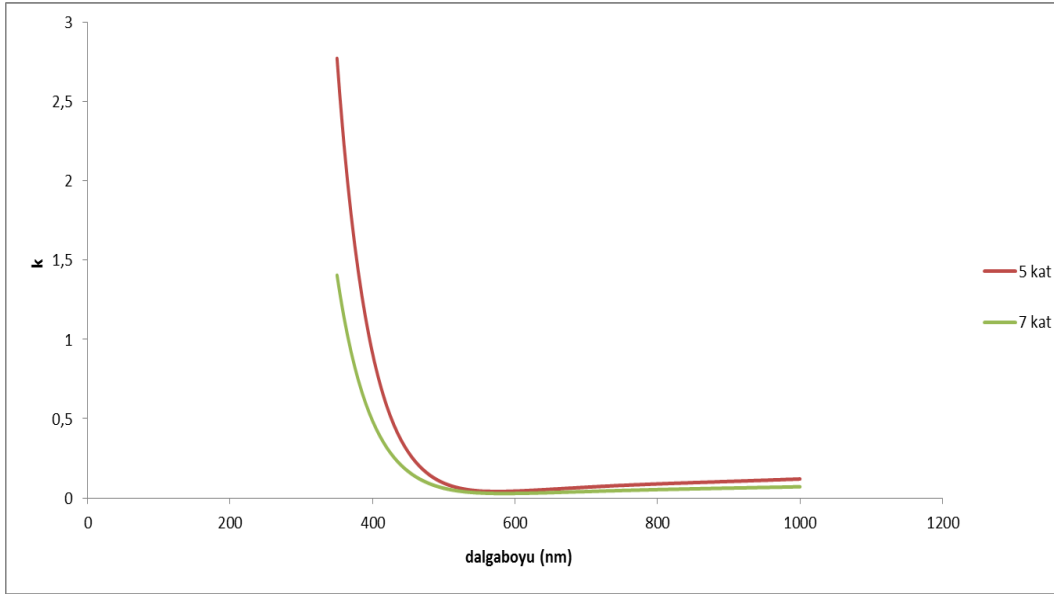
Şekil 4.10 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 70 °C’de 1 saatlik ısıtıl işlem yapılan 5 ve 7 katlı filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu değişimleri.



Şekil 4.11 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 70 °C’de 1 saat ısıtıl işlem yapılan 5 ve 7 katlı filmlerin yansıtma-dalgaboyu değişimleri.



Şekil 4.12 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 70 °C'de 1 saat ısıtıl işlem yapılan 5 ve 7 katlı filmlerin kırılma indisi - dalga boyu değişimleri.

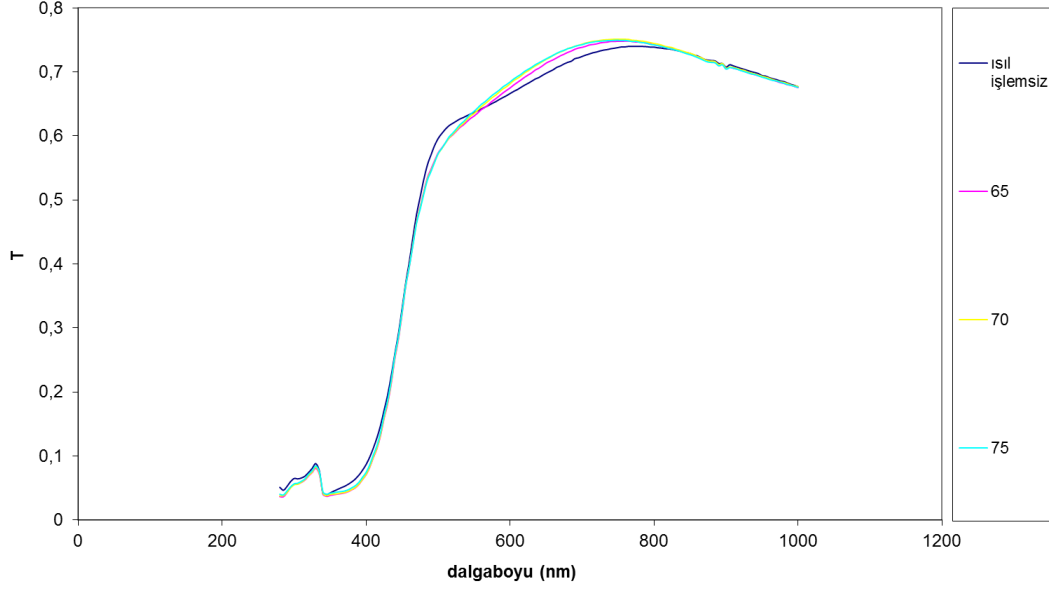


Şekil 4.13 : Daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan 70 °C'de 1 saat ısıtıl işlem yapılan 5 ve 7 katlı filmlerin söndürme katsayısı-dalga boyu değişimleri.

Şekillerden görülebileceği gibi filmlere 70 °C'de 1 saatlik bir ısıtıl işlem yapılması durumunda genel davranışlar ısıtıl işlem yapılmamış filmlere benzemektedir. Ancak filmlerin maksimum geçirgenlikleri ısıtıl işlemsiz halde 5 ve 7 katlı örnek için sırasıyla % 82 ve % 74 iken ısıtıl işlem yapılmış örnekte bir miktar artarak % 83 ve % 77 olmuştur. Filmlerin kırılma indislerine bakıldığında ısıtıl işlem yapılan örneklerde indis değeri bir miktar azaldığı görülmüştür. Bu durum söz konusu sıcaklıkta film

içinden organik maddelerin buharlaşması ile gözenekli yapının artması şeklinde yorumlanabilir.

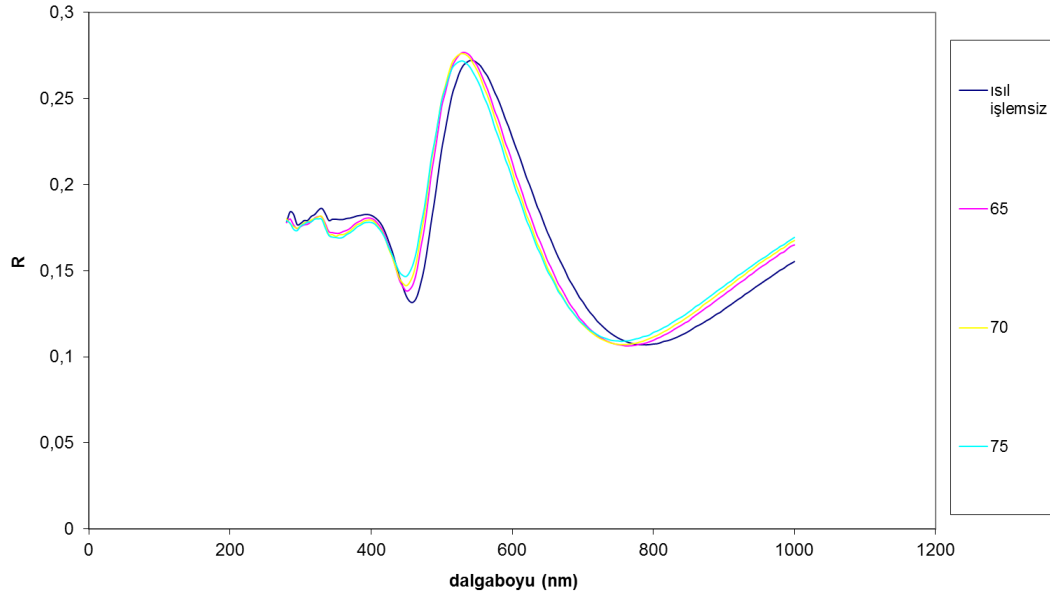
Döndürerek kaplama yöntemiyle 5 kat kaplanmış VO₂ (B) filmlerinin 1'er saatlik 65, 70 ve 75 °C'lik ısıt işlemler sonucundaki geçirgenlik değerlerinin ısıt işlemsiz geçirgenlik değerleriyle karşılaştırılması Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14 : Döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan 65, 70 ve 75 °C'de 1 saatlik bir ısıt işlem yapılmış filmlerin geçirgenlik değerlerinin ısıt işlemsiz filmlerle karşılaştırılması

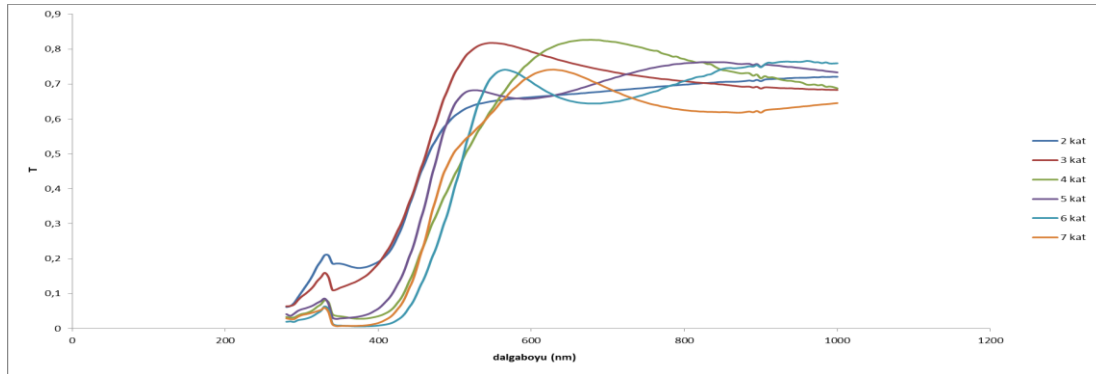
Şekil 4.14'de görüldüğü gibi 400 nm'den başlayarak tüm filmler aynı özelliği göstermektedir. Geçirgenlikleri hızla artarak geçirgenliğin maksimum olduğu 600-800 nm aralığında en büyük geçirgenlik değerini 75 °C'de 1 saat ısıt işlem yapılan numune göstermiştir. Bu durum söz konusu sıcaklıklarda filmlerdeki organik malzemelerin çıkışı sonucunda gözenekli yapının artması ile açıklanabilir. Sıcaklıkların birbirlerine yakın olması nedeniyle bu değişimi çok büyük olmamıştır

Şekil 4.15'de verilen yansıtma değerlerinde görülen maksimum-minimum kaymaları filmlerdeki girişim etkisinin bir kanıtı olup, film yapısındaki değişimi daha açık bir şekilde göstermektedir.

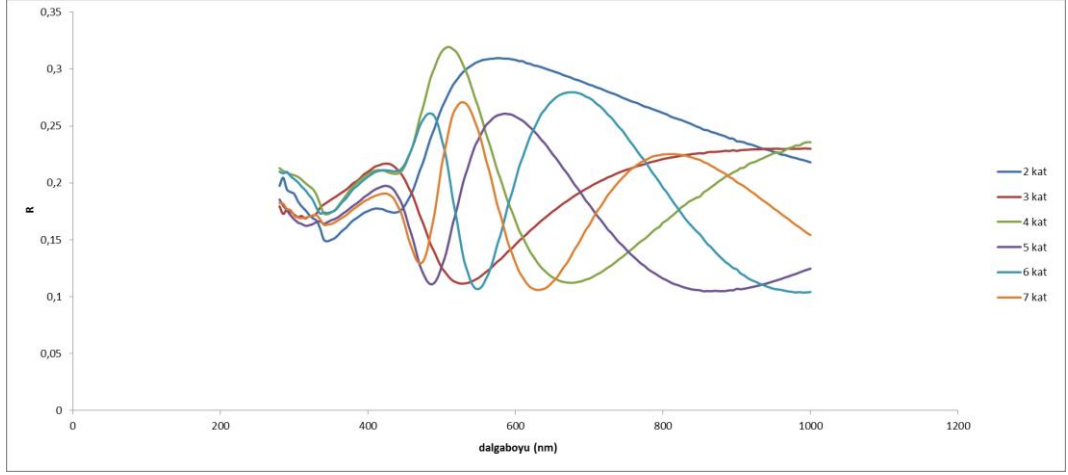


Şekil 4.15 : Döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan 65, 70 ve 75 °C'de 1 saatlik bir ısıtma işlemi yapılmış filmlerin yansıtma değerlerinin ısıtma işlemi yapılmamış filmlerle karşılaştırılması

Filmlerdeki kalınlık farkının getirdiği girişim etkisini daha iyi gözlemleyebilmek için döndürerek kaplama metoduyla 2 kattan 7 kata kadar değişik kalınlıklarda filmler kaplanmış ve filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.16'da filmlerin geçirgenlik değerleri, Şekil 4.17'de ise aynı filmleri yansıtma değerleri görülmektedir. Filmlerdeki kalınlık değişiminin optik yol farkları yaratması ve bunun da yapıcı ve yıkıcı girişimlere yol açması grafiklerdeki maksimum ve minimum noktalarının kayması sonucunu doğurmuştur. Bu filmlerin kalınlıkları profilometre cihazı ile ölçüldüğünde kalınlıkların 70 - 170 nm arasında değiştikleri görülmüştür.

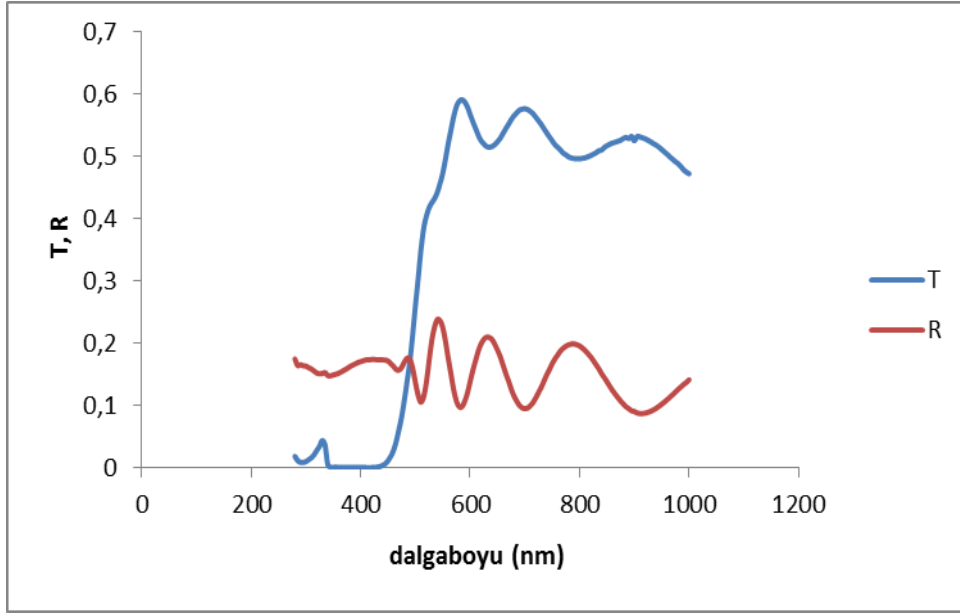


Şekil 4.16 : Döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 kat filmlerin geçirgenlik - dalga boyu değişimi



Şekil 4.17 : Döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 kat filmlerin yansıtma - dalgalıbyu değışimi.

Şekil 4.18’de 15 kat kaplanmış filmlerde görülen geçirgenlik ve yansıtma karakteristiğı girişim etkisinin bir başka örneğidir.

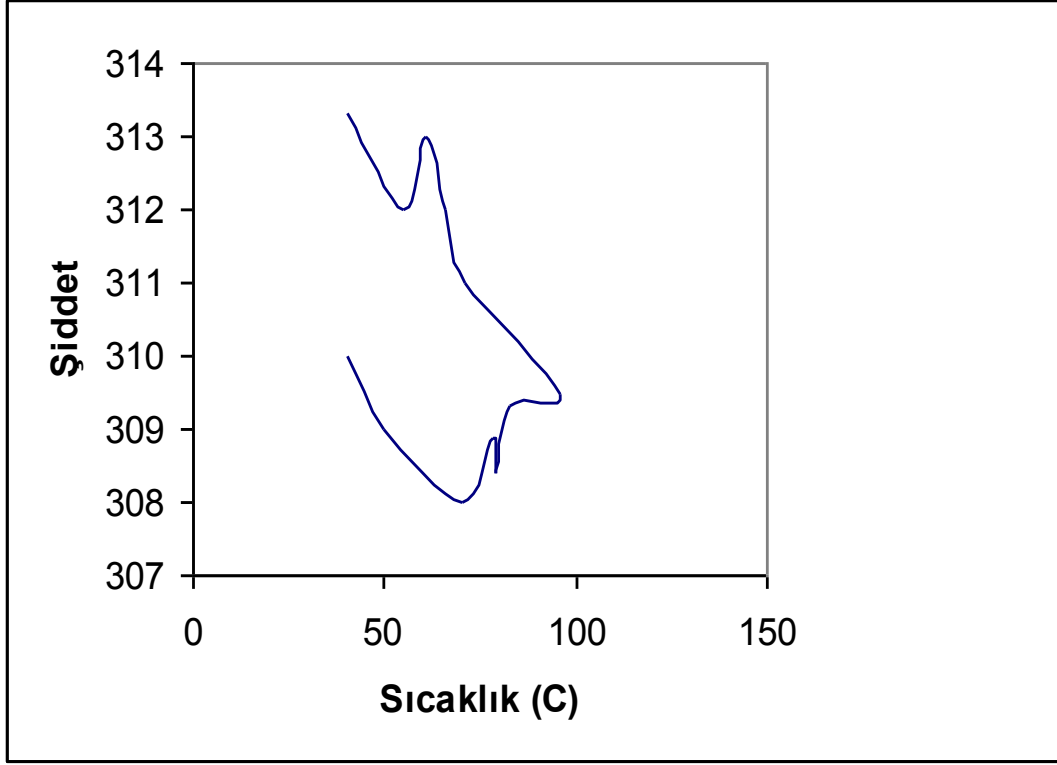


Şekil 4.18 : Döndürerek kaplama yöntemiyle 15 kat kaplanan filmlerin geçirgenlik ve yansıtma değeri

4.3 Anlık Sıcaklık Değışiminin Filmlerin Geçirgenliğıne Etkisi

VO₂ (B) ve VO₂ (M) filmlerinin geçirgenlik değeri sıcaklık değışiminin etkisi anlık olarak ölçölmüşür. Ölçömlerde 632 nm’lik bir lazerin ışığı ısıtılıp soğutulabilen, ortasında ışığın geçebileceğı bir delik olan bir tabladan geçirilmiş ve bir dedektörle ışık şiddetindeki değışimler gözlenmiştir. VO₂ (B) filmleri tersine çevrilebilir bir faz geçiş özelliğıne sahip olmadıklarından bu filmlerde herhangi bir

histeresiz davranışı gözlenmemiştir. VO₂ (M) filmleri ise 20-100 °C aralığında ısıtılıp soğutulduğunda geçirgenlik değerlerinin önce azalıp daha sonra arttığı ve filmlerin geçirgenliğinin bir histeresiz davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu VO₂'nin yarı iletken fazdan metalik faza geçişinin ve soğutulduğunda yarı iletken faza geri dönüşünün bir kanıtı olarak yorumlanabilir.

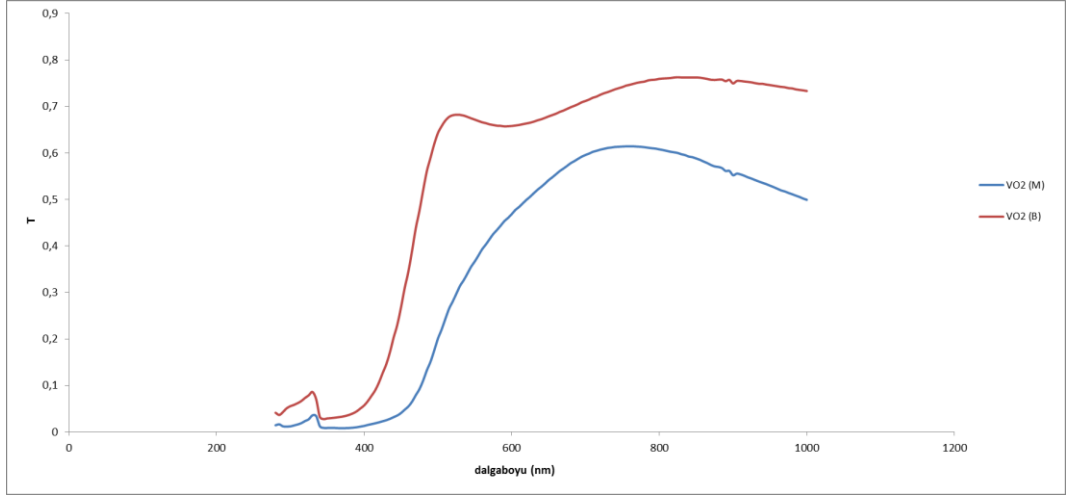


Şekil 4.19 : VO₂ (M) filmlerinin anlık sıcaklık değişimi karşısında gösterdikleri histeresiz davranışı

4.4 VO₂ (M) Filmlerinin Optik Özellikleri

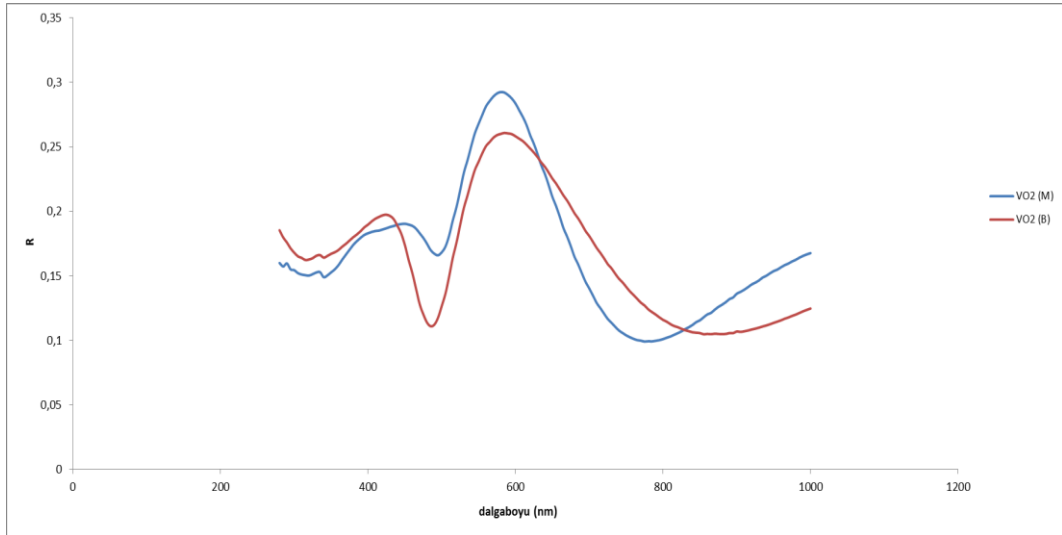
XRD analizi ile VO₂ (B) filmlerinin ısıtılma işlemi sonucunda VO₂ (M) filmlerine dönüştüklerinin gösterilmesinin ardından filmlerde Şekil 4.19'daki gibi bir histeresiz davranışı gözlemlenmesi bu analizi desteklemiştir. Eğer VO₂'nin en büyük optik değişimleri gösterdiği uzak kızılötesi bölgede çalışılırsa Şekil 4.19'dakinden daha düzgün bir histeresis eğrisi görmek mümkündür.

Şekil 4.20'de her ikisinin de kalınlıkları yaklaşık 80 nm olarak ölçülen VO₂ (B) ince filmleri ile VO₂ (M) ince filmlerinin geçirgenlik değerlerinin karşılaştırılmıştır.



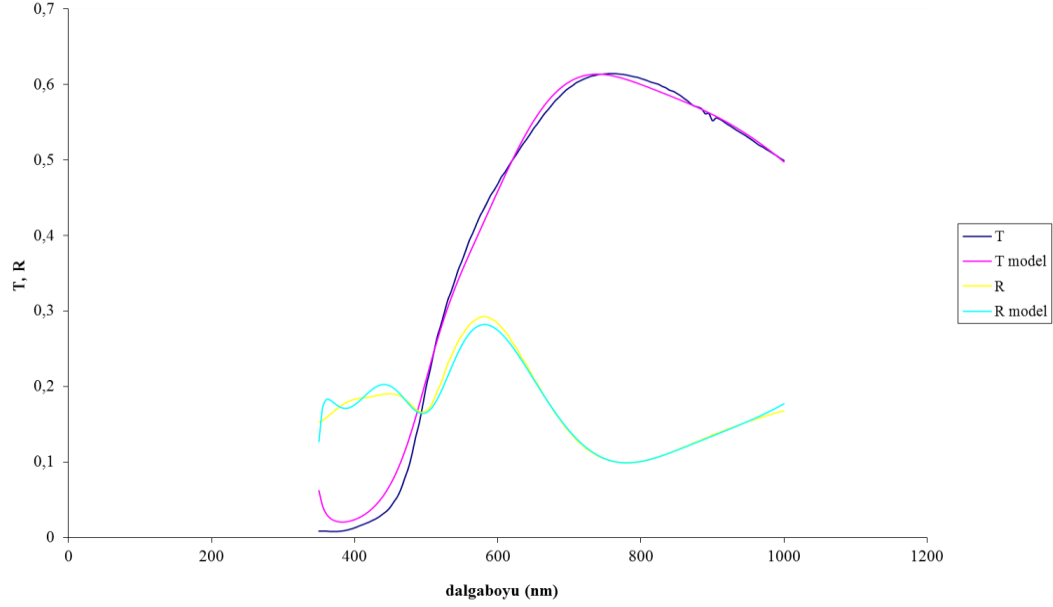
Şekil 4.20 : VO₂ (M) filmlerinin geçirgenlik değerlerinin VO₂ (B) filmleriyle karşılaştırılması

Aynı başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan, aynı solden aynı metot ile kaplanan ve yaklaşık olarak aynı kalınlıklara sahip olan filmlerin geçirgenlik karakterlerinin bu kadar farklı olması iki film arasındaki polimorf farklılaşmasını destekleyen bir başka veri olmuştur. Bölüm 4.2’de farklı kalınlıktaki filmlerde gözlemlenen girişim etkisi burada filmler çok yakın kalınlıklara sahip oldukları için bu derece büyük bir farklılıktan sorumlu tutulamaz. Bu yüzden optik karakter değişimi, VO₂ (B) → VO₂ (M) polimorf değişimiyle ilişkilendirilir. Şekil 4.21’deki yansıtma değerleri de benzer bir farklılık göstermektedir.

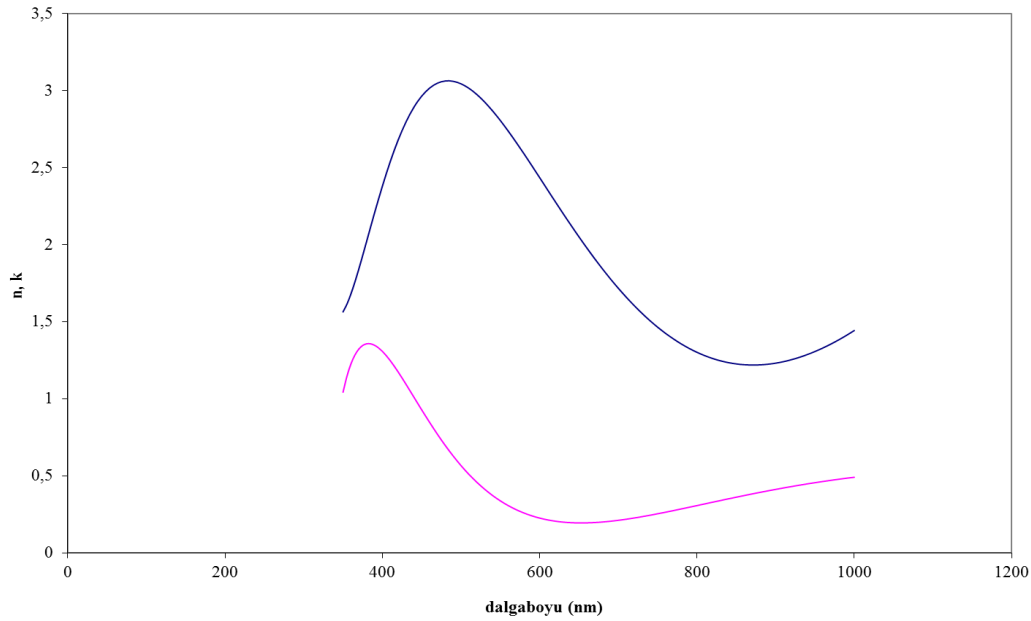


Şekil 4.21 : VO₂ (M) filmlerinin yansıtma değerlerinin VO₂ (B) filmleriyle karşılaştırılması

VO₂ (M) filmlerinin ölçülen yansıtma ve geçirgenlik değerleri ve teorik modelle karşılaştırılması Şekil 4.22’de, bu teorik model kullanılarak hesaplanan kırılma indisi ve söndürme katsayı değerleri ise Şekil 4.23’de verilmiştir. Bu ölçümler ve hesaplamalarla 80 nm civarındaki bir kalınlık için VO₂ (M) ince filmlerinin optik karakterizasyonu tamamlanmıştır.



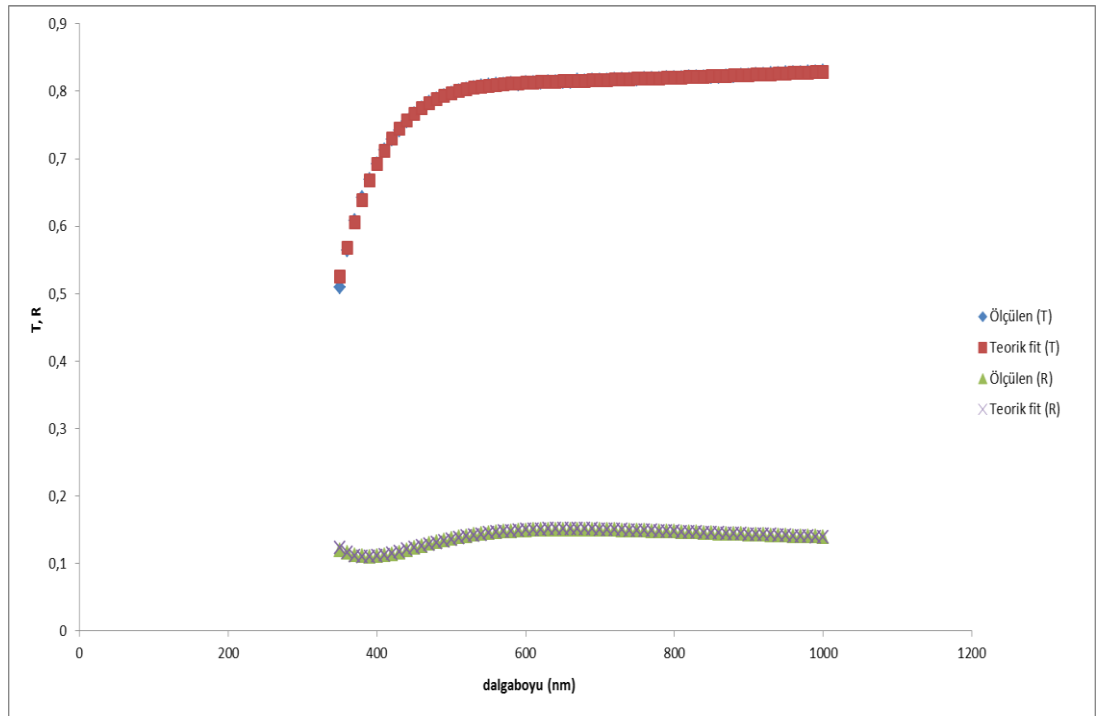
Şekil 4.22 : VO₂ (M) filmlerinin geçirgenlik ve yansıtma değerlerinin teorik model ile karşılaştırılması



Şekil 4.23 : VO₂ (M) filmlerinin kırılma indisi ve söndürme katsayısı değerleri

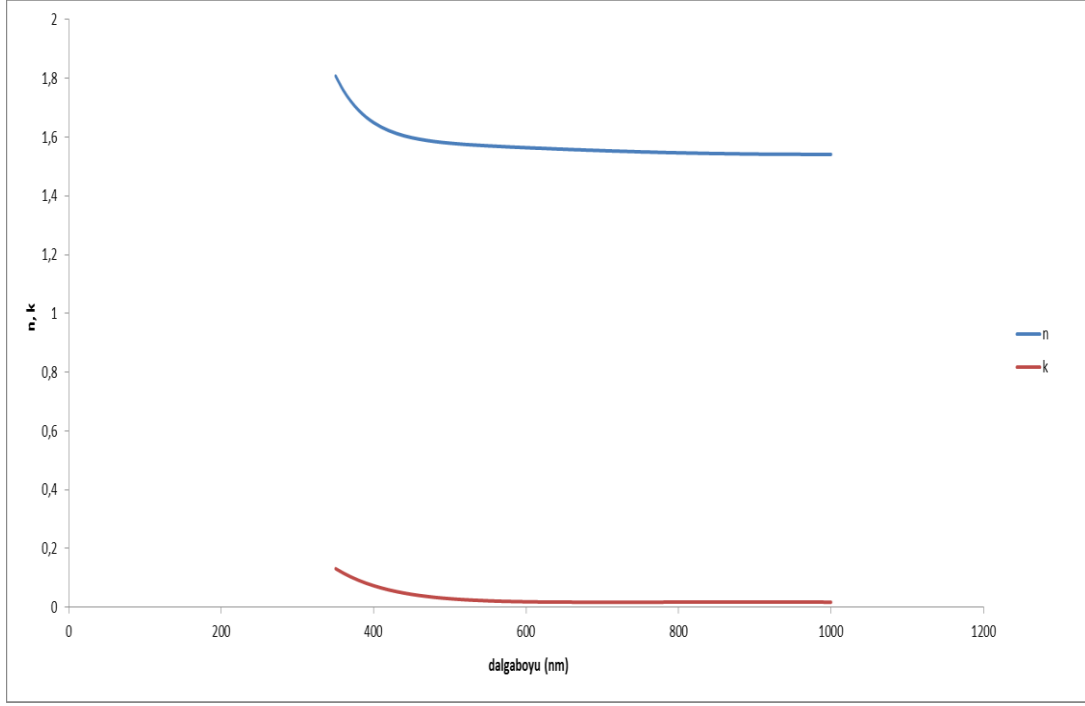
4.5 Vanadium Oxyacetylacetone Kullanılarak Kaplanan Filmlerin Optik Özellikleri

Vanadium oxyacetylacetone kullanılarak hazırlanan sol döndürme metoduyla 7 kat halinde Corning 2947 taşıyıcılara kaplanmıştır. Yansıtma, geçirgenlik, kırılma indisi ve söndürme katsayısı değerleri spektrofotometre ile ölçülmüş ve Pro-Optix yazılımı kullanılarak teorik fitler yapılmıştır. Şekil 4.24 ölçülen değerlerle yapılan fitlerin uyumunu göstermektedir.



Şekil 4.24 : Vanadium oxyacetylacetone kullanılarak kaplanan filmlerinin ölçülen geçirgenlik ve yansıtma değerleriyle yapılan teorik fitin karşılaştırılması

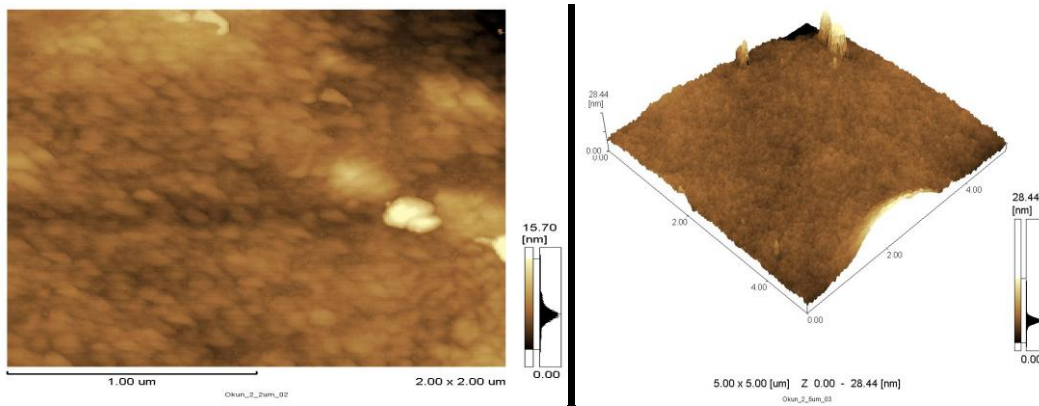
Şekil 4.25’de aynı filmlerin kırılma indisi ve söndürme katsayısı değerleri verilmiştir. Kırılma indisinin 600-800 nm dalga boyu aralığında 1,55 değerinde neredeyse sabit kaldığı, söndürme katsayısının sıfıra yaklaştığı ve filmlerin bu dalga boyu aralığında % 81’lik sabit geçirgenlikte olduğu belirlenmiştir. Teorik fitler kullanılarak filmlerin kalınlıklarının yaklaşık 90 nm civarında olduğu tahmin edilmiştir.



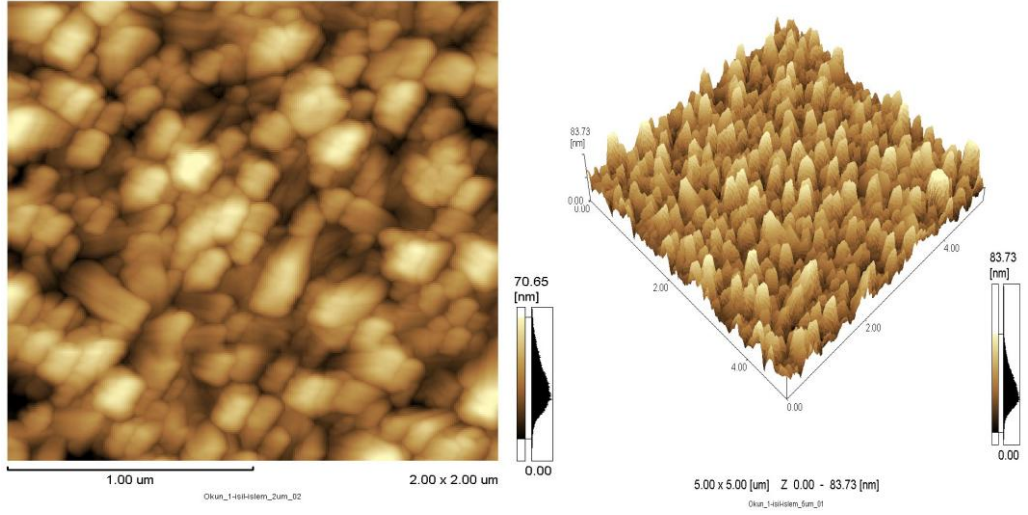
Şekil 4.25 : Vanadium oxyacetylacetone kullanılarak kaplanan filmlerinin kırılma indisi ve söndürme katsayısı değerleri.

4.6 Filmlerin Yüzey Morfolojilerinin Karşılaştırılması

Döndürerek ve daldırarak kaplama metotları kullanılarak kaplanan ısıtılmış ve ısıtılmamış VO_2 filmlerinin yüzey morfolojileri AFM ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.26'da ısıtılmamış VO_2 (B) filmlerinin 2 boyutta $2\ \mu\text{m}$, 3 boyutta ise $5\ \mu\text{m}$ 'lik kesitlerinin yüzey yapıları gösterilmektedir. Şekil 4.27'de ise $400\ ^\circ\text{C}$ ' lik bir ısıtılışla VO_2 (M) polimorfuna çevrilen filmlerin yüzey yapıları gösterilmiştir.



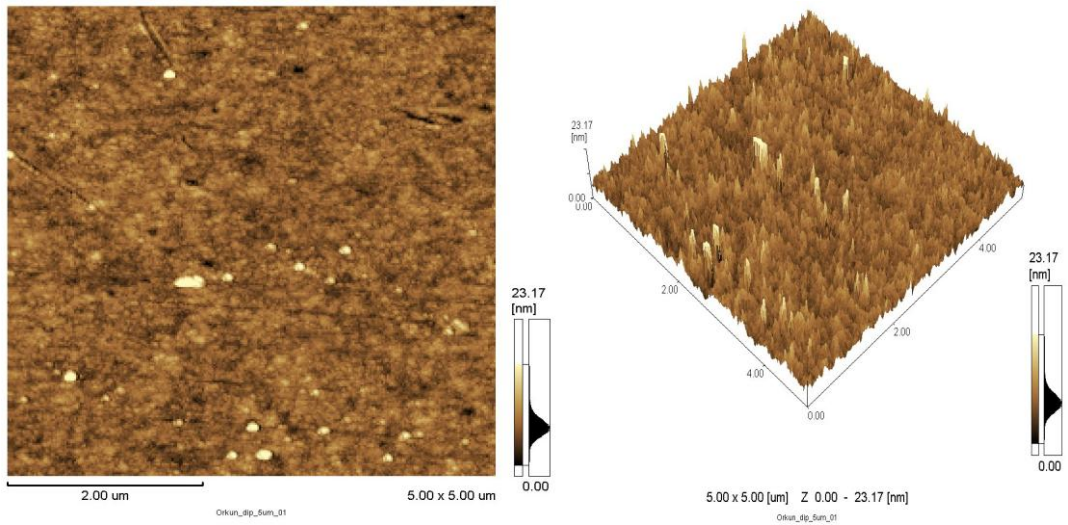
Şekil 4.26 : VO_2 (B) filmlerinin yüzey morfolojileri



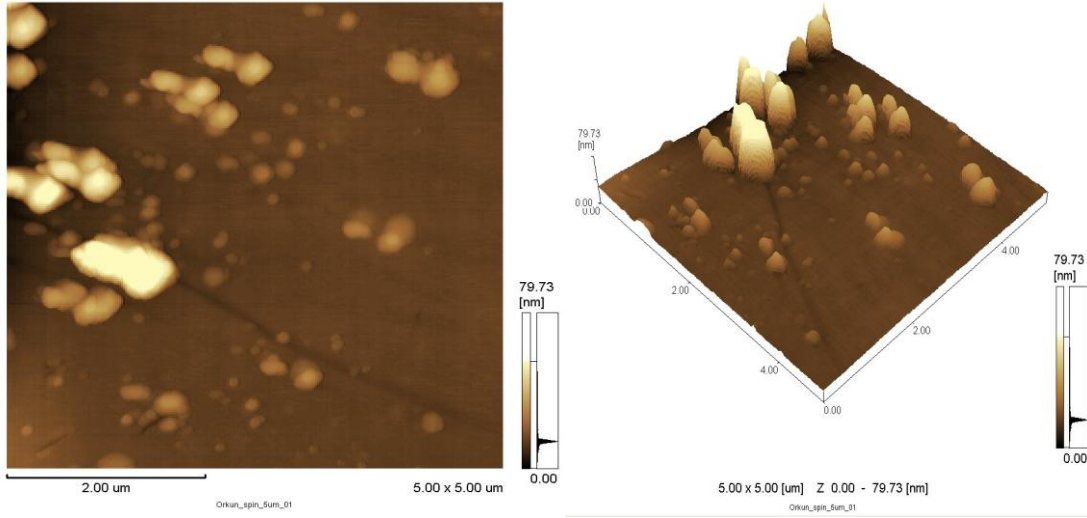
Şekil 4.27 : VO₂ (M) filmlerinin yüzey morfolojileri

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 karşılaştırıldığında yapılan ısıtılardan filmlerin polimorfik yapılarının yanı sıra morfolojik yapılarının da önemli ölçüde etkilendiği, yüksek sıcaklığa maruz kalmanın doğal bir sonucu olarak parçacık boyutlarının büyüdüğü, yüzeyin pürüzlendiği ve bir takım kümelenmelerin meydana geldiği görülmüştür. VO₂ (B) filmlerinin Rms değeri 1,145 nm, VO₂ (M) filmlerinkine ise 13,436 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.28 ve Şekil 4.29 yaklaşık aynı kalınlığa sahip oldukları profilometre ölçümleriyle belirlenen sırasıyla daldırarak kaplama metoduyla kaplanan VO₂ (B) filmlerinin ve döndürerek kaplama metoduyla kaplanan VO₂ (B) filmlerinin yüzey morfolojileri görülmektedir.



Şekil 4.28 : Daldırarak kaplama metoduyla hazırlanan VO₂(B) filmlerinin yüzey morfolojileri



Şekil 4.29 : Döndürerek kaplama metoduyla hazırlanan VO₂(B) filmlerinin yüzey morfolojileri

Şekil 4.28 ve Şekil 4.29 karşılaştırıldığında beklendiği gibi döndürerek kaplama metoduyla hazırlanan filmlerde daha sıkı, az pürüzlü ve homojen bir yüzey yaratıldığı fakat yüzeyde bazı kümeleşmelerin meydana geldiği, daldırarak kaplama metoduyla hazırlanan filmlerde ise döndürerek kaplama yöntemine göre daha gevşek bir yapının meydana getirildiği görülmüştür. Bu iki örneğin Rms değerleri sırasıyla 2,341 nm ve 1,095 nm'dir.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada sol-jel daldırarak ve döndürerek kaplama metotlarıyla ve iki farklı başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan vanadyum oksit ince filmlerinin optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Çalışmadan çıkarılan genel sonuçlar maddeler halinde şu şekilde sıralanabilir:

- Öncelikle yüksek sıcaklıklardaki değişik ısıtma işlem süreçlerinin bir çoğunun değişik vanadyum oksit fazlarını bir arada ortaya çıkardığı bu yüzden tek fazı elde edebilmek için doğru ısıtma işlem sürecinin çok dikkatli seçilmesi gerektiği görüldü. 400 °C' lik 1 saat süren ve hava ortamında yapılan bir ısıtma işlem ile VO₂ (M) fazına ulaşıldı. Isıtma işlem yapılmayan filmlerin fazı ise kullanılan sol kuruyup toz haline geldikten sonra VO₂ (B) olarak belirlendi.
- Daha sonra VO₂ (B) filmlerinin optik özelliklerine kalınlık değişiminin etkisi incelendi. Geçirgenlik değerlerinin beklendiği gibi kalınlık azaldıkça arttığı görüldü. Ayrıca hem geçirgenlik hem de yansıtma ölçümlerinde kalınlık arttıkça girişim etkisi sonucu maksimum ve minimum değerlerinin kayması gözlenmiştir.
- Düşük sıcaklıklarda (65-75 °C) yapılan ısıtma işlemlerin VO₂ (B) filmlerden organik maddelerin çıkışına bağlı olarak yapıdaki gözenekleri arttırması sonucunda geçirgenlik değerlerindeki artma gözlenmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığındaki geçirgenlik değerlerinde % 1'lik bir değişim görülmüştür.
- Anlık sıcaklık değişiminin VO₂ (M) filmlerinin optik geçirgenliğine 20-90 °C aralığındaki etkisi önce azalma daha sonra artma olarak gözlemlenmiştir. Bu artma-azalmanın bir histeresiz eğrisi biçiminde gerçekleştiği görülmüştür. Bu durum metalik faza geçişin ve yarı iletken faza geri dönüşün bir göstergesi olarak yorumlanabilir.
- Elde edilen VO₂ (M) ve VO₂ (B) filmlerinden aynı kalınlıkta iki numune alınıp optik özellikleri karşılaştırıldığında filmlerin optik karakterlerindeki ciddi farklılaşmanın polimorf değişiminden ileri geldiği düşünülmüştür.

- Vanadium Oxyacetylacetone kullanılarak üretilen filmlerin 300-1000 nm arasındaki optik karakterizasyonu yapılmış ve filmlerin bu aralıkta oldukça düzgün bir spektruma ve neredeyse sabit kırılma indisi ve söndürme katsayısı değerlerine sahip oldukları görülmüştür.
- Son olarak VO₂ (M) ve VO₂ (B) filmlerinin yüzey morfolojisi incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Yapılan ısıtılma işleminin morfolojiyi ciddi biçimde değiştirdiği, parçacık boyutunun büyüdüğü, film yüzeyinde kümeleşmeler olduğu ve filmlerin pürüzlülüğünün arttığı görülmüştür.
- Daldırma yöntemiyle kaplanan filmlerle döndürme yöntemi kullanılarak kaplanan filmler arasında yüzey morfolojisi açısından bir karşılaştırma yapıldığında ise döndürerek kaplama metodu ile üretilen filmlerin yüzeylerinin daha sıkı bir yapıya sahip olduğu, daha az pürüzlü ve daha homojen olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Morin, F.J.**, 1959; Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 34.
- [2] **Miyazaki, H., Utsuno, F., Shigesato, Y., Yasui, I.**, 1996; The structural characteristics of VO films prepared by He-introduced reactive RF unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **281**, 436.
- [3] **Felde, B., Niessner, W., Schalch, D., Scharmann, A., Werling, M.**, 1997; Plasmon excitation in vanadium dioxide films, *Thin Solid Films*, **305**, 61.
- [4] **Takahashi, T., Hibino, M., Kudo, T.**, 1996; Thermochromic $V_{1-x}W_xO_2$ Thin Films Prepared by Wet Coating Using Polyvanadate Solutions, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 438.
- [5] **Wang, Y.L., Li, M.C., Zhao, L.C.**, 2005; Phase compositions and resistance-temperature characteristic of VO_x thin films by magnetron sputtering, *Rare Met. Mater. Eng.*, **7**, 1077.
- [6] **Greenberg, C.B.**, 1983; Thermoresistive transitions in V_2O_{3+x} thin films, *Thin Solid Films*, **110**, 73.
- [7] **Lu, S., Hou, L., Gan, F.**, 1997; Structure and optical property changes of sol-gel derived VO₂ thin films, *Adv. Mater.*, **9**, 244.
- [8] **Guzman, G., Beteille, F., Morineau, R., Livage, J.**, 1996; Thermochromic $V_{1-x}Nb_xO_2$ Sol-Gel Thin Films, *J. Mater. Chem.*, **6**, 505.
- [9] **Sobhan, M., Kivaisi, R., Stjerna, C., Granqvist, C.**, 1996; Thermochromism of sputter deposited $W_xV_{1-x}O_2$ films, *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, **44**, 451.
- [10] **Yin, D., Xu, N., Zhang, J., Zheng, X.**, 1996; High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **29**, 1051.
- [11] **Yin, D., Xu, N., Zhang, J., Zheng, X.**, 1996; Staircase-like microstructure in vanadium oxide films, *Mater. Res. Bull.*, **31**, 335.
- [12] **Guzman, G., Beteille, F., Morineau, R., Livage, J.**, 1995; Electrical switching in VO₂ sol-gel films, *J. Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32**, 851.
- [13] **Livage, J., Guzman, G., Beteille, F., Davidson, P.**, 1997; Sol-gel synthesis of oxide materials, *J. Sol-gel Sci. and Technol.*, **8**, 857.
- [14] **Lu, S., Hou, L., Gan, F.**, 1996; Switching Properties and Phase Transition Mechanism of Mo⁶⁺-Doped Vanadium Dioxide Thin Films, *J. Mater. Sci. Lett*, **15**, 856.

- [15] **Lee, M.H., Kim, M.G.**, 1996; Surface oxidation of vanadium dioxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **219**, 286.
- [16] **Lee, M.H., Kim, M.G., Song, H.K.**, 1996; Oxidation phase growth diagram of vanadium oxides film fabricated by rapid thermal annealing, *Thin Solid Films*, **30**, 290.
- [17] **Gea, L.A., Boatner, L.A., Evans, H.M., Zuh, R.**, 1997; Optically active surfaces formed by ion implantation and thermal treatment, *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res.*, **553**, 127.
- [18] **Jin, P., Nakao, S., Tanemura, S.**, 1998; Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing, *Thin Solid Films*, **151**, 324.
- [19] **Bouzidi, A., Benramdane, N., Nakrela, A., Mathieu, C., Khelifa, B., Desfeux, R., Da Costa, A.**, 2002; First synthesis of vanadium oxide thin films by spray pyrolysis technique, *Mater. Sci. and Eng.*, **95**, 141.
- [20] **Manning, T.D., Parkin, I.P.**, 2004; Atmospheric pressure chemical vapour deposition of tungsten doped vanadium(IV) oxide from VOCl_3 , water and WCl_6 , *J. Mater. Chem*, **14**, 2554.
- [21] **Lee, C.E., Artkins, R.A., Giler, W.N., Taylor, H.F.**, 1989; Fiber optic application for thermal switching in vanadium dioxide films, *Appl. Opt.*, **28**, 4511.
- [22] **Soltani, M., Chaker, M., Haddad, E., Kruzelecky, D., Nikanpour, J.**, 2004; Optical switching of Vanadium dioxide thin films deposited by reactive pulsed laser Deposition, *J. Vac. Sci. technol. A*, **22**, 859.
- [23] **Cavalleri, A., Toth, C.S., Siders, C.W., Squier, J.A., Raksi, F., Forget, P., Keiffer, J.C.**, 2001; Femtosecond Structural Dynamics in VO_2 during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 237401.
- [24] **Kim, B.J., Lee, Y.W., Chae, B.G., Yun, S.J., Oh, S.Y., Kim, H.T.**, 2007; Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO_2 and programmable critical temperature sensor, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 023515.
- [25] **Chen, C., Wang, R., Shang, L., Guo, C.**, 2008; VO_2 multidomain heteroepitaxial growth and terahertz transmission modulation, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 171101.
- [26] **Jerominek, H., Picard, D., Vincent, D.**, 1993; Vanadium oxide films for optical switching and detection, *Opt. Eng.*, **32**, 2092.
- [27] **Bugayev, A.A., Gupta, M.C.**, 2003; Femtosecond holographic interferometry for studies of semiconductor ablation using vanadium dioxide film, *Opt. Lett.*, **28**, 1463.
- [28] **Kruzelecky, R.V., Haddad, E., Jamroz, W., Soltani, M., Chaker, M., Nikanpour, D., Xian Jiang, X.**, in: SAC Proceedings Paper 031 CES-242.

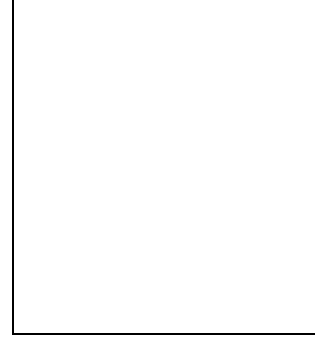
- [29] **Xiao, D., Kim, K.W., Zavada, J.M.**, 2005; Electrically programmable photonic crystal slab based on the metal-insulator transition in VO₂, *J. Appl. Phys.*, **97**, 106102.
- [30] **Benmoussa, M., Outzourhit, A., Bennouna, A., Ameziane, E.L.**, 2002; Electrochromism in sputtered V₂O₅ thin films : structural and optical studies, *Thin Solid Films*, **405**, 11.
- [31] **Ottaviano, L., Pennisi, A., Simone, F., Salvi, A.M.**, 2004; RF sputtered electrochromic V₂O₅ films, *Opt. Mater.*, **27**, 307.
- [32] **Chatterjee, P., Sen Gupta, S.P., Suchitra, S.**, 2001; Particle fracture and plastic deformation in vanadium pentoxide powders induced by high energy vibrational ball-mill, *Bull. Mater. Sci.*, **24**, 173.
- [33] **Wu, G., Du, K., Xia, C., Kun, X., Shen, J., Zhou, B., Wang, J.**, 2005; Optical absorption edge evolution of vanadium pentoxide films during lithium intercalation, *Thin Solid Films*, **485**, 284.
- [34] **Rajendra Kumar, R.T., Karunagaran, B., Senthil Kumar, V., Jeyachandran, Y.L., Mangalaraj, D., Narayandass, K.**, 2003; Structural properties of V₂O₅ thin films prepared by vacuum evaporation, *Mater. Sci. Semi. Proc.*, **6**, 543.
- [35] **Thi, B.N.B., Minh, B., Simone, B.**, 1996; Structural and optical studies of nanocrystalline V₂O₅ thin films, *J. Appl. Phys.*, **80**, 7041.
- [36] **Madhuri, K.V., Srinivasa Rao, K., Uthanna, S., Naidu, B.S., Hussan, J.**, 2001; Optical absorption studies on (V₂O₅)_{1-x} – (MoO₃)_x thin films, *J. Indian Inst. Sci.*, **81**, 653.
- [37] **Ramana, C.V., Naidu, B.S., Hussain, O.M., Pinto, R.**, 2001; Low-temperature growth of vanadium pentoxide thin films produced by pulsed laser ablation, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, L53.
- [38] **Ibris, N., Salvi, A.M., Liberatore, M., Decker, F., Surca, A.**, 2005; XPS study of the Li intercalation process in sol–gel-produced V₂O₅ thin film: influence of substrate and film synthesis modification, *Surf. Interface Anal.*, **37**, 1092.
- [39] **Deki, S., Aoi, S., Kajinami, Y.**, 1997; A novel wet process for the preparation of vanadium dioxide thin film, *J. Mater. Sci.*, **32**, 4269.
- [40] **Navone, C., Pereira-Ramos, J.P., Baddour-Hadjean, R., Salot, R.**, 2005; Electrochemical and structural properties of V₂O₅ thin films prepared by DC sputtering, *J. Power Sources*, **146**, 327.
- [41] **Guan, Z.S., Yao, J.N., Yang, Y.A., Loo**, 1998; Electrochromism of annealed vacuum-evaporated V₂O₅ films, *J. Electroanal. Chem.*, **443**, 175.
- [42] **Field, M.N., Parkin, I.P.**, 2000; Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium(V) oxide films on glass substrates from reactions of VOCl₃ and VCl₄ with water, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1863.
- [43] **Manning, T.D., Parkin, I.P., Clark, R.J.H., Sheel, D., Pemble, M.E, Vernadou, D.**, 2002; Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium oxides, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2936.

- [44] **Anderson, G., Magneli, A.**, 1953; *Acta Chem. Scand.* **7**, 154.
- [45] **Anderson, S., Collen, B., Kuylensstierna, U., Magneli, A.**, 1957., *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641.
- [46] **Pokrovskii, B.I., Khachatryan, A.G.**, 1986; Concentration wave approach to the pairwise interaction model for predicting the atomic structure of ceramics, II, *J. Solid State Chem.*, **61**, 154.
- [47] **Nihoul, G., Leroux, C., Madigou, M., Durak, J.**, 1999; Application of the static concentration waves theory to structural transitions in some oxides, *Sol. St. Ionics.*, **117**, 105.
- [48] **Valmalette, G., Gavarri, J.R.**, 1998; High efficiency thermochromic VO₂(R) resulting from the irreversible transformation of VO₂(B), *Mat. Sci. and Eng.*, **B54**, 168.
- [49] **Theobald, F.**, 1977; Étude hydrothermale du système VO₂-VO_{2,5}-H₂O, *J. Less-Common Met.*, **53**, 55.
- [50] **Nag, J., Haglund, R.F.**, 2008; Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles, *J. Phys. Condens. Matter.*, **20**, 14.
- [51] **Manning, T.D., Parkin, I.P.**, 2004; Vanadium(IV) oxide thin films on glass and silicon from the atmospheric pressure chemical vapour deposition reaction of VOCl₃ and water, *Polyhedron*, **23**, 3087.
- [52] **Baum, P., Yang D.S., Zewail, A.H.**, 2007; 4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction, *Science*, **318**, 788.
- [53] **Zhang, J. G., McGraw J.M., Turner, J., Ginley, D** 1997; Charging Capacity and Cycling Stability of VO_x Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1630.
- [54] **Murphy, D.W., Christian, P.A.**, 1979; Solid State Electrodes for High Energy Batteries, *Science*, **205**, 651.
- [55] **Saidi, M.Y., Koksang R., Saidi, E.S., Shi H., Barker, J.**, 1997; Rocking-chair batteries based on LiMn₂O₄ and V₆O₁₃, *J. Pow. Sour.*, **68**, 729.
- [56] **Murphy, D.W., Christian P.A., Di Salvo, F.J., Carides J.N., Waszczak, J.V.**, 1981; Preparation and properties of Fe-substituted V₆O₁₃, *J. Electrochem. Soc.* , **128**, 2053.
- [57] **Abraham, K.M., Goldman J.L., Dempsey, M.D.**, 1981; Rechargeable lithium/vanadium oxide cells utilizing 2Me-THF/LiAsF₆, *J. Electrochem. Soc.* , **128**, 2493
- [58] **Mantoux, A., Groult, H., Balnois, E., Doppelt, P., Gueroudji, L.**, 2004; Vanadium Oxide Films Synthesized by CVD and Used as Positive Electrodes in Secondary Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* , **151**, A368.
- [59] **Shi, J., Zhou, S., You, B., Wu, L.**, 2007; Preparation and thermochromic property of tungsten-doped vanadium dioxide particles, *Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1856.

- [60] **Hanlon, T.J., Coath, J.A., Richardson, M.A.,** 2003; Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method, *Thin Solid Films*, **436**, 269.
- [61] **Burkhardt, W., Christmann, T., Meyer, W., Niessner, W., Schalch, D., Scharmann, A.,** 1999; W- and F-doped VO₂ films studied by photoelectron spectrometry, *Thin Solid Films*, **345**, 229.
- [62] **Guinneton, F., Sauques, L., Valmalette, J.C., Cros, F., Gavarri, J.R.,** 2004; Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure, *Thin Solid Films*, **446**, 287.
- [63] **Burkhardt, W., Christmann, T., Franke, S., Kriegseis, W., Merster, D., Meyer, W., Niessner, W., Schalch, D., Scharmann, A.,** 2002; Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films, *Thin Solid Films*, **402**, 226.
- [64] **Brinker, C.J. and Scherer, G.W.,** 1990; Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., San Diego.
- [65] **Sorar, İ.** 2008; Katkılı ve Katkısız Çinko Oksit (ZnO) ince filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [66] **Şam, E.D.,** 2006; Saf ve katkılı TiO₂ filmlerin optik, yapısal ve fotoaktivite özellikleri, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [67] **Klein, L.C.,** 1988; Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, Noyes Publications, New Jersey.
- [68] **Saygın-Hinczewski, D.,** 2008; Optik filtre uygulamaları için katmanlı ve katkılı metal oksit filmlerin oluşturulması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [69] **Zayim, E.O.,** 2002; Tungsten oksit ve katkılı tungsten oksit ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [70] **Thomas, I.M.,** 1994; Optical Coating Fabrication in: Sol-gel Optics Processing and Applications, L. C. Klein, Kluwer Academic Publishers, London.
- [71] **Bass, M.,** 1995; Handbook of Optics, Volume II, Devices, Measurements and Properties, McGraw-Hill Inc., New York.
- [72] **Fox, M.,** 2001; Optical Properties of Solids, Oxford Univ. Press.
- [73] **Tauc, J., Grigorovici, R. and Vancu, A.,** 1966; *Phys. Status Solidi*, **15**, 627.
- [74] **Heavens, O.S.,** 1960; Optical properties of thin films, *Rep. Prog. Phys.*, **23**, 1.
- [75] **Özer, N.,** 1997; Electrochemical properties of sol-gel deposited vanadium pentoxide films, *Thin Solid Films*, **305**, 80.
- [76] **Pan, M., Zhong, H., Wang, S., Liu, J., Li, Z., Chen, X., Lu, W.,** 2003; Properties of VO₂ thin film prepared with precursor VO(acac)₂, *J. of Cryst. Growth*, **265**, 121.

- [77] **Kang, L., Gao, Y., Luo, H.**, 2009; A Novel Solution Process for the Synthesis of VO₂ Thin Films with Excellent Thermo-chromic Properties, *ACS App.Mater. Inter.*, **10**, 2211.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Orkun Durmuş

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 18.12.1986

Adres: Balibey Mah. Fener Cad. No:40/A Şile / İstanbul

Lisans Üniversite: Işık Üniversitesi

