

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VANADYUM OKSİT VE KATKILI VANADYUM
OKSİT İNCE FİLMLEİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. İbrahim TÜRHAN**

Anabilim Dalı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

ARALIK 2008

**VANADYUM OKSİT VE KATKILI VANADYUM
OKSİT İNCE FİLMLEİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. İbrahim TÜRHAN
(509992126)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 1 Şubat 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Aralık 2008**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Galip G. TEPEHAN (K.H.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Önder PEKCAN (K.H.Ü.)

Prof. Dr. Sevim AKYÜZ (İ.K.Ü.)

Prof. Dr. Emel ÇINGİ (Y.T.Ü.)

Prof. Dr. İ. Ersin SERHATLI (İ.T.Ü.)

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana yol gösteren ve tecrübeleri ve bilgileri ile bana yardımcı olan tez danışmanım Prof. Dr. Galip G. Tepehan ve Prof. Dr. Fatma Z. Tepehan'a teşekkür ederim.

Öğrenciliğimden bu yana bu tezim süresince de benden hiçbir desteği esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2008

İbrahim TÜRHAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROKROMİZM	7
2.1 Elektrokromik Cihazın Özellikleri	10
2.1.1 Optik yoğunluk	11
2.1.2 Renklenme etkinliği	11
2.1.3 Yük tutma kapasitesi	11
2.1.4 Difüzyon sabiti	12
2.1.5 Diğer parametreler	12
2.2 Vanadyum Oksit ve Katkılı Vanadyum Oksit İnce Filmler	13
2.2.1 Doğada Vanadyum	13
3. İNCE FİLM OPTİĞİ	16
3.1 Soğurucu Ortam	16
3.2 Saydam Bir Ortamda Işığın Yansıması ve Geçmesi	17
3.3 Absorblayıcı Bir Ortamın Yüzeyinden Yansıma	22
3.4 Tek Bir Filmden Işığın Yansıması ve Geçışı	23
3.4.1 Toplama metodu	23
4. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ	28
4.1 Fiziksel Kaplama Yöntemleri	28
4.1.1 Buharlaştırma	28
4.1.2 Sıçratma	28
4.2 Kimyasal Kaplama Yöntemleri	29
4.2.1 Elektro kaplama	29
4.2.2 Kimyasal buhar birikimi	29
4.2.3 Kimyasal banyo birikimi	29
4.2.4 Sol-jel yöntemi	29
5. SOL – JEL YÖNTEMİ	31
5.1 Daldırma Yöntemi ile Film Oluşturma	33
5.2 Döndürme Yöntemi ile Film Oluşturma	36
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	39
6.1 Taşıyıcıların Temizliği	39
6.2 Filmlerin Kaplanması	40

6.3	Vanadyum Oksit katkılı Tantalum Oksit filmlerin hazırlanması	40
6.3.1	Tantalum Katkılı Filmlerin Hazırlanması	40
6.3.2	Analizler	41
6.3.3	Sonuçlar	51
6.4	Vanadyum Oksit katkılı Titanyum Oksit ve Zirkonyum Oksit İnce Filmlerinin Özellikleri	52
6.4.1	Zirkonyum ve titanyum katkılı filmlerin hazırlanması	52
6.4.2	Analizler	54
6.4.3	Sonuçlar	67
6.5	Vanadyum Oksit katkılı Tungsten Oksit İnce Filmlerinin Özellikleri	68
6.5.1	Tungsten katkılı filmlerin hazırlanması	68
6.5.2	Analizler	69
6.5.3	Sonuçlar	74
7.	GENEL SONUÇLAR	75
	KAYNAKLAR	77
	ÖZGEÇMİŞ	81

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1: Kromojenik olaylar ve sebepleri	2
Tablo 1.2: Elektrokromik cihazların tarihsel gelişimi.....	5
Tablo 2.1: EC tabaka olarak kullanılan geçiş metallerinin renklenme özellikleri	8
Tablo 5.1: Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları.....	32
Tablo 5.2: Daldırma yönteminin avantajları	33
Tablo 6.1: V:Ta (%0, %2, %5, %7) katkılı filmlerin CV eğrilerinden hesaplanan anodik ve katodik akım yoğunlukları	44
Tablo 6.2: V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkılı filmlerin T- λ eğrilerinden elde edilen geçirgenlik değerleri.....	45
Tablo 6.3: V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkılı filmlerin optik yük yoğunlukları ve renklenme etkinlikleri	45
Tablo 6.4: Tantalum katkılı EC filmler için CV eğrilerinden hesaplanan difüzyon sabitleri.....	47
Tablo 6.5: Saf ve vanadyum katkılı TiO ₂ ince filmlerinin 550nm için kırma indisleri	56
Tablo 6.6: V ₂ O ₅ ve TiO ₂ EC filmlerinin renklenme mekanizması ve aldığı renkler	57
Tablo 6.7: TiO ₂ ince filminin tarama hızına karşı gelen pik akımı değerleri.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1: a) Elektrokromizim, b) termokromizim ve c) fotokromizim ile renklenme	2
Şekil 1.2: Termokromik malzeme ile kaplı kupa	3
Şekil 1.3: Metal oksitleri elektrokromik özellik gösteren elementlerin periyodik tablodaki yerleşimleri.....	5
Şekil 2.1: Elektrokromik cihazın şematik gösterimi	9
Şekil 2.2: Örnek CV çevrimi	11
Şekil 2.3: Örnek zaman-akım grafiği.....	12
Şekil 3.1: Sınır bölgesindeki gelen, geçen ve yansıyan elektromanyetik dalga	18
Şekil 3.2: Geliş açısına bağlı olarak R_P ve R_S 'nin değişimi.	21
Şekil 3.3: Bir filme gelen ışığın çoklu yansıma ve geçişleri.	24
Şekil 5.1: Sol oluşumu ve ürünleri	31
Şekil 5.2: Daldırarak film kaplama işleminin şematik gösterimi	34
Şekil 5.3: Döndürerek film kaplama işleminin şematik gösterimi	37
Şekil 6.1: Kaplama için kullanılacak olan camların kesim şekli	40
Şekil 6.2: Sollerin hazırlanması. a) vanadyum solunun akış diyagramı, b) tantalum solunun akış diyagramı	41
Şekil 6.3: V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkıli filmlerin geçirgenlik grafikleri	42
Şekil 6.4: V:Ta (%2, %5, %7 katkıli filmlerin +1 Volt -1 Volt arası anahtarlanması ile elde edilen akım yoğunlu – zaman grafikleri.....	43
Şekil 6.5: V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkıli filmlerin 50 mV/s için CV eğrileri	43
Şekil 6.6: V:Ta katkıli filmlerin saydam ve renklenmiş durumlarındaki geçirgenlikleri	44
Şekil 6.7: V:Ta %5 katkıli filmlerin 10, 20, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında alınmış CV eğrileri.....	46
Şekil 6.8: Tantalum katkıli EC filmler için pik akımlarının tarama hızı ile değişimi	46
Şekil 6.9: Etanol ile hazırlanmış vanadyum solü kullanılan V:Ta (%0, %10) katkıli 300 °C de 2 saat ısıt işlem görmüş filmlerin AFM görüntüleri	48

Şekil 6.10: İso propanol ile hazırlanmış V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkılı filmlerin 100 °C ve 300 °C de 2 saat ısıl işlem görmüş filmlerin AFM resimleri.....	49
Şekil 6.11: (a) Saf vanadyum oksit ve (b) saf tantalum oksit ince filmlerinin SEM görüntüsü.....	50
Şekil 6.12: V:Ta (%7) katkılı ve 300°C de 2 saat ısıl işlem görmüş filmin SEM görüntüsü.....	51
Şekil 6.13: Sollerin hazırlanışı. a) vanadyum solunun akış diyagramı, b) titanyum solunun akış diyagramı, c) zirkonyum solunun akış diyagramı	53
Şekil 6.14: PAR273A Potantiostat cihazı ve Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi	54
Şekil 6.15: ZrO ₂ katkılı filmlerinin T(λ) ve R(λ) grafikler	55
Şekil 6.16: TiO ₂ katkılı filmlerinin n(λ) grafikleri	55
Şekil 6.17: V ₂ O ₅ katkılı ZrO ₂ filmlerinin T(λ) ve R(λ) grafikleri.....	56
Şekil 6.18: Döndürerek kaplanmış TiO ₂ ince filminin 20mV/s 50mV/s ve 100 mV/s tarama potansiyeli için CV eğrileri.....	57
Şekil 6.19: Döndürerek kaplanmış V ₂ O ₅ katkılı TiO ₂ ince filminin 20mV/s ve 50 mV/s tarama potansiyeli için CV eğrileri.	58
Şekil 6.20: Döndürerek kaplanmış saf V ₂ O ₅ ince filminin 20 mV/s ve 50 mV/s tarama potansiyeli için CV eğrileri.....	58
Şekil 6.21: Döndürerek kaplanmış V ₂ O ₅ katkılı ZrO ₂ ince filminin 20 mV/s ve 50 mV/s tarama potansiyeli için CV eğrileri	59
Şekil 6.22: Döndürerek kaplanmış TiO ₂ ince filminin tablodaki veriler ile çizilen tarama hızı-pik akımı grafiği	60
Şekil 6.23: Döndürerek kaplanmış, 500°C de 1 saat ısıl işlem görmüş saf V ₂ O ₅ ince filminin AFM görüntüsü.....	61
Şekil 6.24: Döndürerek kaplanmış, 100 °C ve 200 °C de 1 saat ısıl işlem görmüş saf ve V ₂ O ₅ katkılı TiO ₂ ince filminin AFM görüntüsü	62
Şekil 6.25: (a) 100 °C (b) 300 °C (c) 500 °C de ısıl işlem görmüş %10 ZrO ₂ katkılı V ₂ O ₅ filmlerinin ve (d) 500 °C de ısıl işlem görmüş %20 ZrO ₂ katkılı V ₂ O ₅ filmlerinin AFM görüntüleri.....	63
Şekil 6.26: 100 °C de ısıl işlem görmüş (a) saf zirkonyum oksit ve (b) saf vanadyum oksit filmlerinin SEM görüntüleri.....	64

Şekil 6.27: (a) 100 °C ve (b) 400 °C de ısıtılmış vanadyum oksit ince filmlerinin SEM görüntüleri	64
Şekil 6.28: Sırası ile %0, %2, %5, %7, %10 ve %20 TiO ₂ katkılı V ₂ O ₅ filmlerinin AFM görüntüleri. a) 5µm x 5µm, b) 1µm x 1µm boyutundaki görüntüleri	65
Şekil 6.29: TiO ₂ filmlerinin AFM görüntüleri (a) 5µm x 5µm, ve (b) 1µm x 1µm boyutundaki görüntüleri.....	67
Şekil 6.30: Solerlerin hazırlanması. a) vanadyum Solunun akış diyagramı, b) Tungsten solunun akış diyagramı	68
Şekil 6.31: %5 -%100 katkı konsantrasyonlu soler ile 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanmış filmlerin geçirgenlik ve yansıtma grafikleri	70
Şekil 6.32: %30 V: %70 W filmlerin a) 1M LiClO ₄ /PC ve b) 1M H ₂ SO ₄ elektrolitleri içerisinde alınmış farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri	70
Şekil 6.33: %50 V: %50 W filmlerin a) 1M LiClO ₄ /PC ve b) 1M H ₂ SO ₄ elektrolitleri içerisinde alınmış farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri	71
Şekil 6.34: %5 -%100 katkı konsantrasyonlu soler ile 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanmış filmlerin 1M LiClO ₄ /PC elektroliti içerisinde 10mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri.....	71
Şekil 6.35: %5, %50, %95 ve %100 katkı konsantrasyonlu solerle 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanmış vanadyum katkılı tungsten oksit ince filmlerinin SEM görüntüleri	72
Şekil 6.36: %5, %50, %95 ve %100 katkı konsantrasyonlu solerle 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanmış ve 400°C de 1 saat ısıtılmış ince filmlerin SEM görüntüleri.....	73
Şekil 6.37: V:W filmlerinin DC dirençlerinin katkı konsantrasyonu ile değişimi	73

SEMBOL LİSTESİ

- η : Viskozite
 U : Taşıyıcı hızı
 γ_{LV} : Sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim
 k : Kütle transfer katsayısı
 p_e : Denge durumunda yüzeyde oluşan basınç
 p_i : Yüzeye l mesafede oluşan basınç
 ω : Döndürme açısal hızı
 h_0 : Başlangıç kalınlığı
 ρ_A^o : Birim hacimdeki uçucu madde miktarının başlangıç değeri
 ρ_A : Birim hacimdeki uçucu madde miktarı
 e : Buharlaştırma oranı
 n : Filmin kırma indisi
 k : Söndürme katsayısı
 λ : Dalga boyu
 α : Soğurma katsayısı
 s : Taşıyıcının kırma indisi
 T : Geçirgenlik
 R : Yansıtma
 T_M : Geçirgenlik spektrumundaki maksimum noktaları
 T_m : Geçirgenlik spektrumundaki minimum noktaları

VANADYUM OKSİT VE KATKILI VANADYUM OKSİT İNCE FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Elektrokromik (EC) filmler ışığın geçirgenliğinin ve yansımalarının kontrol edilmesi yönünde önemlidir. Elektrokromik aygıt olarak isimlendirilen özel bir tasarımla üretilen bu filmlerle %50'ye varan tasarruflar mümkün olmaktadır. Çözülememiş bazı problemlerden dolayı, bu aygıtlar henüz geniş oranda kullanılmamaktadır.

Elektrokromik ince filmlerden üretilen akıllı camlar ile donatılmış pencerelerle, bina camlarından geçen ya da yansıyan ışık şiddetinin kontrol edilmesi mümkün olmaktadır. Elektrokromik dikiz aynaları ve isteğe göre renklenen “sensör kontrollü” aygıtlar şu anda endüstride kullanılan aygıtlardır.

Elektrokromik aygıtların arkasındaki temel düşünce, elektrotlar arasına uygulanan anahtarlanabilen küçük bir gerilim vasıtası ile iyon girişlerini kontrol ederek gelen ışığı kontrol etmektir.

Elektrokromizmin S. Deb tarafından ilk olarak 1969 da tanıtılmasından bu yana, bir çok araştırmacı elektrokromik aygıtlar üzerine çalışarak, günlük hayatımızda kullanımını sağlamak amacı ile uğraşmaktadır.

Vanadyum oksit elektrokromik, termokromik ve fotokromik özelliklerini de gösterir. Elektrokromik malzemeler anodik veya katodik renklenme gösterirler. Fakat vanadyum oksit anodik ve katodik renklenmenin her ikisini de birlikte gösteren nadir elektrokromik malzemelerden biridir. Bu özelliğinden dolayı elektrokromik uygulamalarda aktif elektrokromik tabaka veya karşıt elektrokromik tabaka olarak kullanılabilir. Bu özelliğinden dolayı elektrokromik uygulamalarda aktif elektrokromik tabaka veya karşıt elektrokromik tabaka olarak kullanılabilir.

Bu çalışmada vanadyum oksit ve katkı vanadyum oksit filmleri yüksek verimli elektrokromik aygıt yapmak amacı ile araştırılmıştır.

Bu çalışmadaki ince filmler sol-jel daldırma ve döndürme yöntemi ile üretilmiş ve onların optiksel, elektrokromik ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF VANADIUM AND MIXED VANADIUM OXIDE THIN FILMS

SUMMARY

Electrochromic (EC) thin films are important for their applications in controlling the transmittance and reflection of lights. Energy savings up to 50% is possible when these films are constructed with a special design called electrochromic device. Due to some unresolved problems, these devices are not widely used yet.

The smart windows which are designed from electrochromic thin films are used to control the intensity of the reflected or transmitted light through the windows. Electrochromic rear view mirror of cars and coloring on demand “sensor driven” devices are some examples of electrochromic devices which are already on the market.

The basic idea behind the electrochromic device is to control the incoming light by controlling the ion intercalation using a switchable small voltage between the electrodes of the system.

Since the first introduction of the electrochromism by S. Deb in 1969, many researchers are continuously working on electrochromic devices to utilize their use in our daily life.

Vanadium oxide reveals both electrochromic and thermochromic properties. Electrochromic materials usually show anodic or cathodic coloration. But vanadium oxide is one of the rare material which shows both anodic and cathodic coloration. Because of these properties, it can be used as an active electrochromic layer or as a counter electrode, in the electrochromic applications.

In this study, vanadium oxide and mixed vanadium oxide films are investigated to construct a high performance electrochromic devices.

The thin films in this work are prepared by sol-gel dip and spin coating process and their optical, structural and electrochromic properties are investigated.

1. GİRİŞ

Transistörün keşfi ile başlayan elektronik çağının baş döndürücü hız ile ilerlemesi, hayatımızı kolaylaştıran elektronik cihazların bu denli ucuza elde edilebilmesine yetenekli ve ufak olabilmesine ince film teknolojisinin çok büyük katkısı vardır. Ufak hacimlerde karmaşık özellikli cihazların tasarlanabilmesinin yanı sıra, yüksek hızda çalışabilen ve düşük güç sarfiyatı olan cihazlar tasarlanabilmektedir [1].

Elektronikte direnç gibi pasif devre elemanı, kapasitör ve endüktans gibi aktif devre elemanı, transistör, diyot v.b yarı iletken devre elemanları, optikte yansıtıcı, yansıtımayıcı [2,3], kutuplayıcı kaplamalar olarak, dalgaboyu seçici optik filtre olarak, malzeme uygulamalarında aşınmayı, ısınmayı engelleyici koruyucu tabaka olarak birçok uygulama alanları vardır [4].

Lityum pil elektrotları [5,6], ısı, sıcaklık, basınç, nem, gaz gibi fiziksel dış etkenleri algılayıcı cihazların yapımında da ince film kaplamalar uygulama alanları bulmaktadır [7-9].

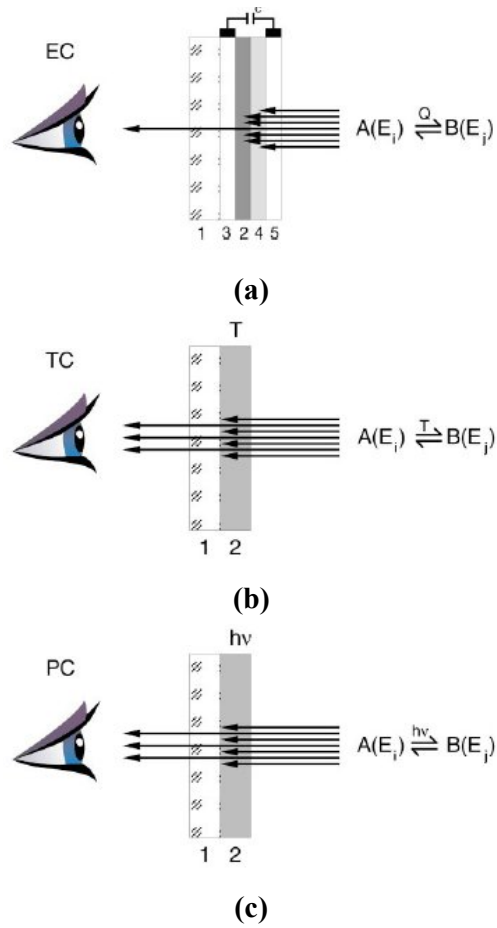
Kromojenik (renge değişebilen) cihazların bölümlerini oluşturan katmanların yapımında da ince film kaplamalar kullanılmaktadır.

Bir takım dış şartlar altında renklerini tersinir şekilde değiştiren ve şartlar ilk duruma geri döndüğünde yine ilk durumlarına geri dönen malzemelere kromojenik malzemeler denir. Tablo 1.1’de kromojenik etkinin sebepleri ve bu etkinin sonucu oluşan kromojenik olaylar listelenmiştir [10].

Güneş gözlükleri fotokromizmin en bilinen uygulamasıdır. Güneş ışığı altında saydam durumdan koyu renge dönüşen güneş gözlüğü tekrar güneş ışığının doğrudan üzerinde gelmediği bir ortama alındığında kısa zamandan, önceki saydam durumuna dönmektedir. Tablo 1.1’ de kromojenik olaylar ve bu kromojenik olayların oluşması için gerekli etkenler verilmiştir.

Tablo 1.1: Kromojenik olaylar ve sebepleri

Kromojenik Olay	Kromojenik Etkinin Sebebi
Elektrokromik	Elektrik alan etkisi
Fotokromik	Işık emilimi
Termokromik	Sıcaklık değişimi
Solvatokromik	Kimyasal çözücü
Piezokromik	Basınç etkisi
Kemikromik	Kimyasal reaksiyon
Gaskromik	Gazın kimyasal reaksiyonu



Şekil 1.1: a) Elektrokromizim, b) termokromizim ve c) fotokromizim ile renklenme

Şekil 1.1 elektrokromizim, termokromizim ve fotokromizim ile renklenmeyi açıklamaktadır. Temel olarak renkleme ışığın absorblanmasına dayanmaktadır.

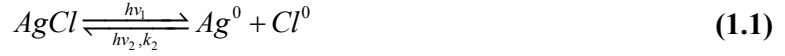
Elektrokromizimde bu durum uygulanan bir dış potansiyel ile elektrokromik malzeme içerisinde oluşan elektrik alan etkisi ile olmaktadır. Renklenmenin mekanizmasının ayrıntılarına daha sonra değinilecektir.

Termokromik malzemenin geçirgenliğini termokromik malzemenin bulunduğu ortamın sıcaklığının bir fonksiyonudur. Sıcaklık değişimi ile renklenme ve saydam hale geçiş oluşmaktadır.

Fotokromik etki ise malzemenin aydınlatıldığı ışık, yani foton etkisi ile ortaya çıkmaktadır.

Her üç durumda da tersinirlik, uygulama açısından gerekli bir özelliktir. Tersinirlik etkinin ortaya çıkması ile oluşan renklenme, etkinin ortadan kalkması ile yeniden yok olmasıdır.

Eşitlik (1.1) ve (1.2) fotokromik reaksiyonları göstermektedir.



Şekil 1.2’de içerisine sıcak içecek konulduğunda rengi değişen bir kupa görülmektedir. Termokromik malzeme ile kaplı dış yüzey sıcaklığın etkisi ile saydam hale gelmekte ve bu durumda kupanın üzerindeki asıl desen görülebilmektedir. Ele alındığında, elin ısı ile renk değiştiren kalemler, giyildiğinde vücut ısı ile renk değiştiren giysiler termokromizmin uygulamasının görülebileceği başka iki örnektir. Otomatik ısı ve ışık kontrolünün gerekli olduğu yerlerde fotokromik filmler kullanılabilir ancak kontrol otomatik olmayıp isteğe bağlı, arzu edildiğinde kromojenik etki elde edilmek isteniyorsa elektrokromik cihazlar kullanılmalıdır.



Şekil 1.2: Termokromik malzeme ile kaplı kupa

Elektrokromik filmler binalarda (büyük pencere camlarında) ve arabalarda içerdeki ışık miktarını ve sıcaklığı düzenlemek için, güneş gözlüklerinde aktif optik filtre olarak veya araba aynaları, gösterge panoları, sensör, yol işaret levhaları gibi değişik sistemlerde, pil elektrotlarında kullanılabilirler [5,6]. Elektronik olarak kademeli koyulaşan araba aynalarıyla ve tavanları ile belirgin bir güvenlik ve konfor faktörünü de sağlayan elektrokromik sistemler, teknik bir ürün olarak ilk uygulama alanını otomobil firmalarında bulmuştur. Elektrokromik sistemlerin en çok arzulanan uygulama alanlarından bir tanesi de akıllı camlardır. Akıllı camlar, diğer dış cephe kaplamaları ve pencere sistemlerine göre kapalı mekan yaşam alanlarının ısı dengelenmesi açısından %50'ye yakın enerji tasarrufu sağlayabilirler [11]. Yaygın olarak kullanımları, gerek ekonomik gerekse teknik bazı sorunlardan dolayı gündeme gelememektedir. Bazı organik malzemelerin, sıcaklık göstergesi veya sensörü olarak termokromik uygulamaları olduğu bilinmektedir. Fotokromik ince filmlerin mimari kaplamalarda kullanımı gündeme gelmiştir. Akıllı camların en önemli fonksiyonu camdan geçen güneş enerjisi yoğunluğunun kontrol edilebilmesidir. Binanın soğumasını en aza indirmek için ısıya duyarlı kaplamalar seçilebilir, bu şekilde ısı tasarrufu sağlanabilir [11]. Benzer şekilde iç aydınlatma için ışık şiddeti ayarlanmasında da kullanılabilir. Elektrokromik araba aynaları, otomatik olarak koyulaşan, algılayıcı kontrollü cihazlar elektrokromik sistemlerin özelliğini kullanırlar. Elektrokromik akıllı ayna sistemlerinde koyu-saydam geçişini, yani ayna yansımaları ve geçirgenliğini sürekli aralıklarla istenilen düzeye kolayca ayarlamak mümkündür [12-14].

Altmışlı yılların ortalarında MoO_3 ve WO_3 maddelerinin fotokromik etkisinin gözlenmesi ile elektrokromik filmlerin geleceğinin temelleri atılmıştır. Birkaç yıl içinde çalışmalar ilk sonuçlarını vermiş ve ilk elektrokromik etki yüzey elektrotları kullanılarak MoO_3 ve WO_3 maddelerinde gösterilmiştir.

Saydam iletken tabaka / MoO_3 /Altın tabakalarından oluşan ilk EC cihaz 1969 yılında yapılmıştır [15]. Ancak bu cihaz tersinmezdir, yani bir defa renklenmekte ya da saydamlaşmaktadır. Tersinirliğin sağlanması için saydam iletken tabaka / WO_3/SiO_2 /Altın tabakalarından oluşan yapı kullanılmıştır. SiO_2 tabakası iyonların film içerisinde tutulmasını sağlamıştır. Yarı katı ve sıvı elektrolitlerin geliştirilmesi ile farklı geometrideki yüzeylere EC kaplamaların uygulanabilirliği artırılmıştır.

Tümleyici kaplamalar kullanılarak EC cihazların verimi artırılmıştır [15]. Elektrokromik cihazlarının tarihsel gelişimi Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2: Elektrokromik cihazların tarihsel gelişimi

MoO ₃ ve WO ₃ maddelerinin fotokromik etkisi (1967)
MoO ₃ ve WO ₃ maddelerinin ilk elektrokromik etkinin gösterilmesi (1969)
TCO/MoO ₃ /Au/ yapısında ilk tersinmez EC etkinin gösterilmesi (1972)
<i>Yeni Elektrofotografik Cihaz</i>
TCO/WO ₃ /SiO/Au/ yapısında tersinir katı EC cihazın keşfi (1973)
Sıvı/Yarı katı elektrolitlerin gösterge uygulamalarında kullanımı (1975)
<i>Kol ve Masa saati göstergeleri uygulamaları</i>
Anodik ve katodik filmlerle tümleyici cihazların gelişimi
Elektrokromik uygulamalar olarak pazara giren akıllı camlar (2006)

Metal oksitleri elektrokromik özellik gösteren elementlerin periyodik tablodaki yerleşimleri Şekil 1.3’de gösterilmiştir. Çerçeve içerisine alınmış her malzeme üzerinde elektrokromik çalışmalar yapılıyorsa da başlıca ilgi gören malzemeler vanadyum oksit ve tungsten oksit olmuştur.

Grup	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	** 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	

Şekil 1.3: Metal oksitleri elektrokromik özellik gösteren elementlerin periyodik tablodaki yerleşimleri

Vanadyum, üzerinde çok çalışılan çok yönlü bir malzemedir. V^{5+} dan V^{2+} ya kadar tüm oksidasyon durumlarında bileşik yapabilir. Oksit ince filmleri metal yarı iletken faz değişimi gösterir [16-18]. Fotokromizm, termokromizm ve elektrokromizm olmak üzere üç kromojenik etkiyi de gösterir.

Vanadyum oksitlerinin hem anodik hem de katodik oksidasyon durumlarının varlığı elektrokromik cihaz yapımı için tercih edilen bir malzeme oluşunun sebeplerinden bir tanesidir. Buna bağlı olarak hem aktif EC tabaka hem de karşıt tabaka olarak elektrokromik cihazlarda kullanılabilir. Renklenme etkinliğinin nispeten yüksek oluşu ve birden fazla renkte renklenmesi de tercih edilmesindeki diğer sebeplerden biridir.

Tez çalışmasında vanadyum oksit ince filmleri ve diğer metal oksitler ile katılanmış vanadyum oksit ince filmler incelenmiş, iyi bir EC cihazın yapımı aşamasında kullanılacak vanadyum oksit ince filmlerin hangi özellikler taşıması gerektiği konusunda araştırma yapılmıştır. Yüksek performans için gerekli kaplama malzemesi ve kaplama şartları araştırılmıştır.

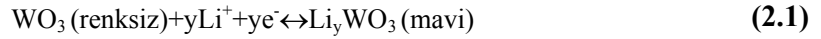
Tezin ikinci bölümünde elektrokromizm hakkında bilgi verilmiş ve vanadyum elementinin kimyası özetlenmiştir. Üçüncü bölümde ince film optiğine değinilmiş, elektromanyetik radyasyonun saydam ve soğurucu ortamdaki davranışları hakkında fiziksel ifadeler türetilmiştir. İnce film kaplama yöntemlerinin anlatıldığı dördüncü bölümde başlıca fiziksel ve kimyasal kaplama yöntemleri özetlenmiş, beşinci bölümde ise tez çalışmasında kullanılan ince filmlerin hazırlamada kullanılan sol jel daldırarak ve döndürerek kaplama yöntemleri anlatılmıştır.

Altıncı bölümde deneysel çalışma, filmlerin üzerlerine kaplanacağı (taşıyıcı) camların temizlenmesi, ince filmlerin kaplanması, bu filmlerin analizleri için alınan ölçümler ve sonrasında hesaplamalar verilmiş, sonuçları ifade edilmiştir.

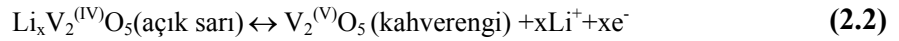
Yapılan çalışmanın topluca sonuçları yedinci bölümde özetlenmiştir. Konu ile ilgili kaynakça bölüm sekizde verilmiştir.

2. ELEKTROKROMİZM

Elektrokromik (EC) malzemeler gerilim uygulandığında optik özelliklerini değiştirebilen malzemelerdir. S. Deb tarafından 1969'da ilk olarak molibden oksit ve tungsten oksitin elektrokromik özellikleri duyurulduğundan bu yana pek çok farklı elektrokromik malzeme farklı kaplama yöntemleri ile kaplanmıştır [8, 9]. Kullanabilirlik açısından elektrokromik etki tersinir olmalıdır, uygulanan gerilimin polaritesi değiştirildiği zaman ilk haline geri dönebilmelidir. Elektrokromik malzemeler temel iki kategoride toplanabilir: bileşikler içeren geçiş metal oksitler (intercalated) ve organik bileşiklerdir (polimer içerirler). İnorganik bileşiklerde elektrokromik etki, iyonların M^+ veya elektronların, e^- ikili girişi (dual injection-cathodik) veya çıkışı (ejection-anodik) ile olmaktadır. Katodik renklenmiş malzemelerde, renklenme iyonları olarak lityum kullanıldığında tipik katodik indirgeme (reduction) reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Tipik anodik (oxidation) reaksiyon ise;



Anodik ve katodik özellik gösteren farklı iki tip EC malzeme, EC cihazın karşıt iki tabakasını oluşturması durumunda, bir tabaka iyon girişine bağlı olarak renklenirken (intercalation) diğer tabaka ise iyon çıkışına bağlı olarak (deintercalation) renklenecektir. Uygun potansiyel altında aynı anda saydamlaşacak ve renklenecektir. Renklenme anında büyük bir optik yoğunluk gösterecektir. İnorganik malzemeler içinde en çok ilgi çeken malzemeler, V_2O_5 , WO_3 , NiO , MoO_3 ve IrO_x 'dir. EC cihaz, elektrik alan uygulandığında iyon dağılımını sağlayacak geçirgen ve elektrokromik tabakalara yakın olan, iyon içeren bir malzemeye sahip olmalıdır. Bu şekilde tasarlanan cihazlar, iyonların elektrokromik tabakaya giriş/çıkışını sağlamaktadır. Elektrokromik bir cihaz genelde, iki geçirgen tabaka, elektrolit veya iyon tabakası, karşıt elektrot ve elektrokromik tabaka olmak üzere beş tabakadan oluşmaktadır.

Elektrokromik madde ve filmleri nitelendirmede kullanılan önemli bir parametre renklenme etkinliğidir (CE) ve cm^2C^{-1} birimi ile verilir. Bu değeri elde edebilmek için birim alanın fonksiyonu olarak giren/çıkan yük miktarı ve renkli ve renksiz durum arasındaki optik yoğunluktaki (δOD) değişiklik bilinmelidir. Hem CE hem de OD dalgaboyuna bağlı olan değerlerdir. Optik yoğunluğu tespit etmek için saydam ($T_o(\lambda)$) ve renkli ($T_c(\lambda)$) filmlerin geçirgenliği bilinmelidir. Örneğin geçirgenlik spektrumundan δOD şu şekilde hesaplanabilir.

$$\delta\text{OD}(\lambda) = \log(T_o(\lambda)/T_c(\lambda)) \quad (2.3)$$

Optik yoğunluktaki değişiklik birim alan başına iletilen yük, Q ile ilgilidir. İki değerden, renklenme etkinliği basitçe aşağıdaki denklemden hesaplanabilir.

$$\text{CE}(\lambda) = \delta\text{OD}(\lambda)/Q \quad (2.4)$$

δOD ve Q aynı şekilde film kalınlığına bağlı olduğundan, CE film kalınlığından bağımsız bir değerdir. Genel olarak, düşük değerdeki yük giriş/çıkış aralığında sabittir (optik yoğunluktaki değişim uygulanan yük ile doğru orantılıdır).

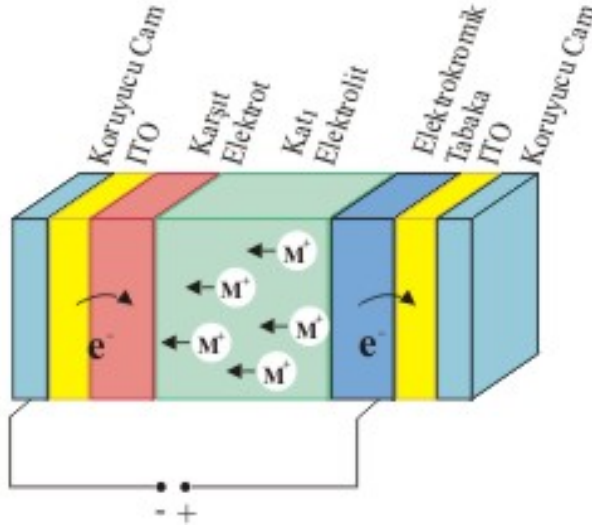
Tablo 2.1: EC tabaka olarak kullanılan geçiş metallerinin renklenme özellikleri

Malzeme	Renk Durumu	Renk Durumu
WO_3 (C)	Renksiz	Mavi
TiO_2 (C)	Renksiz	Gri veya mavi
Nb_2O_5 (C)	Renksiz	Kahverengi, gri
V_2O_5 (A/C)	Açık sarı	Kahverengi, yeşil
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (A)	Açık yeşil	Kahverengi
$\text{Co}(\text{OH})_2$ (A)	Açık kahverengi	Koyu kahverengi
CuO_x (A/C)	Renksiz	Kahverengi, mor

Elektrokromik malzemelerin hemen hepsi oksit halde ve ince film oluşturularak incelenmiştir. Birçok organik ve inorganik malzeme elektrokromik cihaz tabakası olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler genelde ince film şeklinde oluşturulmuş oksitlerdir. Tablo 2.1'de, elektrokromik tabaka olarak kullanılan bazı geçiş

metallerin özellikleri verilmiştir [19]. Tabloda gösterilen C ve A harfleri sırasıyla katodik ve anodik renklenmeyi göstermektedir. Tabloda görülen oksit filmler ile uygun tasarım oluşturularak EC cihaz yapmak mümkündür

Bunların en yaygın olanı Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Gösterge cihazları veya akıllı camların tasarımı genel olarak şu katmanlardan oluşmalıdır ; (1) geçirgen iletken (İndiyum Kalay Oksit, ITO, SnO₂: F, kalay oksit, TO), (2) elektrokromik tabaka, (3) katı elektrolit veya iyon iletken, (4) iyon depolayıcı tabaka ve (5) geçirgen veya opak iletken tabaka.



Şekil 2.1: Elektrokromik cihazın şematik gösterimi

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi EC cihaz iki saydam iletken tabaka arasına yerleştirilmiş EC tabaka, iyon iletken (ion conducting, IC) tabaka ve iyon depolayıcı (ion storage, IS) tabakalardan oluşmuştur. Sistemde, IS tabakada yerleşmiş olan H⁺, Li⁺ gibi iyonlar saydam ve elektriksel olarak iletken olan tabakalar arasına (2-3V) gerilim uygulanarak oluşturulan elektrik alan etkisi ile EC tabaka içine girerek renklenmeye neden olmaktadır. İnorganik bileşiklerin elektrokromik davranışı elektron ve iyonların filmlere girişi (katodik) veya çıkışı (anodik) ile oluşur.



Burada A⁺=Li⁺, H⁺, Na⁺, K⁺ vb., A⁻=F⁻, OH⁻, CN⁻, H⁺ vb. ve 0<y<0,3 dir. Renklenme tersinir olup uygulanan voltaj ters çevrildiğinde tungsten oksit filmler tamamen

saydam hale dönebilmektedirler. Kullanılan elektrokromik malzemeye bağı olarak iyonların filme girmesi filmin geçirgenliğini azaltır ya da arttırır. Katı inorganik veya organik malzeme kullanılarak yapılan cihazlar pratikte kullanılırken, araştırma ve deneysel bazda kullanılan cihazlar sıvı elektrolit içerisinde geliştirilmesi daha uygundur. Elektrokromik özelliğe sahip olan ya da olmayan iyon depolayıcı (iyon storage veya counter electrode) filmler cihazın son elemanıdır. Cihazın her katmanı 1µm den daha ince bir kalınlığa sahip olmalıdır ve pek çok farklı teknikler kullanılarak bu tabakalar kaplanabilir.

Saydam ve iletken tabakalar arasına gerilim uygulandığında sistemde bir elektrik alan meydana gelecek ve elektrik alanın yönüne bağı olarak iyonlar elektrokromik filmlerin içine düzenli şekilde girip çıkabileceklerdir. Şekil 2.1'deki cihaz geçirgen sistemler için uygundur. Elektrokromik tabakanın sağ tarafına yansıtıcı tabaka yerleştirilerek aygıt yansıtan sisteme dönüştürülebilir. Elektrokromik cihaz yapımında pek çok koşul sağlanmalıdır. Öncelikle renklenme etkinliği büyük olmalıdır. İyonlar ve elektronlar için iletkenliğin yeterli olması gerekmektedir. Bu şekilde optik geçişin çok yavaş olması engellenmiş olacaktır. Elektrokromik film iyon giriş/çıkışına izin veren bir yapıya sahiptir. İyon depolayıcı film elektrokromik özelliğe sahip ise, elektrokromik film iyon girişi ile renklenirken, iyon depolayıcı film tersine iyon çıkışıyla renklenmelidir. İyonların girişiyle oluşan renklenme katodik renklenmeyi, iyonların çıkışıyla oluşan renklenme ise anodik renklenmeyi göstermektedir. İyon iletken tabaka yeterli derecede iyon iletkenliğe ve düşük elektron iletkenliğine sahip olmalıdır. Bunun dışında EC cihazın çalışma ömrü ve kararlılığı yüksek olmalıdır.

2.1 Elektrokromik Cihazın Özellikleri

Bir aktif elektrokromik tabakanın betimlemede kullanılan parametreler optik yoğunluk, renklenme etkinliği, yük tutma kapasitesi, iyonların difüzyon sabiti, anahtarlanma hızı, kararlılığı ve ömrüdür. Bu bölümde bu parametrelerin nasıl değerlendirildiğini inceleyeceğiz.

2.1.1 Optik yoğunluk

Optik geçirgen bir elektrokromik (EC) aktif tabakanın geçirgenlik değişiminin bir ölçüsüdür. Belli bir dalgaboyu için verileceği gibi tüm görünür bölge spekturumu için de ifade edilebilir.

$$OD = \log\left(\frac{T_B}{T_C}\right) \quad (2.7)$$

Optik yoğunluk (optical density) EC filmin renksiz durumdaki geçirgenliği T_B nin, renkli durumdaki geçirgenliği T_C ye oranının logaritması olarak tanımlanmaktadır.

2.1.2 Renklenme etkinliği

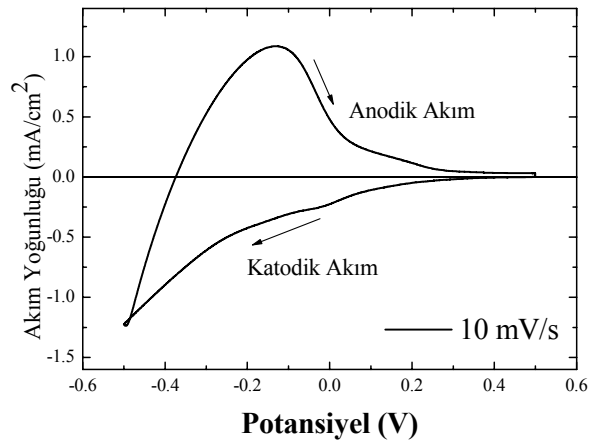
Yukarıda sözü edilen optik yoğunluğu elde edebilmek için birim alan başına EC filmlerin içerisine giren yük miktarının bir ölçüsüdür.

$$CE = \frac{\Delta(OD)}{\Delta Q} \quad (2.8)$$

Burada ΔOD optik yoğunluk ve ΔQ bu optik yoğunluğu elde etmek için birim alan başına film içerisine giren yük miktarıdır.

2.1.3 Yük tutma kapasitesi

Şekil 2.2’de EC filmlerin yük tutma kapasitelerini hesaplamada kullanılan örnek bir CV eğrisi verilmiştir. Böyle bir eğri filme uygulanan potansiyel farkının zaman ile değiştirilmesi ve bunun sonucunda filmin akımı zamanının ölçülmesi ile elde edilir.



Şekil 2.2: Örnek CV çevrimi

Negatif akım, pozitif iyonların filmin içerisinde girmesine, pozitif akımda bu iyonların film içerisinden çıkmasına karşılıktır. Akım ekseninin sıfırı üzerinde kalan alan Q_a anodik yük miktarını ve akım ekseninin sıfırı altında kalan alan ise Q_c katodik yük miktarını vermektedir.

Q_a ile Q_c arasındaki fark EC film içerisinde kalan yük miktarını vermektedir. Kalan yük miktarının olabildiğince az ya da sıfır olması arzulanmaktadır.

2.1.4 Difüzyon sabiti

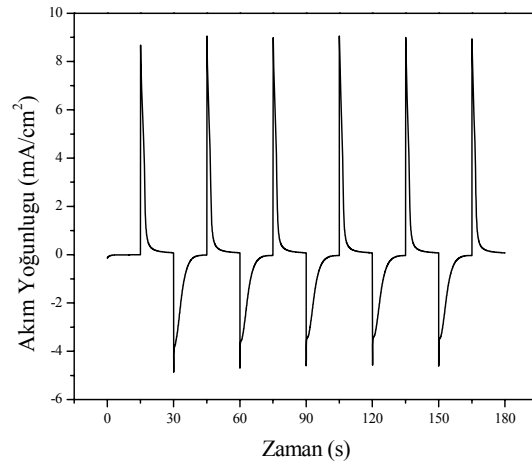
Difüzyon sabiti difüze olan iyonlara ve difüze olduklara ortama bağlı bir büyüklüktür. Uygulanan potansiyel ile EC film yüzeyine kadar gelen iyonların buradaki konsantrasyon fazlalığı nedeni ile film içerisine difüze olmaktadır. Bu olayın yavaş olması renklenme mekanizmasını yavaşlatmaktadır.

$$i_p = 0,4463nFCA\sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad (2.9)$$

Difüzyon sabiti CV eğrilerinin pik akımları ve tarama hızı kullanılarak denklem (2.9) ile verilen Randles-Sevcik bağıntısından hesaplanmaktadır.

2.1.5 Diğer parametreler

Anahtarlama hızı, kararlılığı ve ömrü EC cihazlar için önemli parametrelerdir. EC film çalışma potansiyeli sınır değerleri arasında belli zaman aralıklarında anahtarlanamaktadır. Örneğin çalışma potansiyeli +1 Volt ile -1 Volt arasında olan bir EC film t_1 saniye +1 Volt ve t_2 saniye -1 Volt uygulanmakta ve akım ölçülmektedir. Böyle bir ölçümün sonucu Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3: Örnek zaman-akım grafiği

Bu eğrilerin formu bize EC filmlerin anahtarlama hızı, kararlılığı ve dayanıklılığı hakkında bilgi vermektedir.

2.2 Vanadyum Oksit ve Katkılı Vanadyum Oksit İnce Filmler

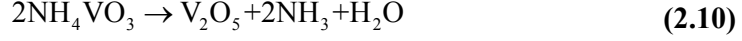
Geçiş metal oksitler filmler (MO_x : WO_3 , VO_2 , TiO_2 v.b.) bugüne kadar üzerinde çok çalışılan elektrokromik malzemeler olmuştur. Elektrokromik filmler gerilim uygulandığında tersinir olarak saydam halden renkli hale dönerler. Renklenme mekanizmasının esaslarını anlamak için vanadyum oksit filmler en ideal malzemelerden biridir, çünkü vanadyum oksit filmler; termokromizm, fotokromizm ve elektrokromizm gibi çeşitli tiplerde renklenme özellikleri gösterirler. Vanadyum dioksit bilinen en eski termokromik malzemedir. Vanadyum pentoksit ise hem katodik hem de anodik olarak renklenebilen elektrokromik malzemedir. Vanadyum pentoksit gelişmiş elektrokimyasal özelliğinden dolayı üzerinde çok çalışılmış bir malzemedir. Elektrokromik cihazlarda [14], termokromik cihazlarda [20], güneş pillerinin pencerelerinde [21], yüksek kapasiteli lityum pillerinin elektrotlarında [22,23], elektronik ve optik anahtarlama cihazlarında kullanılmaktadır [24,25]. Vanadyum oksit ince filmler tozutmaya yöntemi ile [26], vakum buharlaştırma ile [27], elektrokimyasal yöntemlerle [28] ve sol jel yöntemleri ile kaplanmışlardır [29,30]. Hazırlanan vanadyum oksit filmler sarı renkte olup gerilim uygulandığında tersinir olarak kahverengi- gri renge dönüşür.

2.2.1 Doğada Vanadyum

Doğada (Litosferde) vanadyum %0,02 kütle oranında yerkabuğuna dağılmış olarak bulunmaktadır. Çoğunlukla kurşun, çinko ve bakır karışımı kütleler halinde bulunmaktadır. Bilinen yaklaşık 65 vanadyum içeren minerallerden patronit, VS_4 , vanadinit, $3Pb_3(VO_4)2PbCl_2$ (Apatit içerikli izomorf) ve carnotit, $K(UO_2)(VO_4)xH_2O$ özel önem taşımaktadır [31].

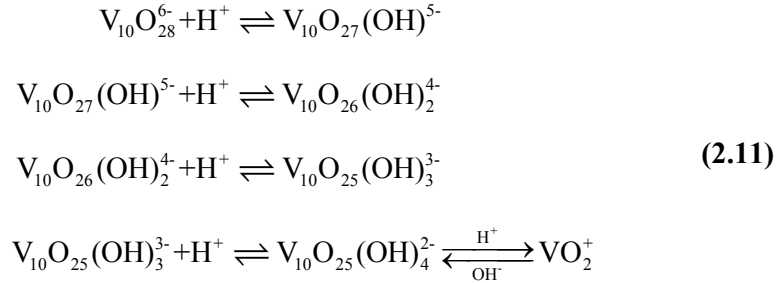
Kübik kristal haldeki saf vanadyum metali yumuşak ve kolayca şekillendirilebilen bir malzemedir. Çok az miktardaki (%0,01) hidrojen katkısı ile madde gevreklik kazanır ve kolay kırılabilir hale gelmektedir. Normal sıcaklıklarda tuzlu su, hava, H_2SO_4 , HF, Alkalilerin ve yüksek sıcaklıklarda akışkan metallerin aşındırmalarına karşı oldukça dayanıklı bir malzemedir. 660 °C de oksijen ile reaksiyona girerek en kararlı hali olan V_2O_5 bileşiğine dönüşür.

Vanadyum(V), vanadyum metalinin oksijen bakımından zengin ortamda yakılması ile elde edilebilir. Bu durumda daha düşük oksidasyon durumları elde edilse de asıl ürün V_2O_5 olacaktır. Uygulanan en yaygın yol amonyum metavanadatın ısıtılması ile vanadyum(V) elde edilmesidir. Eşitlik (2.10)'da bu reaksiyon verilmiştir.



Reaksiyon sonucu erime sıcaklığı yaklaşık 650C olan turuncu V_2O_5 tozu elde edilir. NH_4VO_3 çözeltisine seyreltilmiş H_2SO_4 eklenmesi ile tuğla kırmızısı V_2O_5 çökmesi oluşur. Suda çözünürlüğü düşük ($\sim 0,007g L^{-1}$) olan bu maddenin sulu çözeltisi asidik ve koyu sarı renktedir. Vanadyum(V)'in kuvvetli oksidasyona sebep oluşu V_2O_5 tozunun Hidroklorik asitte çözünmesi ve vanadyum(IV)'e indirgenmesi sırasında klor gazını açığa çıkarır.

V_2O_5 tozunun bazik NOH çözeltisinde çözüldüğünde başlıca VO_4^{3-} oluşur. Bazikliğin azalması ile protonik türler oluşur. pH değerine göre farklı bileşikler oluşur. 2-6 arasındaki pH değerlerinde ana ürün aşağıda özetlenen durumlarda bulunabilen turuncu decavanadate iyonudur.



$V_{10}O_{25}(OH)_4^{2-}$ oldukça kararsız bir iyonudur ve az daha asidik ortamda hızlı bir şekilde VO_2^+ iyonuna dönüşür. Bazik ortamlarda $V_{10}O_{28}$ in parçalanması oldukça yavaştır.

V_2O_5 in %30 H_2O da çözülmesi ya da vanadyum (V) çözeltisine H_2O_2 eklenmesi vanadate'daki oksijen atomlarının bir veya daha fazla O_2^{2-} grupları ile yer değiştirdikleri kırmızı peroxo gruplarını verir [32].

Vanadyum oksit filmler kaplama yöntemine ve kaplama parametrelerine bağlı olarak çok farklı elektriksel, yapısal, optik ve elektrokromik özellikler sergilemektedir. Bu sebeple bu çalışmada farklı yöntemlerle filmler kaplanmış ve kaplama parametreleri

değiştirilip katkılı vanadyum oksit filmlerin yapısal, optik ve elektrokromik özellikleri araştırılmıştır.

3. İNCE FİLM OPTİĞİ

Bir veya birden fazla katmandan oluşan filmlerden yansıyan ve geçen ışının faz, genlik ve şiddetini belirlemek için Maxwell denklemleri ve sistemin geometrisinin belirlediği sınır şartları uygulanır. Bu tür problemlerin çözümlenmesinde karmaşık matematiksel denklemlerin hesaplanması gerekir. Nümerik çözümler için ticari olarak satılmakta olan birçok paket program mevcuttur.

3.1 Soğurucu Ortam

Soğurucu bir ortamda elektromanyetik dalganın ilerlemesini temsil eden kırma indisi n , sanal bir büyüklüktür. Gerçel kısmı elektromanyetik dalganın ilerlemesini, sanal kısmı ise madde içerisinde soğurulmasını temsil eder. Boşluk için yazılan Maxwell denklemlerindeki gerçel kırma indisi yerine sanal bir büyüklük yazarak bu denklemlerin soğurucu ortamdaki dalgayı temsil etmesi sağlanabilir.

Ortamdaki dalganın genliğindeki azalma, ortamda alınan yola doğrudan bağlıdır. Yalnız normal geliş durumu için eşit fazlı düzlemler eşit genliklere paraleldir.

Kırma indisi n olan geçirgen bir ortamda (λ, μ, ω) yönünde açısal frekansı ω olan bir dalganın elektrik vektörü

$$E = E_0 \exp\left\{i\omega\left[t - \frac{n(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c}\right]\right\} \quad (3.1)$$

şeklindedir. c ışığın boşluktaki hızıdır. Soğurucu bir ortamda bu ifade

$$E = E_0 \exp\left\{i\omega\left[t - \frac{\alpha(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} + \frac{i\beta(\lambda'x + \mu'y + \nu'z)}{c}\right]\right\} \quad (3.2)$$

olur. Burada (λ', μ', ν') , maksimum azalma yönüdür. Normal geliş için dalganın ifadesi

$$E = E_0 \exp\left\{i\omega\left[t - \frac{(n - ik)(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c}\right]\right\} \quad (3.3)$$

denklemine indirgenir. Bu durumda maksimum azalma yönü, yayılmanın yönü ile aynıdır. Denklem (3.1)'de n ; boşluktaki dalga hızının ortamdaki dalga hızına oranıdır. k ise enerji soğurmasını temsil eder. Soğurucu ortamdaki bir vakum dalga boyunun geçişi için dalganın genliğindeki zayıflama miktarı $\exp(-2\pi k)$ 'dir. Bunun aynı fazlı aynı genlikli düzlemlere paralel olan dalga için uygulandığı söylenmelidir. Denklem (3.2)'deki α ve β ortamdaki yayılma yönündeki bileşenleridir ve bundan dolayı geliş açısına bağlıdır. Eğer geliş açısı θ , sabit fazlı düzlemi ve sabit genlikli düzlemi arasındaki açı φ ise dalga denklemleri

$$\alpha^2 - \beta^2 = n^2 - k^2 \quad (3.4)$$

$$\alpha\beta \cos \varphi = nk \quad (3.5)$$

$$\sin \theta = \alpha \sin \varphi \quad (3.6)$$

şeklinde yazılabilir. Gerçekte soğurucu bir ortama giren dalganın yayılma denklemleri; saydam ortamın gerçel kırma indisi n yerine sanal kırma indisi ($n-ik$) yerleştirilmesi ile benzer formda ifade edilir. İki sebepten dolayı $n-ik$ olarak ifade etmek uygun olmamaktadır.

- (1) Kırma indisi iki hızın oranı olarak tanımlanır. ve gerçel olmasını gerektirir.
- (2) Kompleks kırma indisinin gerçel kısmı, geçirgen ortam için n değeri tarafından doğan geliş açısı ve kırılma açısı arasındaki ilişkiyi barındırmaz. θ , φ ve n arasındaki ilişki (3.4) ve (3.6) denklemlerinden elde edilir.

3.2 Saydam Bir Ortamda Işığın Yansıması ve Geçmesi

İzotropik bir ortam için elektro manyetizma kanunları aşağıdaki bağıntılar ile verilir.

$$\text{div} \vec{D} = \epsilon \text{div} \vec{E} = 4\pi\rho \quad (3.7)$$

$$\text{div} \vec{B} = \mu \text{div} \vec{H} = 0 \quad (3.8)$$

$$\text{curl} \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (3.9)$$

$$\text{curl}\vec{H} = \frac{4\pi\sigma\vec{E}}{c} + \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \quad (3.10)$$

Elektriksel nicelikler elektrostatik birimlerde ve manyetik nicelikler elektro manyetik birimde ölçülür. Uzay yükü olmayan bir ortam için ortamdaki elektromanyetik dalganın yayılmasını temsil eden bağıntılar doğrudan Maxwell eşitlikleri ile gösterir.

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial\vec{E}}{\partial t} = \nabla^2\vec{E} \quad (3.11)$$

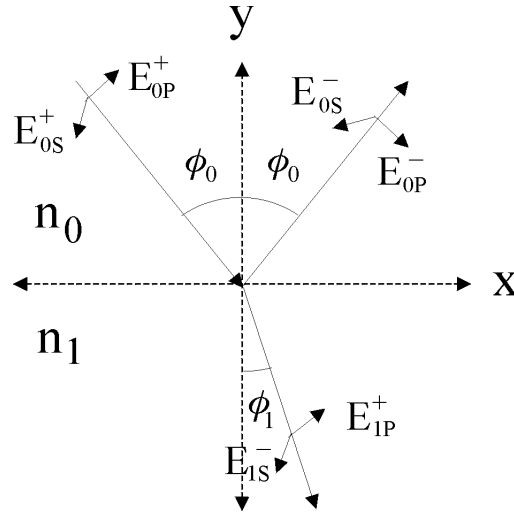
$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2\vec{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial\vec{H}}{\partial t} = \nabla^2\vec{H} \quad (3.12)$$

İletken olmayan ($\sigma = 0$) bir ortamdaki yayılma için bu denklemler

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = \nabla^2\vec{E} \quad (3.13)$$

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2\vec{H}}{\partial t^2} = \nabla^2\vec{H} \quad (3.14)$$

olarak indirgenir. Dalga denkleminin iyi bilinen basit şekli, dalganın $\frac{c}{\sqrt{\mu\varepsilon}}$ ile yayıldığını gösterir, burada ε maddenin dielektrik sabitidir.



Şekil 3.1: Sınır bölgesindeki gelen, geçen ve yansıyan elektromanyetik dalga

Optik frekanslarda tüm malzemeler için μ yaklaşık 1'e eşittir ve hesaplamalarda 1 olarak alınabilir. Yayılma hızı $\frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$ dir. Kırma indisinin tanımından $n = \sqrt{\varepsilon}$ sonucu

elde edilir. İki ortamı ayıran sınırdaki yansıyan ve gelen ışığın genliğinin hesaplanması, Maxwell eşitliklerine sınır koşullarının uygulanması ile yapılır. $z = 0$ yüzeyine gelen bir düzlem dalga için geliş düzlemi x-y düzlemi olsun. φ_0 geliş açısı ve φ_1 kırma açısıdır. Koordinat sistemi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Yüzeye gelen dalganın elektrik alan vektörlerinin genlikleri, iki bileşen için E_{0P}^+ ve E_{0S}^+ ’dir. Yansıyan dalganın genlikleri E_{0P}^- , E_{0S}^- ve geçen dalganın genlikleri E_{1P}^+ , E_{1S}^+ ile gösterilir. Gelen ve yansıyan dalgalarla ortak olan faz açısı, gelen dalga için,

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \varphi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \cos \varphi_0}{\lambda}\right)\right] \quad (3.15)$$

ve yansıyan dalga için,

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \varphi_0}{\lambda} + \frac{2\pi n_0 z \cos \varphi_0}{\lambda}\right)\right] \quad (3.16)$$

şeklindedir. Geçen dalga için ise

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_1 x \sin \varphi_1}{\lambda} - \frac{2\pi n_1 z \cos \varphi_1}{\lambda}\right)\right] \quad (3.17)$$

olur. λ , boşluktaki dalga boyudur. Sınırdaki gelen dalganın izi olarak koordinat eksenine $z = 0$ ’dır. x ve y yönündeki elektrik ve manyetik vektörlerin toplam bileşenleri

$$\begin{aligned} E_{0x} &= (E_{0P}^+ + E_{0P}^-) \cos \varphi_0 \\ E_{0y} &= E_{0S}^+ + E_{0S}^- \\ H_{0x} &= n_0 (-E_{0S}^+ + E_{0S}^-) \cos \varphi_0 \\ H_{0y} &= n_0 (E_{0P}^+ - E_{0P}^-) \end{aligned} \quad (3.18)$$

alınır. Birinci ortam için

$$\begin{aligned}
E_{1x} &= E_{1P}^+ \cos \varphi_1 \\
E_{1y} &= E_{1S}^+ \\
H_{1x} &= -n_1 E_{1S}^+ \cos \varphi_1 \\
H_{0y} &= n_1 E_{1P}^+
\end{aligned} \tag{3.19}$$

yazılır. Geçen ve yansıyan ve gelen dalgaların denklemleri kullanılarak, geçen ve yansıyan dalgaların genlikleri, gelen dalga vektörü türünden bulunur.

$$\frac{E_{0P}^-}{E_{0P}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_1 - n_1 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = r_{1P} \tag{3.20}$$

$$\frac{E_{1P}^+}{E_{0P}^+} = \frac{2n_0 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = t_{1P} \tag{3.21}$$

$$\frac{E_{0S}^-}{E_{0S}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_0 - n_1 \cdot \cos \varphi_1}{n_0 \cdot \cos \varphi_0 + n_1 \cdot \cos \varphi_1} = r_{1S} \tag{3.22}$$

$$\frac{E_{1S}^+}{E_{0S}^+} = \frac{2n_0 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_0 + n_1 \cdot \cos \varphi_1} = t_{1S} \tag{3.23}$$

r_{1P} ve r_{1S} Fresnel yansıma katsayıları, t_{1P} ve t_{1S} Fresnel geçirme katsayılarıdır. Çok katlı tabakalar, bu katsayılar yardımıyla çözülür. (3.20) – (3.23) denklemlerinde $t_{1P}=1+r_{1P}$ ve $t_{1S}=1+r_{1S}$ olduğu görülebilir.

Her ortamdaki enerji düşünüldüğünde, enerji korunumu için Poynting teoremi dikkate alınır. Poynting vektörü S ile gösterilir.

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E} \times \vec{H}] \tag{3.24}$$

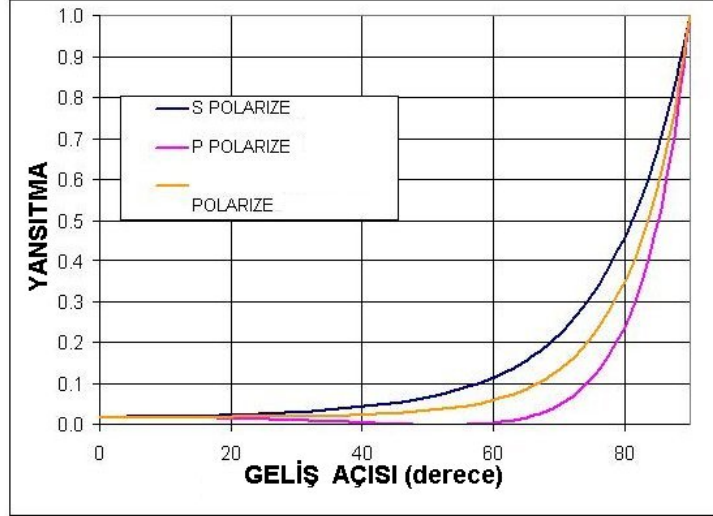
$$|S| = \frac{c}{4\pi} n \cdot [E]^2 \tag{3.25}$$

Burada soğurma olmadığı kırma indisi n olan bir ortamdaki enerjinin yayılması ifade edilmiştir (n yerine $|n|$ yerleştirilse (3.25) denkleminde soğurma olan bir ortamdaki yayılmayı verebilir).

Yansıma fresnel katsayılarının karesi (Yansıyan EM dalganın enerjisinin gelen EM dalganın enerjisine oranı) olarak tanımlanır.

$$R_P = \frac{(E_{0P}^-)^2}{(E_{0P}^+)^2} = r_{1P}^2 \quad R_S = \frac{(E_{0S}^-)^2}{(E_{0S}^+)^2} = r_{1S}^2 \quad (3.26)$$

Şekil 3.2’de Fresnel katsayıları R_P ve R_S ’nin geliş açısı ile nasıl değiştiği gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Geliş açısına bağlı olarak R_P ve R_S ’nin değişimi.

Benzer şekilde geçirgenlik

$$T_P = \frac{n_1 (E_{1P}^+)^2}{n_0 (E_{0P}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1P}^2 \quad T_S = \frac{n_1 (E_{1S}^+)^2}{n_0 (E_{0S}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1S}^2 \quad (3.27)$$

ile verilir.

İzotropik bir ortamda yüzey normaline paralel olarak gelen ışın için kırma indisinin terimleri ile ifade edilen yansıtma ve geçirme katsayıları;

$$R_P = R_S = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (3.28)$$

$$T_P = T_S = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)^2} \quad (3.29)$$

dır. Geçiş için Snell kanunlarını kullanarak Fresnel katsayılarını yazabiliriz.

$$r_{1P} = \frac{\tan(\varphi_1 - \varphi_0)}{\tan(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (3.30)$$

$$t_{1P} = \frac{2 \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_0}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0) \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_0)} \quad (3.31)$$

$$r_{1S} = \frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_0)}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (3.32)$$

$$t_{1S} = \frac{2 \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_0}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (3.33)$$

3.3 Absorblayıcı Bir Ortamın Yüzeyinden Yansıma

Geçirgen bir ortama gelen ışığın yayılma denklemleri, gerçel kırma indisi yerine sanal bir terim yerleştirilmesi ile soğurucu ortamda da kullanılabilir. Bu terimin sanal kısmı soğurmaya karşılık gelecektir. Fresnel katsayıları için denklem (3.20)-(3.23) ifadeleri daha karmaşık olur. n_1 yerine $\mathbf{n}_1 = n_1 - ik_1$ yerleştirilerek,

$$\sin \varphi_1 = \frac{n_0 \cdot \sin \varphi_0}{n_1 - ik_1} \quad (3.34)$$

olur. φ_1 sanaldır, $\varphi_0 = \varphi_1 = 0$ özel durumu haricinde kırma açısını temsil edemez. Yalnız bu durum için Fresnel yansıma katsayıları kolayca bulunur (Polarizasyonun her iki bileşeni ayrıdır.).

$$r_P = r_S = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1} \quad (3.35)$$

Yüzeydeki yansıma için

$$R_P = R_S = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (3.36)$$

şeklinde verilir. Normal geliş haricinde yansıma için tam doğru ifadeler çok karmaşık olup, bu tip problemlere bazı kullanışlı yaklaşımlar uygulanır. Birçok soğurucu malzemeler (özellikle metallerde) görünür bölgede $n_2 + k_2 \gg 1$ 'dir. Bu yaklaşım, yansımalar için

$$R_P = \frac{(n^2 + k^2) \cos^2 \varphi_0 - 2n \cdot \cos \varphi_0 + 1}{(n^2 + k^2) \cos^2 \varphi_0 + 2n \cdot \cos \varphi_0 + 1} \quad (3.37)$$

$$R_S = \frac{(n^2 + k^2) - 2n \cdot \cos \varphi_0 + \cos^2 \varphi_0}{(n^2 + k^2) + 2n \cdot \cos \varphi_0 + \cos^2 \varphi_0} \quad (3.38)$$

denklemlerine indirgenir. Dalganın sönümü, ortamda ilerleme mesafesine bağlı olduğundan Fresnel geçirgenlik katsayılarının soğurucu ortama giren dalga için doğrudan bir önemi yoktur. Kompleks Fresnel yansıtma katsayıları

$$r_{1P} = \sigma_{1P} \cdot e^{i\beta_{1P}} \quad (3.39)$$

$$r_{1S} = \sigma_{1S} \cdot e^{i\beta_{1S}} \quad (3.40)$$

şeklinde yazılabilir. σ_{1P} ve σ_{1S} gelen dalganın genliği için yansıyan dalgaların genliklerini ve β_{1P} ve β_{1S} yüzeydeki faz değişimlerini temsil eder. Polarimetre ile optiksel sabitlerin belirlenmesi metotları ile $\sigma = \frac{\sigma_{1P}}{\sigma_{1S}}$ oranı ve $\beta = \beta_{1P} - \beta_{1S}$ diferansiyel faz değişimi hesaplaması uygun ölçümlerle belirleneceğinden bu form hayli kullanışlıdır. σ ve β

$$\frac{1 + \sigma \cdot e^{i\beta}}{1 - \sigma \cdot e^{i\beta}} = \frac{\sin \varphi_0 \tan \varphi_0}{\left[(n - ik)^2 - \sin^2 \varphi_0 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.41)$$

denklemleri ile geliş açısı ve optik sabitlere bağlıdır.

3.4 Tek Bir Filmden Işığın Yansıması ve Geçişi

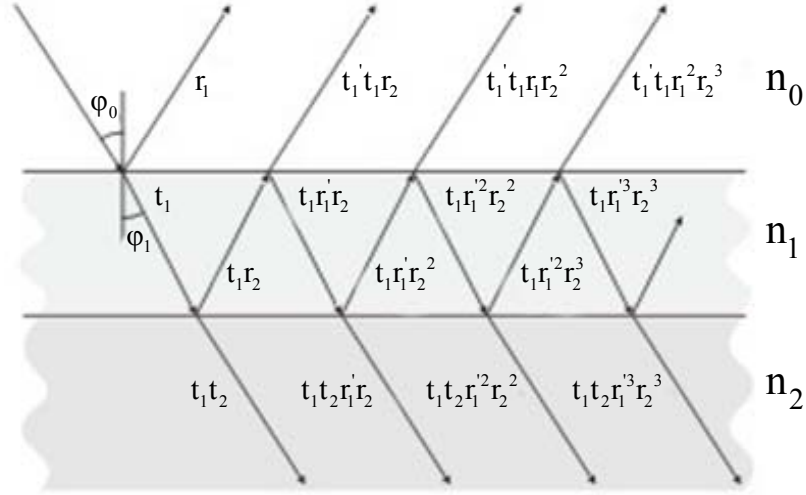
3.4.1 Toplama metodu

İki taraftan da soğurucu olmayan yarı sonsuz tabaka ile sınırlı soğurucu olmayan bir tek tabaka için yansıma ve geçirgenlik katsayılarının belirlenmesinde Bölüm 3.3'teki sonuçlara uygulanabilir. Film üzerine gelen bir ışın için yansıyan ve geçen kısımları ayırabiliriz. Her seferinde ara yüzeye gelen ışın da böyle bir ayırmanın olması ile yansıyan ve gelen ışınlar, çoklu yansıyan ve çoklu geçen elementlerin toplamı ile elde edilir. Taşıyıcı üzerine tek kat kaplanmış hava-film-taşıyıcı durum için bu toplama kolayca yapılabilir. Böyle bir durum ve Fresnel katsayıları Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Sonuçlar Fresnel katsayılarının uygun terimleri ile ifade edilir. Kırma indisi n_2 olan taşıyıcı üzerinde kırma indisi n_1 , kalınlığı d olan film bulunur. Sisteme λ dalgaboylu ve birim genlikli paralel ışık demeti düşsün. İlk ortamın kırma indisi n_0 ve ortama geliş açısı φ_0 olsun. (3.20)-(3.23) denklemlerinde verilen Fresnel katsayılarına dayanarak ard arda gelen yansıyan ve geçen ışın demetlerinin genlikleri yazılabilir. Bu katsayıların tanımından, verilen sınır için r ve t 'nin değerlerinin sınıra karşı ışığın yayılma doğrultusuna bağlı olduğu açıktır. Kırma indisleri n_0 ve n_1 olan

ortamların ara yüzeyine normal geliş için Fresnel yansımaya katsayısı n_0 'dan gelen ışığın yansımaları için $\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$ alınır. Geçirmeye karşılık gelen Fresnel katsayıları

n_0 'dan n_1 'e, geçen yayılma için $\frac{2n_0}{n_0 + n_1}$, ve n_1 'den n_0 'a geçen yayılma için de

$$\frac{2n_1}{n_0 + n_1} \text{ dir.}$$



Şekil 3.3: Bir filme gelen ışığın çoklu yansımaya ve geçişleri.

Tek katmanlı problemleri ele almak için (3.20)-(3.23) denklemlerinde verilen Fresnel katsayıları n_0 dan n_1 e geçişte r_1 ve t_1 , n_1 den n_0 a geçiş için r_1^l ve t_1^l olarak yazılır.

Aşağıda verilen ifadeler, polarizasyonun her iki yönünde geçerli olacağından (3.20)-(3.23) denklemlerinden uygun değerler r ve t 'ye verilir. Böylece ikinci indis (p ve s) dahil edilmeyecektir. Fresnel yansımaya katsayısı için ifadenin şeklinden r_1^l 'nin r_1 'e eşit olduğu görülür.

n_0 ortamında yansıyan ardışık ışın demetlerinin genlikleri $r_1, t_1 t_1^l r_2, -t_1 t_1^l r_1 r_2^2, t_1 t_1^l r_1^2 r_2^3, \dots$ ve geçen genlikleri $t_1 t_2, -t_1 t_2 r_1 r_2, t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 \dots$ ile verilir. Filmin bir yanından diğer yanına geçen ışığın faz değişimi δ_1

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_1 d_1 \cos \varphi_1 \quad (3.42)$$

yansıyan genlik

$$R = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots = \frac{r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (3.43)$$

ile verilir.

Zamana bağımlı terim ihmal edilir. Absorblayıcı olmayan ortamlar için Fresnel geçirme katsayıları r_1 ve r_2 ile ilgili olarak daha kolay yazılabilir. Enerji korunumundan (3.20)-(3.23)

$$t_1 t_1' = 1 - r_1^2 \quad (3.44)$$

yazılabilir.

Böylece (3.43) denklemi

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (3.45)$$

olur. Geçen genlik

$$T = t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-5i\delta_1} - \dots = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (3.46)$$

ile verilir.(3.45) ve (3.46) denklemleri genellikle geçerlidir. Normal olmayan geliş için iki olası durum vardır bu da gelen ışığın polarizasyon durumuna bağlıdır.

Polarize ışığın geliş düzlemine paralel elektrik vektörü için (3.20) ve (3.21) denklemlerinin uygun ifadelerinden r_1 , r_2 , t_1 ve t_2 'nin yerine konulmasıyla yansıyan ve geçen genlikler elde edilir. Polarize ışığın geliş düzlemine dik elektrik vektörü için Fresnel katsayıları (3.22) ve (3.23)'de verildiği gibi kullanılır. Eğer film soğurucu ise veya soğurucu ortamlar sınırlıysa, n_0 , n_1 , n_2 'nin değerlerine uygun kompleks nicelikler yerleştirilir. Bu koşullarda Fresnel katsayıları da kompleks olur. R ve T'nin değerleri hesaplanabilir ancak ifadeler karışıktır. Bu ifadelerde, filmi sınırlayan ortamlardaki dalgaların genliklerinin ve ışık demetlerinin uygun enerjilerinin verildiği hatırlanmalıdır.

$$n_0 R R^* = \frac{n_0 (r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2)}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (3.47)$$

$$n_2 TT^* = \frac{n_2 t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (3.48)$$

Birinci ortamda birim genlikli bir dalga (enerjisi birim değil) düşünülürde yansıma ve geçirgenlik

$$R = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (3.49)$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} \cdot \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (3.50)$$

ile verilir.

Normal geliş durumu için yansıyan ve geçen ışınların genlikleri için ifadelerin şekli kırma indisi ile ifade edildiğinde bile oldukça sıktır. (3.20)-(3.23) denklemlerinden Fresnel katsayılarının

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad (3.51)$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (3.52)$$

denklemlerine indirgenildiği görülür. Böylece (3.45) ve (3.46) denklemlerinden

$$R = \frac{(n_0 - n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 + n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad (3.53)$$

$$T = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad (3.54)$$

olur. Yansıma ve geçirgenlik

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos(2\delta_1)}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos(2\delta_1)} \quad (3.55)$$

$$T = \frac{8n_0n_1^2n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)} \quad (3.56)$$

ile verilir.

Soğurucu olmayan ortamlar için bu ifadeler kolayca hazırlanır. Eğer film veya sınırlanan ortamlar soğurucu olursa n_0 , n_1 , n_2 'nin değerleri kompleks $\mathbf{n} = n$ -ik ile yerine konur. İfadelerin sonuçlarını açıkça yazmak kullanışsızdır. Ardışık adımların değerlendirilmesi daha iyidir [33,34].

Çok parametrelili bu denklemlerin optik sistemler için çözümleri yinelemeli (iterative) işlemler gerektirdiğinden bu tür hesaplamalar bilgisayar programları tarafından yapılmaktadır.

4. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

4.1 Fiziksel Kaplama Yöntemleri

Fiziksel kaplama yöntemlerine örnek olarak buharlaştırma ve sıçratma tekniği verilebilir.

4.1.1 Buharlaştırma

Buharlaştırma yöntemi ile yüksek erime sıcaklığına sahip malzemeler, vakum altında elektrik akımı ile yüksek sıcaklıklarda buharlaştırılarak istenilen altlık malzemesi üzerine kaplanırlar.

4.1.1.1 Vakumda buharlaştırma

Kapalı sistem, tercihen iki bağımsız kaynağa sahip iki bağımsız buharlaştırma potasından oluşur. Önce mekanik ardından turbo pompa ile sistemin basıncı 10^{-6} Torr mertebesine düşürülür. Potalara akım verilerek içlerinde bulunan malzemenin buharlaşması ve buharlaşan bu malzemenin taşıyıcıya ulaşip yüzeyini kaplaması esasına dayanır. Taşıyıcı üzerinde oluşan kaplamanın özellikleri ve kalınlığı, taşıyıcının sıcaklığına, kaynak ile taşıyıcı arası uzaklığa, buharlaştırma hızına, süresine ve düşük basıncın değerine bağlıdır.

4.1.1.2 Reaktif buharlaştırma

Vakumda buharlaştırmaya ek olarak, kaplanacak malzeme buharlaştırılırken, sistem basıncı 10^{-2} Torr civarında kalacak şekilde ortama oksijen verilir. Böylece buharlaştırılan malzemenin potadan taşıyıcıya ulaşması esnasında ortamdan oksijen alarak oksitlenmesi ve taşıyıcının oksit malzeme ile kaplanması sağlanır. Taşıyıcı üzerinde oluşan kaplamanın özellikleri yukarıdaki parametrelere ek olarak sisteme buharlaştırma esnasında verilen oksijen miktarına da bağlıdır.

4.1.2 Sıçratma

Taşıyıcı yüzeyine kaplanacak olan malzeme hedef malzemedir. Ortamda etkileşme oluşturmayan bir gaz olmalıdır. Yüksek elektrik alan ile bu gazda pozitif iyonlar oluşturulur. Bu iyonlar, bir elektrik devresinin katodunu oluşturan hedef malzemenin yüzeyine yönlendirilir. İyonların enerjileri bu yüzeyden atomlar koparmaya yetecek

kadardır. Kopan atomlardan taşıyıcıya ulaşanlar taşıyıcının kaplanmasını sağlar. Koparılan bu atomların enerjilerinin kaybolmaması ve taşıyıcıya ulaşabilmesi için iyi bir vakum ortamı gerekir [35].

4.2 Kimyasal Kaplama Yöntemleri

Kimyasal kaplama yöntemlerinden belli başlıları elektro kaplama, kimyasal buhar birikimi, kimyasal banyo birikimi ve sol-jel tekniğidir.

4.2.1 Elektro kaplama

Özellikle madeni eşya kaplamada kullanılır. Kaplanacak metal katoda, kaplayıcı malzeme anoda bağlanır. Kaplanan malzemenin miktarı, elektroliz yasaları ile belirlenir. Bu yöntem ile keyfi geometriye sahip her türlü iletken taşıyıcılar kaplanabilmektedir. Bu yüzden sanayide oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

4.2.2 Kimyasal buhar birikimi

Taşıyıcı kaplanacak malzemenin buharının bulunduğu kapalı bir ortamdadır. Kaplanacak malzemenin kimyasal tepkime sonucu oluşan buharı taşıyıcı üzerinde yoğunlaşması ile yüzeyinin kaplanması sağlanmaktadır.

4.2.3 Kimyasal banyo birikimi

Taşıyıcı kaplanacak malzemenin bulunduğu kimyasal bir çözelti içerisinde bekletilir. Çözelti içerisinde bulunan kaplanacak malzemeye ait zerreler taşıyıcı üzerinde birikmesiyle yüzeyinin kaplanması sağlanmaktadır.

4.2.4 Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi 5inci bölümde daha etraflıca açıklanacaktır.

Bu yöntemlerin dışında, bu sınıflandırmaya dahil edilmeyen başka kaplama yöntemleri de mevcuttur.

4.2.4.1 Püskürtme yöntemi

Bir püskürtme tabancası vasıtası ile malzemenin taşıyıcı üzerine püskürtülmesi esasına dayanır. Püskürtme tabancasının ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapları, çözeltiyi püskürtme hızı, püskürtme uzaklığı, kaplamanın niteliğini belirleyen önemli etkenlerdir. Seri imalat için uygundur. Genelde sıcak taşıyıcılar için kullanıldığından, fırın içerisinde püskürtme yapılır.

4.2.4.2 Elektrofores yöntemi

Çözeltiye bir dış elektrik alan uygulanarak çözültideki yüklü parçacıklar harekete geçirilir. Bu yöntem sadece iletken malzemeler için kullanılabilir. Sabit akım veya sabit voltaj altında bu yöntem kullanılarak kaplama yapılabilir. Sabit voltaj kullanılıyorsa, gitgide film kaplandığı için zamanla akım azalır. Film kalınlığı, potansiyele ve uygulandığı süreye bağlıdır.

4.2.4.3 Termofores yöntemi

Konuma bağlı sıcaklık farkı oluşturarak, soldeki parçacıklar hareketlendirilir. Isı ve parçacık akışı sıcaktan soğuğa doğru olmaktadır. Termofores iletken olmayan taşıyıcıların kaplanması için uygun bir yöntemdir

4.2.4.4 Yerleştirme

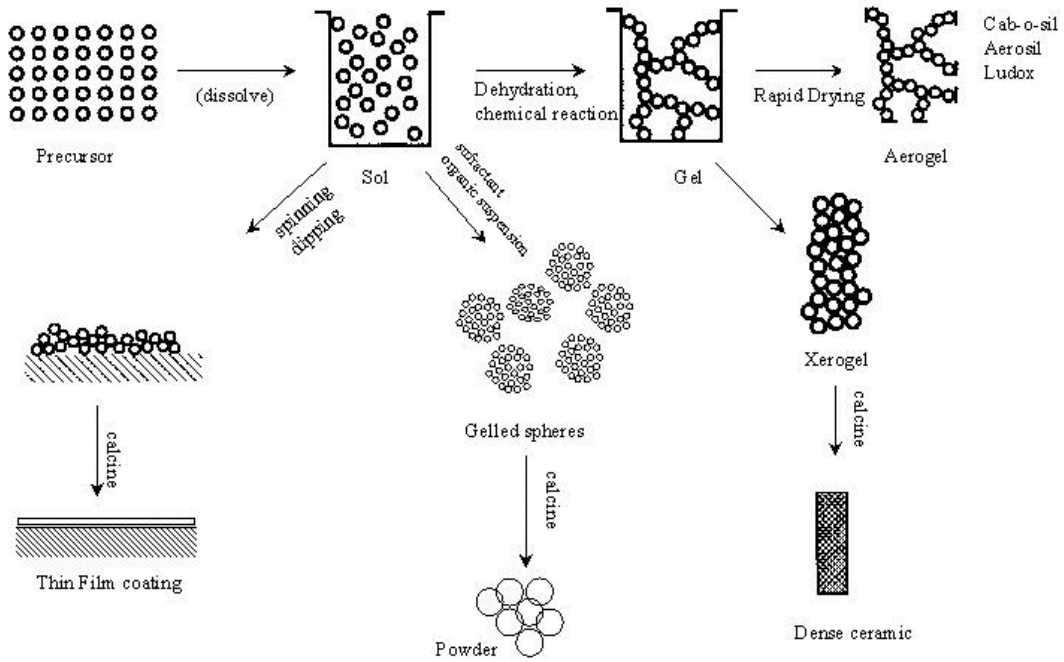
Yatay konumdaki altlığa yerleştirilen taşıyıcının hemen üzerinden geçen sol dolu hazne, solü taşıyıcının üzerine düzgün bir şekilde bırakmaktadır. Taşıyıcı ile hazne arasındaki mesafe, filmin kalınlığında belirleyici etkenlerden en önemlisidir.

Tüm bu yöntemlere ek olarak, karışık yöntem olarak isimlendirilebilecek yöntemler de mevcuttur. Bu yöntemde, her tabaka farklı bir yöntem ile kaplanır. Örneğin, döndürerek kaplama yapılmış bir katmanın üstüne yerleştirme yöntemi ile kaplama yapılır.

Çalışmalarımızda sol-jel yöntemi kullanılmış, döndürerek ve daldırarak kaplama yöntemleri ile ince filmler hazırlanmıştır. [38,39]

5. SOL – JEL YÖNTEMİ

İnorganik maddelerin filmleri yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerle (eritme, buharlaştırma ve 1600°C'ye kadar olan ısı işlem gibi) oluşturulurlardı. Ancak, böyle malzemelerin oluşturulmasında birçok kimyasal yöntem de geliştirilmiştir ve hala araştırılmaya devam edilmektedir. Birçok kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir çözelti içerdiği ve bu çözelti kaplama sonucunda film oluşumu aşamasında jele dönüştüğü için “Sol-jel yöntemi” adı altında toplanmıştır. Sol-jel yöntemi, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklar (20 °C -1000 °C) gerektirir. Sol-jel yöntemi, özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Tablo 5.1’de sol-jel kaplama yönteminin avantajları ve dezavantajları listelenmiştir. Kaplama düzeneği oldukça basittir. Sol jel kaplama yöntemi parametrelerinin değiştirilmesi ile kaplanan filmlerin yapısının özellikleri kontrol edilebilmektedir. Şekil 5.1’de başlangıç malzemesinden sol oluşumu ve oluşan solun son ürünleri gösterilmiştir.



Şekil 5.1: Sol oluşumu ve ürünleri

Sol iki aşamalı bir işlem sonucunda oluşmaktadır.

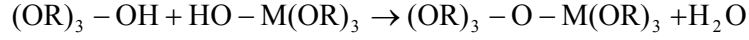
i) Hidroliz Reaksiyonu



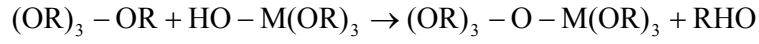
şeklinde yazılabilir. Bu reaksiyon su ve katalizör miktarına bağlı olarak tüm OR gruplarının OH grubuna dönüşmesine kadar sürer.

ii) Yoğunlaşma Reaksiyonu

Hidrolize uğrayan iki grup oksijen köprüsü ile bağlanır



iki gruptan birisi hidrolize uğramamış ise



şeklinde gerçekleşir. Bu şekilde reaksiyonun ürünleri hidrolize uğramış olurlar. Ürünler tekrar yoğunlaşma reaksiyonuna girerler.

Tablo 5.1: Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilmesine olanak tanır.	İşleme sırasında malzeme kaybı fazladır
Gerekli alet ve makine çok basittir.	Malzeme maliyetleri fazladır
Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir.	Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilir
Saf kaplama elde edilebilir.	Filmlerde karbon çökeltisi kalır
Düşük işleme ısı gerektirir.	
Hava kirliliğine sebep olmaz.	
Enerji tasarrufu sağlar.	
Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunulmaz.	
Yeni malzemelerin geliştirilmesi için uygun bir yöntemdir.	
Gözenekli yapı oluşur.	
Her türlü geometriye sahip nesneye uygulanabilir.	

Sol-jel yönteminin teknolojik açıdan en önemli uygulama alanı ince film oluşturma olarak söylenebilir. Sol-jel yöntemi ile düşük kırma indisine sahip kaplamalar hazırlanabilmektedir. Filmler genelde daldırma, döndürme, ya da püskürtme yöntemleri ile kaplanabilmektedir. Bu yöntemlerin yanı sıra başka yöntemler de mevcuttur. Diğer film kaplama metotları ile kıyaslandığında sol - jel metodunun birçok avantaja sahip olduğu söylenebilir.

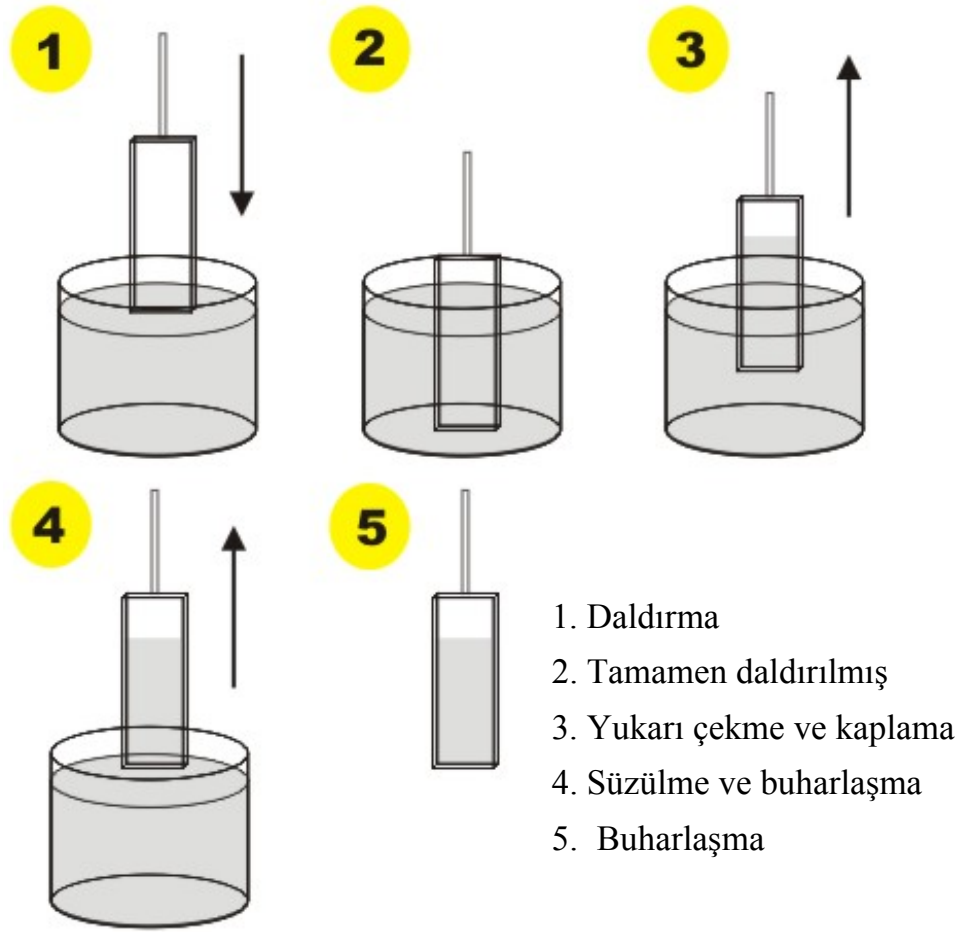
Bu bölümde, daldırarak ve döndürerek kaplama yöntemleri ile oluşturulan filmlerin mikro yapısının, yoğunlaşma ve buharlaşmaya nasıl bağlı olduğu gösterilecektir. Bu faktörlerin kontrol edilebilir olması, boşluklu yapının istendiği şekle sokulabilmesini sağlar. Kaplama esnasındaki solun viskozitesi, ortam sıcaklığı ve nemi, daldırma veya döndürme hızı ayarlanmak suretiyle taşıyıcı üzerine kaplanan filmin yapısının kolayca değiştirilmesi mümkün olmaktadır.

5.1 Daldırma Yöntemi ile Film Oluşturma

Hemen hemen sadece saydam tabakalar üretmek için kullanılan bir yöntemdir. Bir taşıyıcı, hazırlanan sol içerisine belli bir hızda daldırılıp yine aynı hızda geri çekilir ve böylece solun taşıyıcı üzerine ince bir film şeklinde kaplanması sağlanır. Sol-jel daldırma yöntemi ile kaplamanın aşamaları Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Daldırma yöntemi ile kaplamanın avantajları Tablo 5.2’de listelenmiştir

Tablo 5.2: Daldırma yönteminin avantajları

Daldırma Yönteminin Avantajları
Düzgün bir kaplama elde edilir.
Kaplama kalınlığı, kolayca kontrol edilebilir.
Çok katlı kaplama yapılabilir.
Değişik optik özelliklerin kolayca elde edilebildiği bir yöntemdir.
Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilir.



Şekil 5.2: Daldırarak film kaplama işleminin şematik gösterimi

Daldırma işlemi ile film kaplama, 5 ana safhaya ayrılabilir;
daldırma, yukarıya çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma.

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda, süzülme safhasına gerek yoktur.

Taşıyıcı sabit bir hız ile sol içerisine daldırılır. Taşıyıcı sol ile temasa geçtiği anda bir ara bölge oluşur. Kaplanacak yüzeyin tamamının sole daldırılmasından sonra taşıyıcı bu defa yine aynı hız ile solden dışarıya çekilmeye başlanır. Asıl kaplama safhası şimdi başlamaktadır.

Bu aşamada ara bölge iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte yukarıya doğru hareket ederken dış tabaka yer çekimi etkisi ile ters yöne doğru hareket ederek sole geri döner. Film kalınlığı bu zıt yönlü hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır.

Film oluşumunu yönlendiren başlıca kuvvetler şöyle sıralanabilir;

- i- Taşıyıcı ile sol arasındaki sürtünme kuvveti
- ii- Yer çekimi ivmesi
- iii- Solun yüzey gerilimi
- vi- Kaplama alanına ulaşan solun eylemsizlik momenti
- v- Hava, sol ve taşıyıcı ara yüzeyi

Eğer sıvının viskozitesi (η) ve taşıyıcı hızı (U) yeteri kadar büyük ise kaplanan filmin kalınlığı (h), viskoz sürüklenme $\left(\propto \frac{\eta U}{h}\right)$ ile yerçekimi kuvvetini ($\rho g h$) dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır. Kalınlık ifadesi aşağıda verilmiştir;

$$h = c \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

Bu denklemde c orantı sabitidir ve Newton sıvıları için 0,8 değerini alır. sol - gel yönteminde en çok rastlanan durum taşıyıcı hızı ve sıvı viskozitesi yeteri kadar büyük olmamaktadır. Bu durumda c sabiti denge viskoz sürüklenmesinin sıvı - buhar yüzeyindeki gerilim (γ_{LV}) oranı ile belirlenir. Film kalınlığı Landau - Levich bağıntısı ile verilir.

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.2)$$

Yapılan deneysel çalışmalar kaplanan filmin kalınlığının hesaplamasında bu denklemlerin uygulanabilirliğinin zayıf olduğunu göstermektedir. Kalınlık hesaplama konusundaki bu sorunun başlıca sebepleri pH etkisi, viskozitenin sabit olmaması, her sıvının Newton sıvısı olmaması ve en önemlisi formüllerin buharlaşma etkisini içermemesidir. Bütün bu etkiler film kalınlıklarının hesaplanandan daha kalın olması ile sonuçlanır. Daldırma işlemi ile kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gaz fazının yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Difüzyon yaklaşık 1mm kalınlığındaki (l) bir tabakada oluşur. Buharlaşma oranı (m) aşağıdaki bağıntı ile verilir.

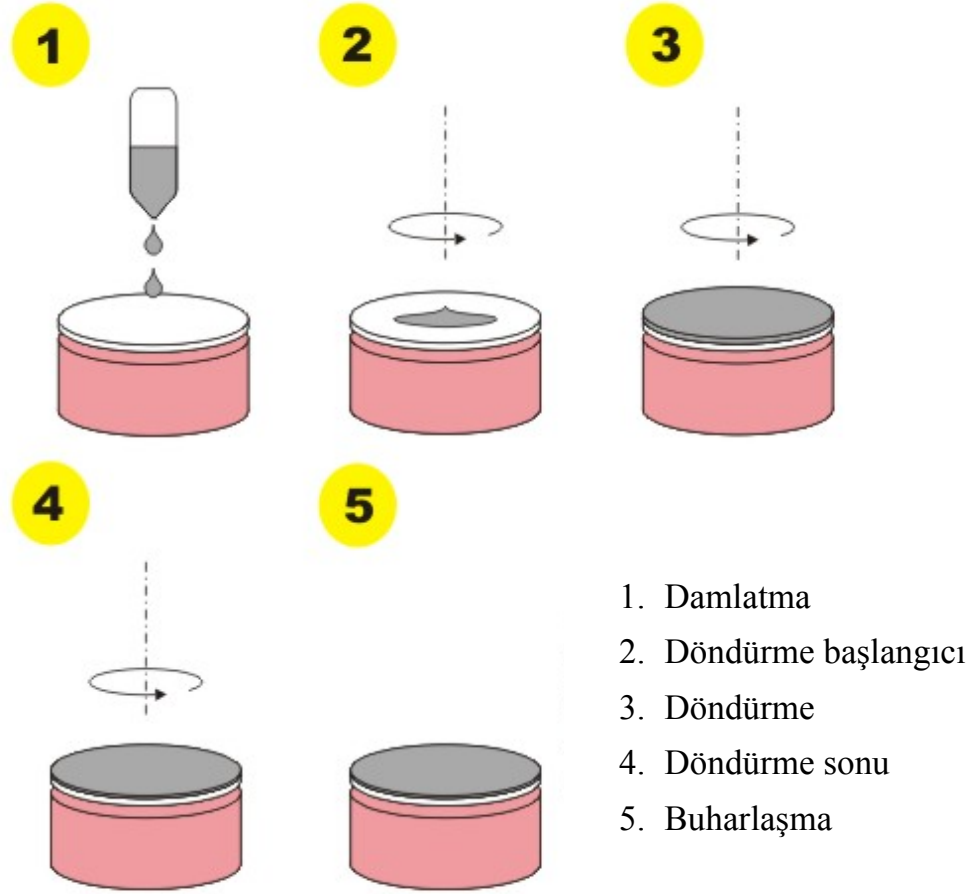
$$m = k(p_e - p_i) \quad (5.3)$$

Burada k , deneysel olarak elde edilebilen kütle transfer katsayısıdır. p_e ; denge durumunda yüzeyde oluşan basınçtır, p_i ise l kadar uzakta oluşan basınçtır. Buharlaşma oranı sıvı yüzeyi ile orantılıdır, sıvı derinliğinden bağımsızdır. Taşıyıcının daldırılması işlemi boyunca taşıyıcı hareketi buharlaşma oranı üzerinde etkili olsa da, pratikte ihmal edilebilir.

5.2 Döndürme Yöntemi ile Film Oluşturma

Döndürme işlemi ile film kaplama 5 aşamaya ayrılabilir. Bu aşamalar sırası ile; damlatma, döndürme başlangıcı, döndürme, döndürme sonu, buharlaşma şeklindedir.

Şekil 5.3'de döndürerek kaplama yönteminin aşamaları gösterilmiştir. Kaplama aşamasında, taşıyıcı yüzey üzerine merkezi etrafına bir miktar sol dökülür. Taşıyıcının döndürülmeye başlanması ile sıvı merkezci kuvvet etkisi ile radyal bir şekilde taşıyıcı yüzeyin dışına doğru yayılır. Döndürme esnasında fazla olan sol taşıyıcı yüzeyini terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni filmin incilmesi ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olan maddelerin hızla buharlaşması sonucu uçucu olmayan madde yoğunluğundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur. Baştan itibaren buharlaşma olsa da döndürme işlemi sonrasında uçucu katkıların uzaklaşması ve filmin oluşum evresinin tamamlanması için bir aşama da vardır. Bu buharlaşma aşaması filmlerin incelmesindeki son ve en önemli aşamadır. Döndürerek kaplamanın bir avantajı, film yüzeyde oluşmaya başlarken solün düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Solün viskozitesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır.



Şekil 5.3: Döndürerek film kaplama işleminin şematik gösterimi

Film kalınlığının düzgün olmasında iki ana kuvvet etkindir. Bunlar; taşıyıcı üzerine damlatılan sıvının radyal bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezci kuvvet ve sol ile taşıyıcı arasındaki sürtünmeden ileri gelen sürtünme kuvvetidir. Yer çekimi kuvvetinin etkisi döndürme aşamasındaki merkezci kuvvetin yanında ihmal edilebilecek büyüklüktedir. Böylece filmin incelme aşamasında sadece merkezci kuvvet vardır. Döndürme sonu aşamasında film kalınlığı şu şekilde verilebilir:

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (5.4)$$

Bu ifadedeki h_0 başlangıç kalınlığı, t döndürme süresi, ω açısal hızdır. ρ ve ω 'nın sabit oldukları varsayılacaktır. Bağıntı incelendiğinde, filmin kalınlığının zamanla sabit olacağı görülür.

Dönme aşaması taşıyıcı yüzey üzerindeki buharda sabit bir döngü yaratır. Bu döngü, kütle transfer katsayısının sabit olmasına neden olur. Aynı şekilde buharlaşma oranının sabite yakın olduğu söylenebilir. Taşıyıcı üzerine kaplanan film, son kalınlığına buharlaşma işleminden sonra ulaşır. Buharlaşma işlemi, yüzeyden sıvı taşma işleminin son bulması ile başlar. Meyerhofer'in modeline göre döndürme sonu ile buharlaşma işlemi birbirinden ayrılmıştır. Son kalınlık ve toplam zaman için aşağıdaki bağıntılar geçerlidir.

$$h(\text{son}) = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A} \right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega^2} \right)^{1/3} \quad (5.5)$$

$$t_{\text{son}} = t_{\text{durma}} + h_{\text{durma}} \frac{\rho_A^0}{e\rho_A} \quad (5.6)$$

Burada; ρ_A birim hacimdeki uçucu maddenin kütlesi, ρ_A^0 ; birim hacimdeki uçucu maddenin başlangıç değeri, e ; buharlaşma oranı olup k kütle transfer katsayısına bağlıdır.

Buraya kadar verilen kalınlık formülleri sadece tek bileşenli sıvılar için geçerlidir. Kalınlık formüllerinin çok bileşenli sıvılar için geçerli olmamasının nedeni, kaplama sıvısındaki çözücü moleküllerinin buharlaşması ve geri kalan başlangıç malzemesi moleküllerinin yoğunlaşması ile sıvı viskozitesinin değişmesidir. Diğer bazı özellikler de eş zamanlı olarak değişmektedir. Bunlara örnek olarak kırma indisi, yoğunluk ve buharlaşma oranı verilebilir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde vanadyum oksit ve katkılı vanadyum oksit ince film kaplamaların hazırlanması ve hazırlanan bu kaplamaların analizleri özetlenecektir.

Sırası ile tantalum katkılı, titanyum katkılı, zirkonyum ve tungsten katkılı vanadyum oksit filmlerin hazırlanması ve bu filmlerin optiksel, elektrokromik ve yapısal analizleri yapılmış ve sonuçları irdelenmiştir.

6.1 Taşıyıcıların Temizliği

Taşıyıcı üzerine filmi kaplamadan önce, taşıyıcıların temizlenmesi gerekmektedir. Taşıyıcılara ilk yapılacak işlem, taşıyıcıyı saf suyun altına tutmaktır. Eğer su taşıyıcı üzerinde damlacıklar halinde kalıyorsa, taşıyıcı kirlidir. Su, ince bir tabaka halinde dağılıyorsa taşıyıcı temizdir.

Camların üzerinde yağ tabakası oluşmuş ise, camların yarım saat süre ile 400 °C'deki fırında beklemesi, organik yağların temizlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bu işlemin ardından, camların her iki yüzü de özel cam temizleme tozu ile ovalanır. Ardından camlar bol miktarda su ile durulanıp saf su içeren bir behere yerleştirilir ve ultrasonik banyoya konularak yarım saat camların temizlenmesi beklenir. Ultrasonik banyo, taşıyıcı üzerine çok sıkı yapışmış veya köşelere sıkışmış olan kirlerin temizlenebilmesi açısından, taşıyıcı temizliğinde önemli bir safhadır. Ultrasonik banyonun ardından camlar, tozsuz ve hava akışı olmayan bir ortamda durulanmaya bırakılır. Camlar iyice kurduktan sonra, ultrasonik banyo işlemi alkol kullanılarak tekrarlanır. Temizlenmiş olan camlar, nemden ve tozdan etkilenmeyecekleri kapalı bir ortamda muhafaza edilirler.

Ön temizlikten geçirilmiş taşıyıcılar kullanılacakları zaman, tekrar alkollü ultrasonik banyodan geçirilmeleri, camların üzerinde bekleme süresi esnasında oluşabilecek toz ve benzeri diğer kirlerin de temizlenmesi açısından önemlidir. Tekrar durulanmaya bırakılan camlar, kurduktan sonra, son olarak özel temizleme kağıtları ile temizlenirler.

6.2 Filmlerin Kaplanması

Film kaplamak için ITO (İndiyum Kalay Oksit) Cam ve Corning taşıyıcılar kullanılmıştır. Kullanılan ITO kaplı iletken camlar farklı boyutlarda tedarik edilmiştir. Corning 2947 taşıyıcıların boyu 3 inç, eni 1 inç, kalınlığı ise 1 mm'dir. Taşıyıcılar, döndürerek kaplama için kenarı 1 inç olan kare şeklinde kesilirler. Bu boyutlarda kesilen camların ölçüleri Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Kalan parça ise, daldırarak kaplama yöntemi için ortasından ikiye bölünerek kullanılmaktadır.

<i>12.7 x 50.8</i>	<i>25.4 x 25.4</i>
<i>12.7 x 50.8</i>	

Şekil 6.1: Kaplama için kullanılacak olan camların kesim şekli

Hazırlanan filmler Bölüm 5.1 ve Bölüm 5.2 de anlatılan yöntemlerle kaplanmıştır.

Deneysel çalışmalarda titanyum oksit ve zirkonyum oksit katkılı vanadyum oksit ince filmlerinin özellikleri, tantalum oksit katkılı vanadyum oksit ince filmlerinin özellikleri, tungsten oksit katkılı vanadyum oksit ince filmlerinin özellikler sırası ile incelenmiştir.

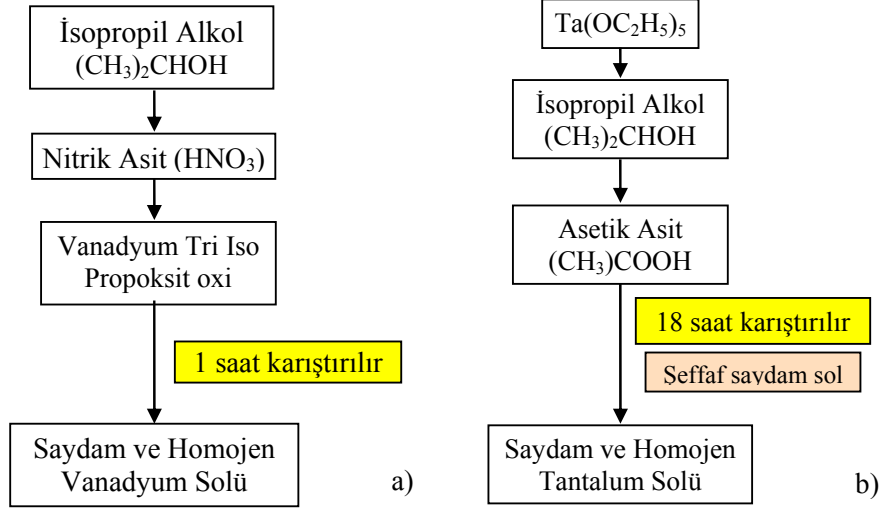
6.3 Vanadyum Oksit katkılı Tantalum Oksit filmlerin hazırlanması

Yüksek iyon iletkenliği olan ve iyi bir optik geçirgenliğe sahip bir malzeme olan tantalum katkısının iyi bir elektrokromik malzeme olarak bilinen vanadyumun üzerindeki etkisini irdelemek için yapılan bu çalışmada farklı % katkılı filmler hazırlanmış ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

6.3.1 Tantalum Katkılı Filmlerin Hazırlanması

Vanadyum katkılı tantalum oksit filmler sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Etanol yerine iso propanol kullanılarak hazırlanan vanadyum solu ile kaplanan filmler daha saydam olmakta ve hazırlanan solun bekleme süresi etanol ile hazırlanan sol'e nazaran çok daha uzun olmaktadır. Tantalum oksit solunu hazırlamak için beher içerisine 10 cc isopropil alkol, 0,45 cc Ta(OC₂H₅)₅ ve 0,015 cc asetik asit katılır. Sol 18 saat karıştırılır. Bu işlemin sonunda saydam tantalum oksit solu elde edilir. Bu solların reçeteleri Şekil 6.2'de verilmiştir.

Tantalum solünün vanadyuma katılması, solun dayanıklılığını ve kaplama kalitesini arttırmaktadır. Yüksek vanadyum solu katkılarında solun rengi beklendiği gibi daha sarıya yakın olmaktadır.



Şekil 6.2: Sollerin hazırlanması. a) vanadyum solunun akış diyagramı, b) tantalum solunun akış diyagramı

V:Ta (%0, %2, %5, %7 ve %10) oranlarında hazırlanan sollar ile corning ve ITO üzerine döndürme yöntemi ile 2000 dev/dk döndürme hızında kaplanmıştır.

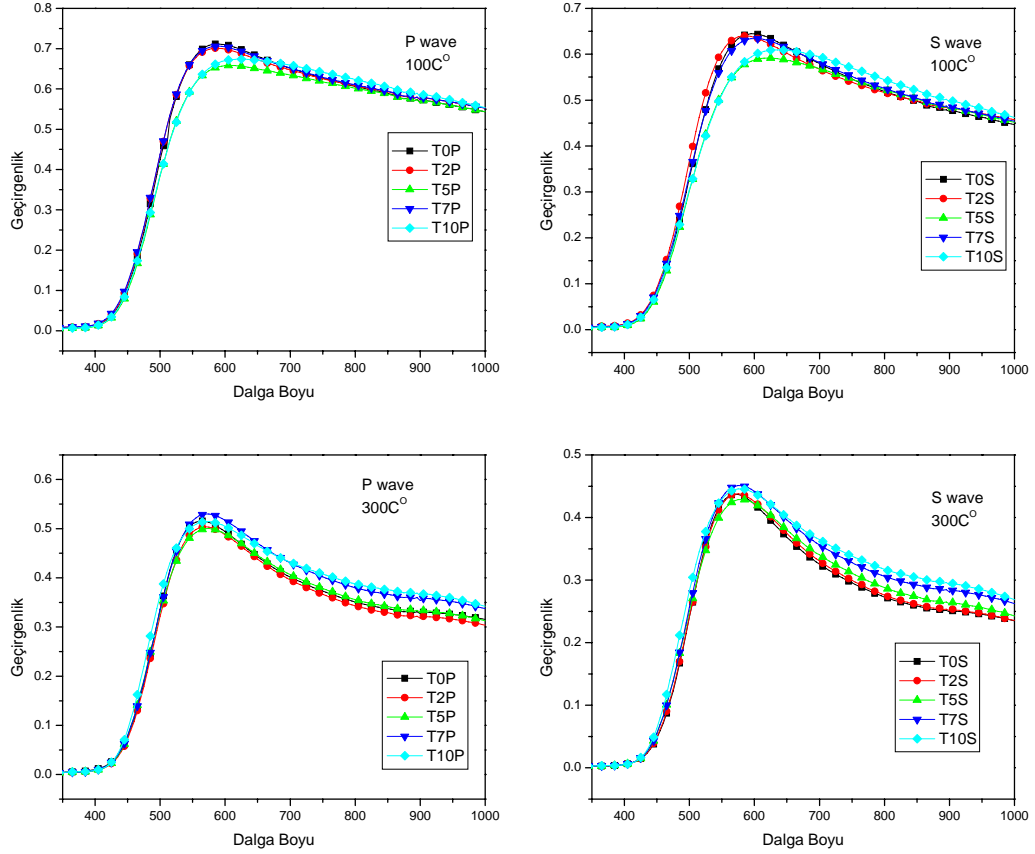
6.3.2 Analizler

PARSTAT® 2263 potentiostat/galvanostat cihazı kullanılarak iyon girişi – çıkışı ile renklendirilen ve saydamlaştırılan kaplamaların geçirgenlik ölçümlerini NKD 7000 cihazı s ve p polarize elektromanyetik dalga ile 300nm – 1000nm dalgaboyları arasında yapılmıştır. Yüzey morfolojileri SPM9500J3 Shimatzu cihazı ile alınan tapping mode AFM ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

6.3.2.1 Optik özellikler

100 °C ve 300 °C ısı işlem görmüş V: Ta katkılı filmlerin p ve s polarize için dalgaboyu geçirgenlik grafikleri yukarıda verilmiştir. İki saat ısı işlem görmüş örneklerde tantalum katkısı ile daha saydam filmler elde edilmiştir. Isıl işlem sonucu daha sıkı yapı oluşmuş ortalamada tüm filmlerin geçirgenlikleri azalmıştır. Filmlere uygulanan ısı işlem, oda sıcaklığından dakikada dört derecelik sıcaklık artışı ile

uygulanacak sıcaklığa kadar ısıtılan ince filmler, bu sıcaklıkta belirtilen süre boyunca tutulmakta, bu süre sonunda yine dört derecelik sıcaklık düşüşü ile oda sıcaklığına kadar soğutulmaktadır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Şekil 6.3'te tantalum katkıli filmlerin dalga boyu-geçirgenlik grafikleri verilmiştir.

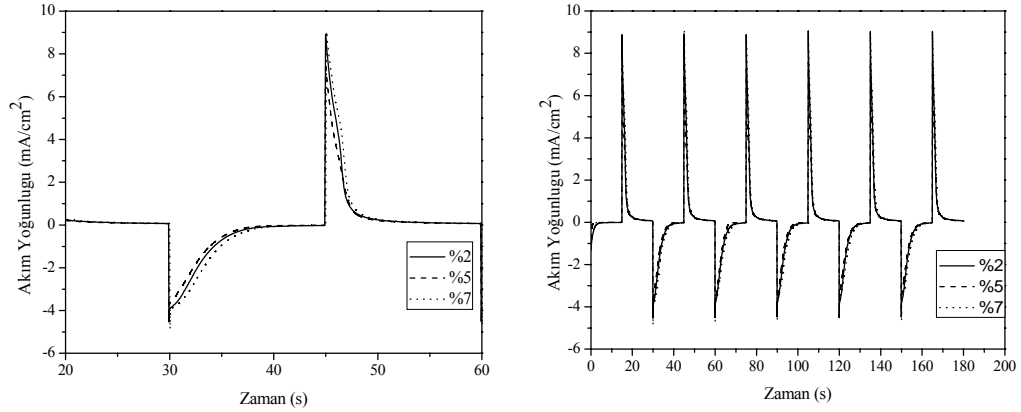


Şekil 6.3: V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkıli filmlerin geçirgenlik grafikleri

6.3.2.2 Elektrokimyasal özellikler

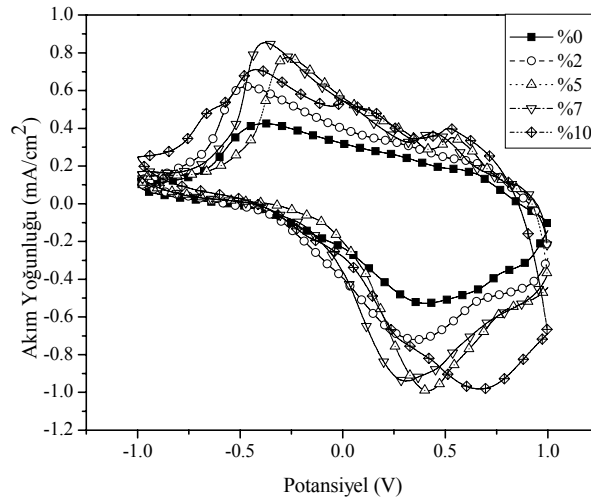
Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'teki grafikler ITO üzerine kaplanan V:Ta ince filmlerinin elektrokimyasal hücre içerisinde üç elektrot konfigürasyonu ile alınmış ölçümlerdir. Çalışma elektrodu V:Ta% ince filmler, karşıt elektrot için platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre içerisindeki iyon iletken sıvı olarak da propilen karbonat içerisinde çözülmüş 1 molar LiClO_4 kullanılmıştır. Elektrokromik parametreleri belirlemek için iyon iletken sıvı içerisinde alınan ölçümlerle filmlere iyon girişi çıkışı gözlenerek yük tutma kapasitesi, difüzyon katsayısı, optik yoğunluk ve renklenme etkinliği, Elektrokromik filmin, dolayısı ile EC cihazın kararlılığı ve ömrü hakkında bilgi sahibi oluruz.

Şekil 6.4'te dönüşümlü olarak 15 saniye +1Volt ve 15 saniye -1Volt uygulanmıştır. Filmlerden geçen akımlar ölçülmüştür ve yüzey alanlarına bölünerek akım yoğunlukları elde edilmiştir.



Şekil 6.4: V:Ta (%2, %5, %7 katkıli filmlerin +1 Volt -1 Volt arası anahtarlanması ile elde edilen akım yoğunlu – zaman grafikleri

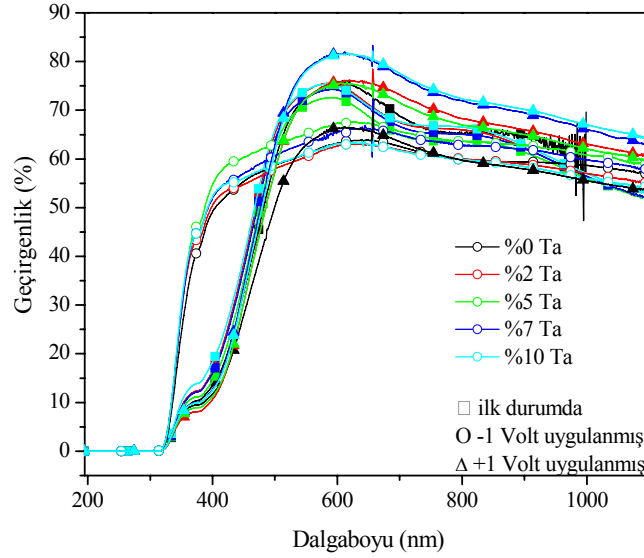
Uygulanan ani potansiyel sonucu büyük bir akım geçmekte, sırası ile -1Volta iyon girişi olmakta ve kaplamalar önce saydam sonra gri renk almaktadır. Yeterli miktarda iyon girişi ile filmler, içerisine giren iyonlar bakımından doyuma ulaşmakta ve akım sıfıra düşmektedir. +1 Volt uygulandığında filmlerden iyon çıkışı olmakta ve kaplamalar yeniden sarı olarak renklenmektedir.



Şekil 6.5: V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkıli filmlerin 50 mV/s için CV eğrileri

Şekil 6.5'te CV ölçümleri verilen V: %Ta ince filmlerinin ölçülen anodik ve katodik yük miktarları Tablo 6.1'de verilmiştir. +1V ve -1V anahtarlama sırasında ölçülen

geçirgenlikleri Şekil 6.6'da ve bu geçirgenlik grafiklerinden okunan değerler Tablo 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.6: V:Ta katkıli filmlerin saydam ve renklenmiş durumlarındaki geçirgenlikleri

Tablo 6.1: V:Ta (%0, %2, %5, %7) katkıli filmlerin CV eğrilerinden hesaplanan anodik ve katodik akım yoğunlukları

Film V:%Ta	%0	%2	%5	%7	%10
Alan (cm ²)	2,810	3,157	3,108	3,180	3,150
Qa (mC)	26,140	40,930	43,830	48,950	55,280
Qc (mC)	25,930	40,742	43,165	48,027	55,285
ΔQ (μC)	210,30	188,30	665,40	923,20	-5,446
Qa/A (mC/cm ²)	9,304	12,965	14,102	15,393	17,549
Qc/A (mC/cm ²)	9,229	12,905	13,888	15,103	17,551
ΔQ /A (μC/cm ²)	74,853	59,645	214,09	290,31	-1,729

Tablo 6.2: V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkılı filmlerin T- λ eğrilerinden elde edilen geçirgenlik değerleri

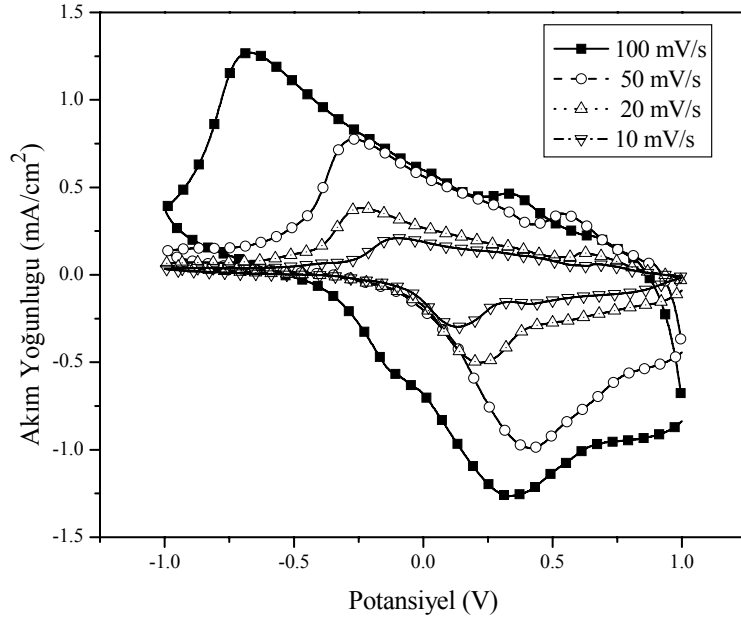
400 nm için geçirgenlikleri	V:%0Ta	V:%2Ta	V:%5Ta	V:%7Ta	V:%10Ta
İlk Durumları	13,46	16,48	14,45	16,05	18,31
* Renksiz (-1V)	49,19	50,45	54,72	52,04	52,32
*Renkli (+1V)	11,76	10,64	11,23	12,69	12,51
ΔT	37,43	39,81	43,49	39,35	39,81
$\% \Delta T$	76,10	78,91	79,47	75,62	76,09

Tablo 6.3'te Tablo 6.1 ve Tablo 6.2 deki veriler kullanılarak filmlerin hesaplanan optik yoğunlukları ve renklenme etkinlikleri verilmiştir.

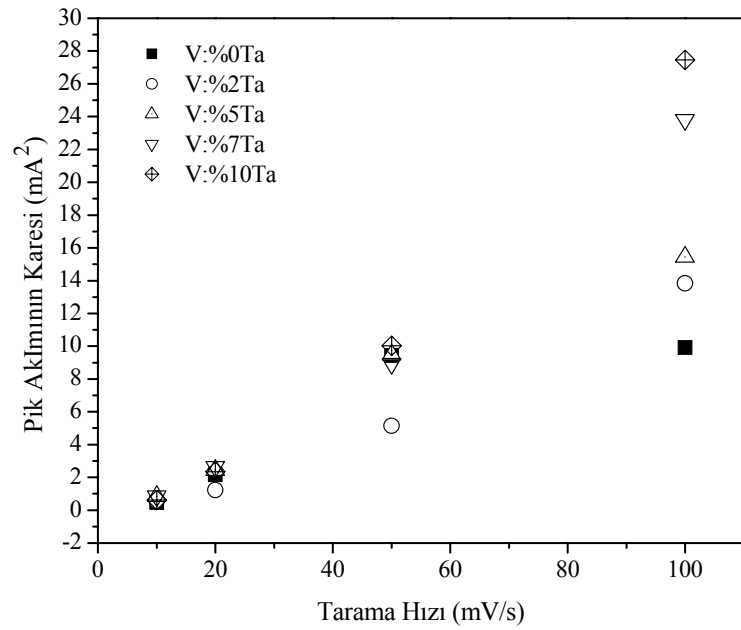
Tablo 6.3: V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkılı filmlerin optik yük yoğunlukları ve renklenme etkinlikleri

400 nm	V:%0Ta	V:%2Ta	V:%5Ta	V:%7Ta	V:%10Ta
Qa	26,14	40,93	43,83	48,95	55,28
Qc	25,93	40,74	43,17	48,03	55,29
ΔOD	0,62	0,68	0,69	0,61	0,62
CEa	23,77	16,51	15,69	12,52	11,24
CEc	23,97	16,59	15,93	12,76	11,24

Şekil 6.7'de %5 tantalum oksit katkılı vanadyum oksit filmi için 10, 20, 50 ve 100mV/s tarama hızlarında alınan CV eğrileri verilmiştir. Farklı katkı oranına sahip filmler için alınan bu ölçümlerin verilerinden elde edilen pik akımları ile çizilen tarama hızının pik akımı karesine göre değişimi grafiği Şekil 6.8'de görülmektedir.



Şekil 6.7: V:Ta %5 katkıli filmlerin 10, 20, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında alınmış CV eğrileri



Şekil 6.8: Tantalum katkıli EC filmler için pik akımlarının tarama hızı ile değişimi

Tablo 6.4'de %0, %2, %5, %7 ve %10 tantalum katkıli vanadyum oksit ince filmlerin Randles-Sevcik bağıntısı ile hesaplanan difüzyon sabitlerini verilmiştir.

Tablo 6.4: Tantalum katkılı EC filmler için CV eğrilerinden hesaplanan difüzyon sabitleri

Vanadyum Tantalum Oranları	Difüzyon Sabiti (10^{-12} cm ² /s)
V:Ta %0	1,45
V:Ta %2	2,04
V:Ta %5	2,24
V:Ta %7	3,49
V:Ta %10	4,11

Tantalum oksit katkılı vanadyum oksit ince filmlerin renklenme etkinliğinin katkı yüzdesi ile düşmesine karşın, filmlerin optik yoğunluklarının %5 Tantalum katkısı için en büyük olduğu görülmektedir.

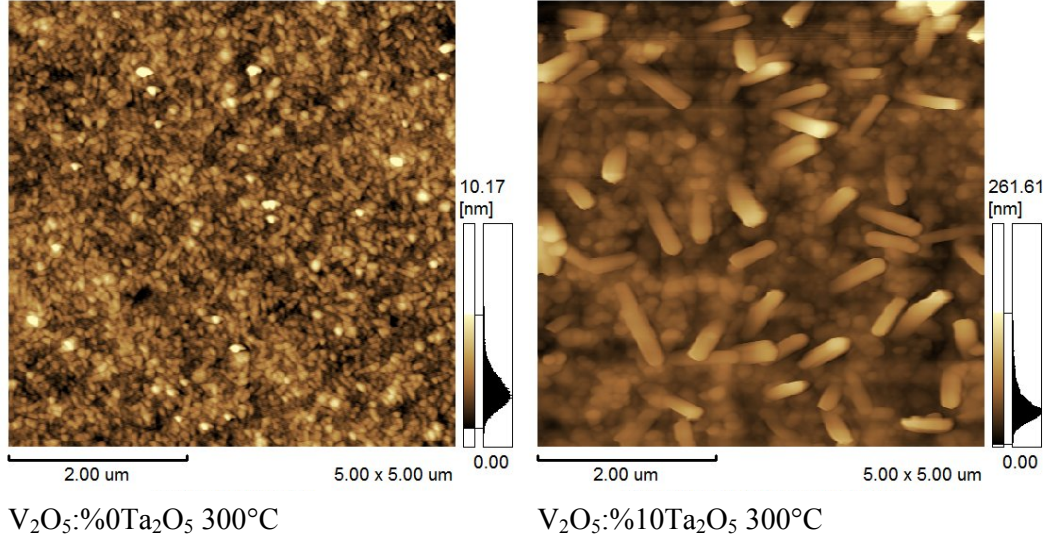
Yine katkı oranı arttıkça yük tutma kapasiteleri ve difüzyon sabiti incelenen bu aralıkta katkı yüzdesi ile orantılı olarak artmaktadır.

6.3.2.3 Yapısal özellikler

Aşağıda verilen Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri SPM9500J3 Shimadzu cihazı ile alınmıştır. İlk iki görüntü çözücü olarak etanol kullanılan vanadyum solü ile hazırlanan Tantalum katkılı filmlerin dinamik moda alınmış AFM resimleridir.

Şekil 6.9 etanol ile hazırlanmış vanadyum solü kullanılarak hazırlanmış ve 300°C de 2 saat ısıtılmış filmlerin AFM resimleri görülmektedir. Tantalum oksit solunun katkısı ile filmlerin küçük tanecikli yüzey yapısı ortalama 0,8 µm boyutunda ve 0,2 çapında çubuksu yapıya dönüşmüştür. Bu yapı katkı oranına ve ısıtılma sıcaklığına oldukça bağlıdır.

Şekil 6.10'da iso propanol ile hazırlanmış vanadyum solünden katılmış V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkılı filmlerin 100 °C ve 300 °C de 2 saat ısıtılmış filmlerin AFM resimleri verilmiştir.



Şekil 6.9: Etanol ile hazırlanmış vanadyum solü kullanılan V:Ta (%0, %10) katkılı 300 °C de 2 saat ısıl işlem görmüş filmlerin AFM görüntüleri

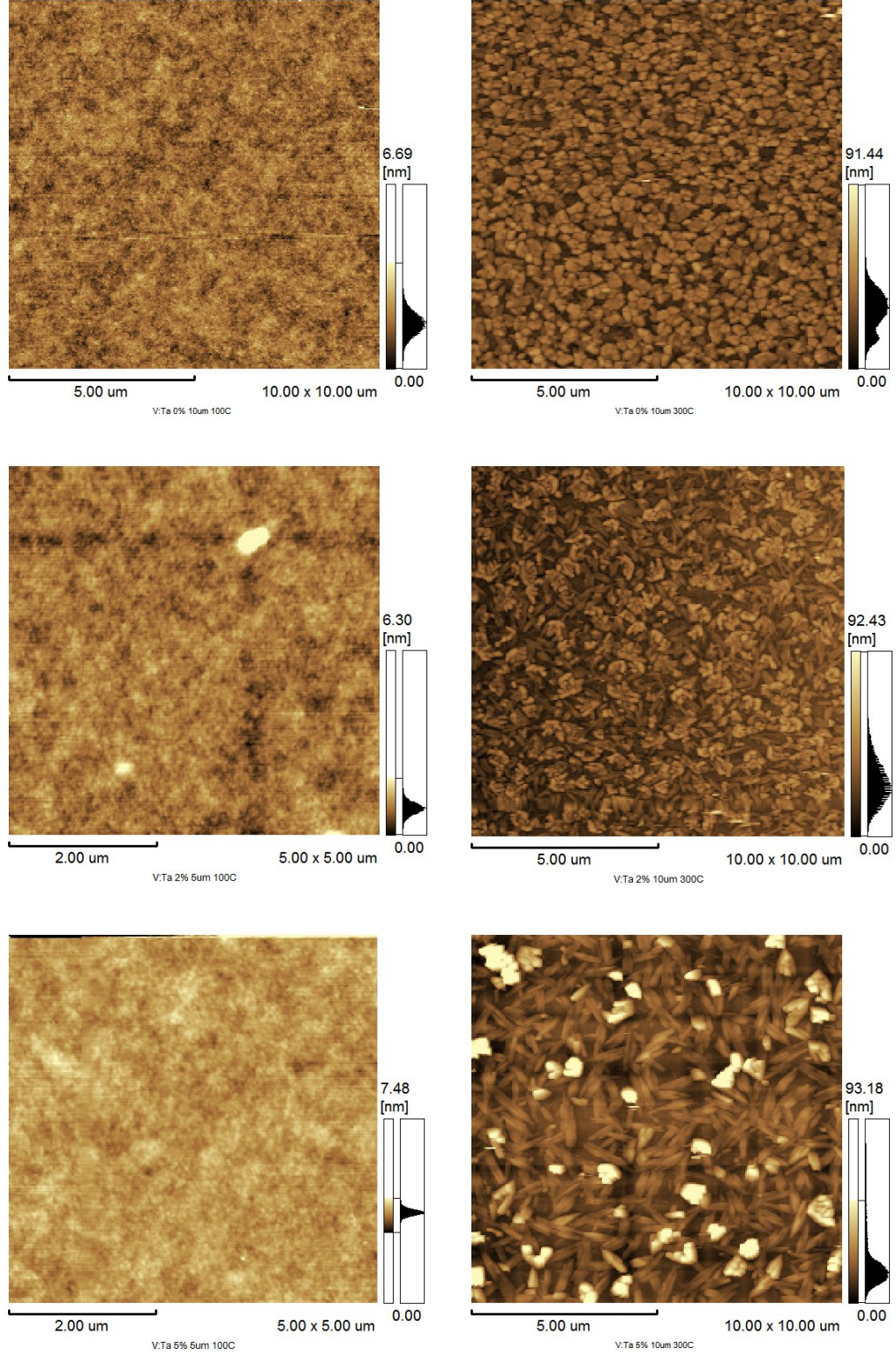
İso propanol ile hazırlanan vanadyum solü daha açık sarı, daha saydam ve daha uzun ömürlü olmuştur. Dayanma süresinin uzun olması büyük bir avantajdır.

Bu sol ile kaplanan filmler daha yüksek geçirgenliğe sahip olmaktadır. Çalışmada filmler 6 katmanlı olarak hazırlandıkları için geçirgenlikleri nispeten düşük görünmektedir. Uygulama için bu kalınlıktaki filmler gerekmez. 1-2 katmanlı hazırlanacak filmler yeterince kalın olup uygulamalar için yeterli geçirgenliğe sahiptir.

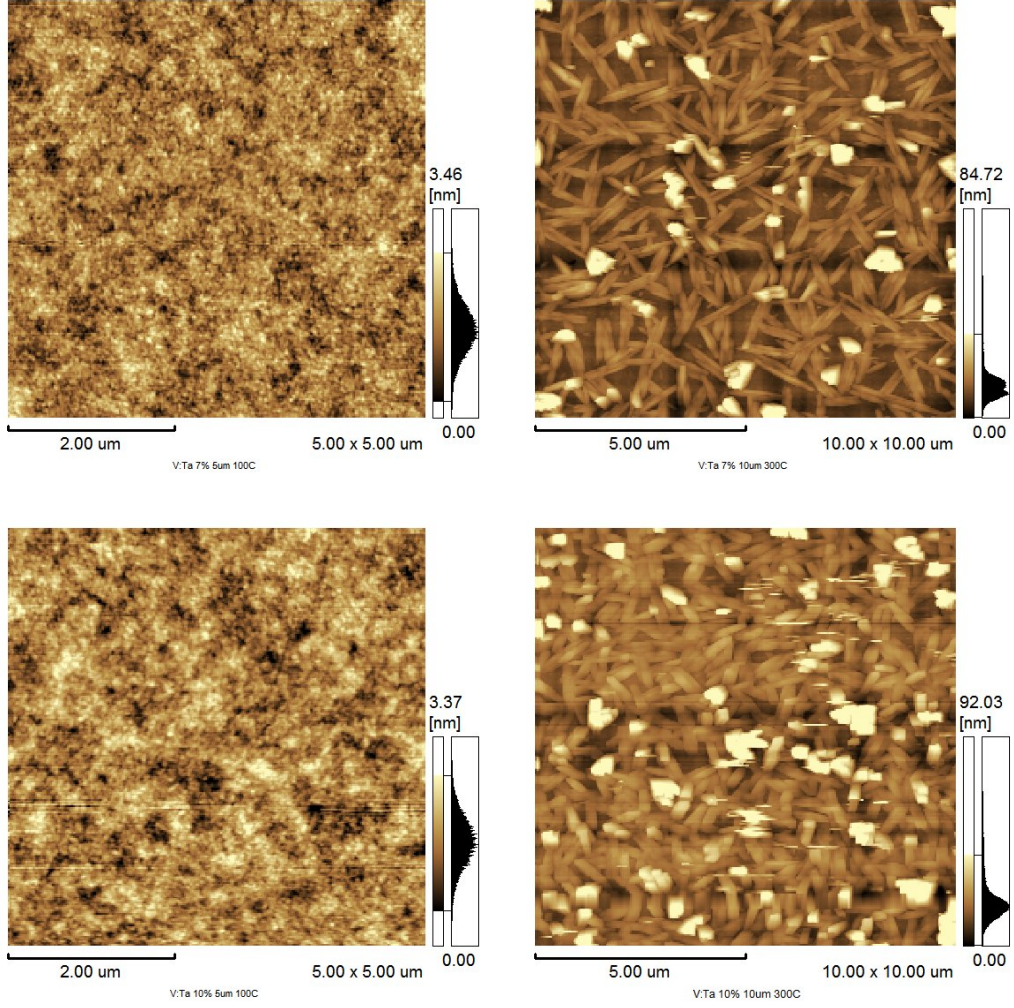
Kontak mod AFM ile alınan bu görüntülerden Tantalum katkısının yüzey morfolojisine etkisi belirlenmiştir.

Katksız filmlerin tanecikli yüzey yapısı katkı miktarı ve 300 °C’de iki saatlik ısıl işlem ile birlikte çubuklu yüzey yapısına dönüşmektedir. Bu durum en belirgin %7 Tantalum oksit katkılı vanadyum oksit ince filmleri için gözlenmiştir.

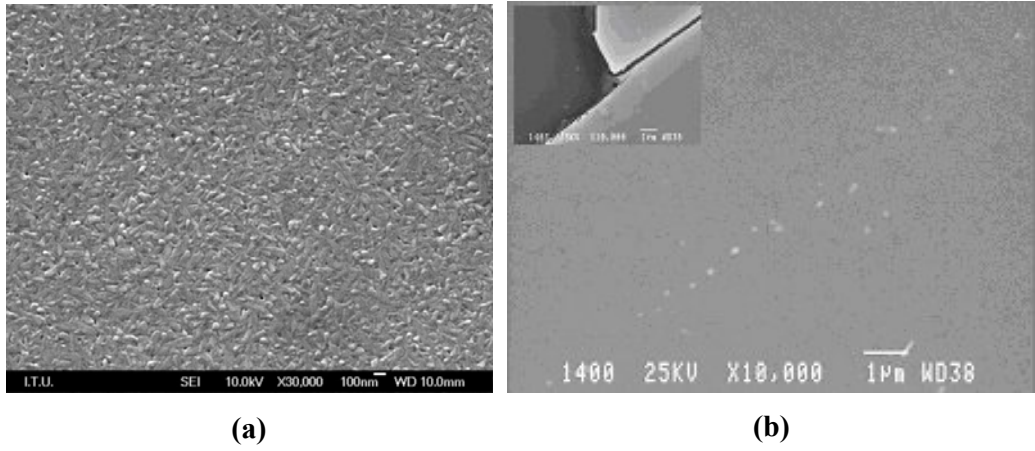
Oldukça pürüzsüz yüzey yapısına sahip Tantalum oksit filminin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınmış görüntüsü Şekil 6.11’de verilmiştir. Tantalum oksit kaplamalar mekanik aşınmaya karşı oldukça dayanıklı bir malzemedir.



Şekil 6.10: İso propanol ile hazırlanmış V:Ta (%0, %2, %5, %7, %10) katkı filmlerin 100 °C ve 300 °C de 2 saat ısıt işlem görmüş filmlerin AFM resimleri.



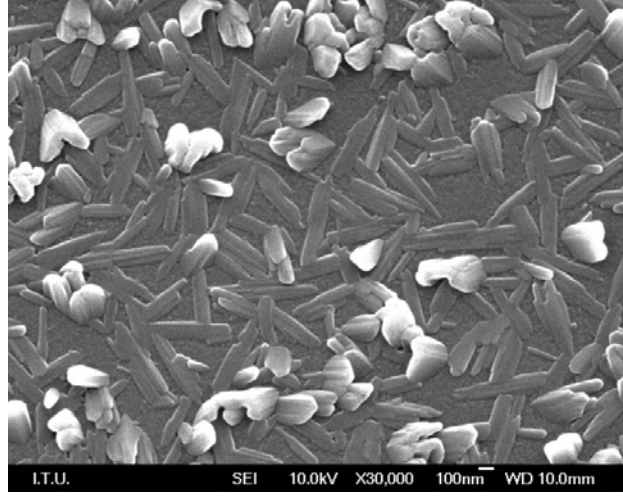
Şekil 6.10: Devamı



Şekil 6.11: (a) Saf vanadyum oksit ve (b) saf tantalum oksit ince filmlerinin SEM görüntüsü

Gözenekli ve büyük taneli vanadyum oksit film oluşturan sole pürüzsüz bir yüzey kaplaması oluşturan tantalum oksit solünün katkılanması ile parçacık boyutları ve gözenekleri katkı konsantrasyonu ile ayarlanabilen filmler oluşturulmuştur.

%7 tantalum katkısı için oluşan yapının SEM fotoğrafı Şekil 6.12’de verilmiştir.



Şekil 6.12: V:Ta (%7) katkılı ve 300°C de 2 saat ısıl işlem görmüş filmin SEM görüntüsü

6.3.3 Sonuçlar

- Hazırlanan Tantalum oksit katkılı vanadyum oksit ince filmlerinin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri katkı oranları ile kolayca değiştirilebilmektedir.
- Artan Tantalum yüzdesi filmlerin geçirgenliğinin yükselmesini sağlamıştır.
- %2, %5, %7 ve ile %10 gibi düşük katkı oranlarında yapılan bu çalışmada artan Tantalum konsantrasyonu ile yük tutma özellikleri artmaktadır.
- Artan katkı oranlarında difüzyon sabitinin de arttığı belirlenmiştir.
- 300 °C de 2 saatlik ısıl işlem sonucu düzgün yüzeye sahip filmlerin, yüzeylerinin daha pürüzlü olduğu görülmektedir.

6.4 Vanadyum Oksit katkılı Titanyum Oksit ve Zirkonyum Oksit İnce Filmlerinin Özellikleri

Vanadyum katkılı titanyum ve zirkonyumun oksit ince filmler corning 2947 cam ve ITO (kalay oksit) kaplı cam taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Filmler Bölüm 5.2’de anlatılan yöntemlerden biri olan döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan ince filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri incelenmiş ve sonuçları katkısız titanyum oksit ve Zirkonyumun oksit ince filmler ile karşılaştırılmıştır.

Sonuçta her iki geçiş metal oksit ince filmlerinin geçirgenliklerinin yüksek dalga boylarında vanadyum katkısı ile azaldığı tespit edilmiştir. Vanadyum katkılı titanyum ve Zirkonyumun oksit ince filmlerin kırma indislerinin katkısız titanyum ve Zirkonyumun oksit ince filmlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Atomik kuvvet mikroskobu ile alınan görüntülerde vanadyum katkılı titanyum oksit ince filmlerinde yüzey yapısında pek bir farklılık görülmezken vanadyum katkılı Zirkonyumun oksit ince filmlerinde kayda değer farklılıklar görülmüştür. Elektrokromik açıdan bakıldığında ise titanyum oksit ince filmlerin elektrokromik özelliklerinde bir iyileşme elde edilmiştir.

6.4.1 Zirkonyum ve titanyum katkılı filmlerin hazırlanması

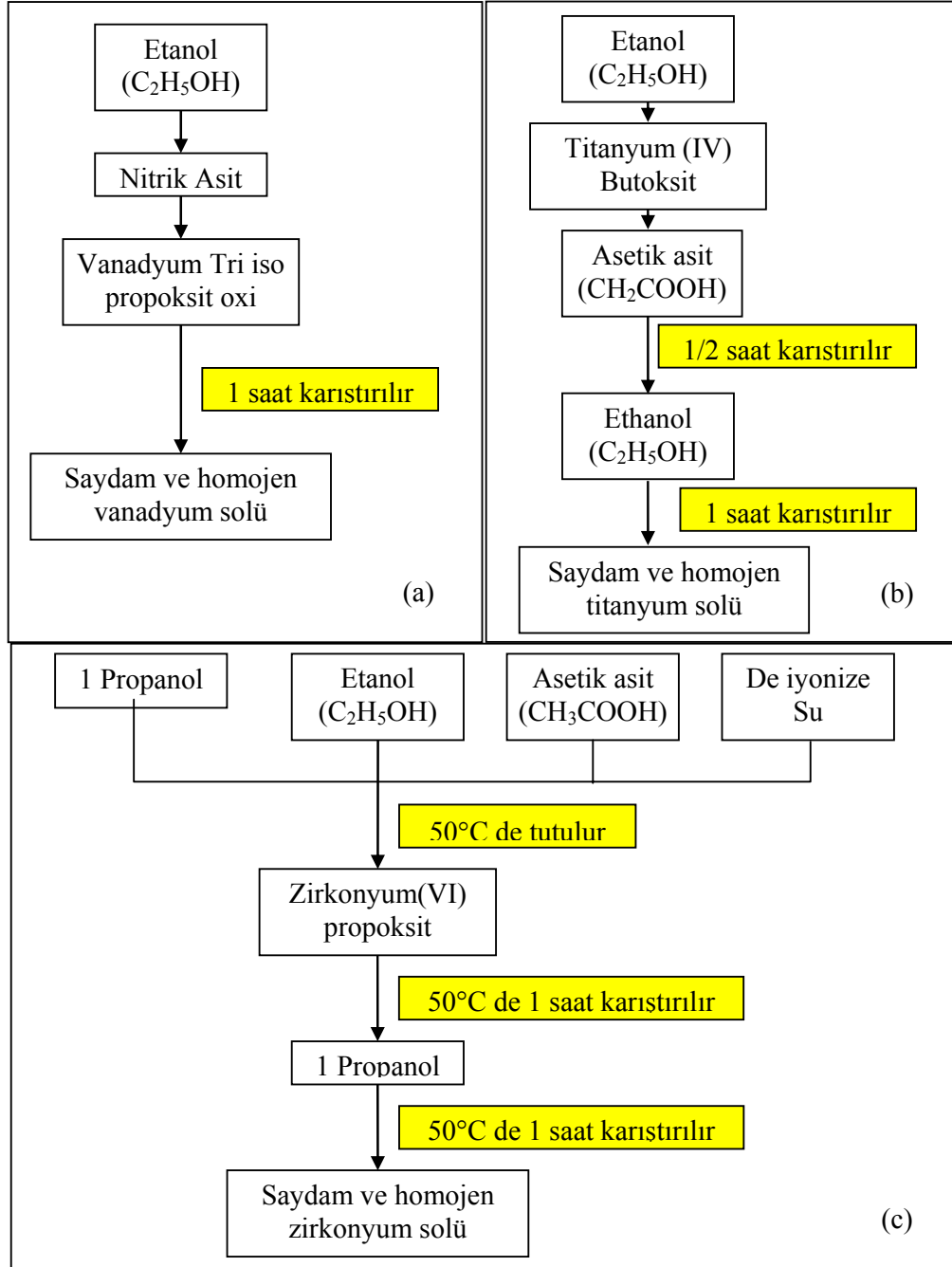
İnce filmleri hazırlamakta kullandığımız sollarin hazırlanışı Şekil 6.13’de verilmiştir. Bu çalışmada, bu akış diyagramına göre hazırlanan sollar farklı hacimsel yüzde oranlarında birbirlerine katkılanmıştır. Bu katkılı solların kararlılığı en uzun olanlar şunlardır;

$ZrO_2 - V_2O_5$ için; %10, %20, % 30, % 90, (ZrO_2)

$TiO_2 - V_2O_5$ için;% 8, %80, %90 (TiO_2)

Elde edilen bu kararlı sollar Corning 2947 ve ITO cam taşıyıcılar üzerine döndürme yöntemi ile 2000 devir/dak. döndürme hızında 30 saniye süresince döndürülerek kaplanmıştır. Amaca uygun kalınlıkta film elde etmek için farklı sayıda katmandan oluşan birden fazla film kaplanmıştır. Her bir katman kaplandıktan sonra filmler 100 °C de 30 dakika boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur. 3, 4 ve 5 katmanlı

filmler hazırlanmıştır ve bu filmler 100 °C, 200 °C, 300 °C ve 500 °C' de 1 saatlik ısıtma işlemine tabi tutulmuşlardır.



Şekil 6.13: Sollerin hazırlanışı. a) vanadyum solunun akış diyagramı, b) titanyum solunun akış diyagramı, c) zirkonyum solunun akış diyagramı

Isıl işlem süresince dakikada 4 derecelik bir artımla hedef sıcaklığa ulaşılmaktadır. Bir saat sonunda programlı fırın yine aynı hızda sıcaklığı düşürmektedir. Ortam

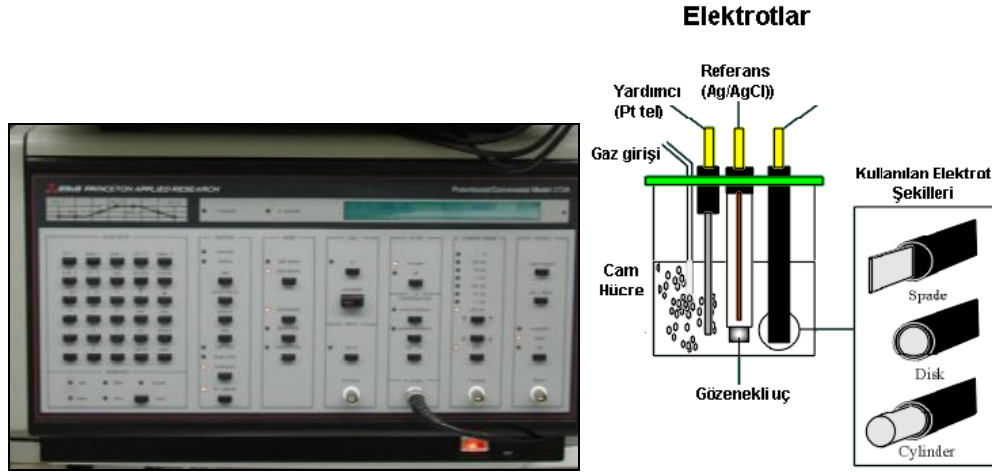
sıcaklığına bağlı olarak fırının soğuması en fazla dakikada 4 derecelik azalma ile olacak şekilde programlanmıştır.

6.4.2 Analizler

Hazırlanan ince filmlerin optiksel sabitlerinin elde edilmesinde NKD analizörü kullanılmaktadır. Bu cihaz S ve P polarize ışık kaynağının 30°lik geliş açısı altında örneğe gönderilmesi sonucu ölçülen geçirgenlik $T(\lambda)$, yansıtma $R(\lambda)$ ya da her iki spektrum verilerini kullanarak kırma indisi $n(\lambda)$ 'yi, söndürme katsayısı $k(\lambda)$ 'yi ve kalınlığı d 'yi cihazla birlikte gelen Pro-Optix yazılımındaki parametrelerin ayarlanması ve matematiksel algoritmaların kullanılması ile hesaplayabilmektedir.

Yüzeysel ve yapı analizi için taramalı prob mikroskopisi SPM (Shimadzu, SPM 9500-J3) kullanılmıştır.

Elektrokimyasal analizler Şekil 6.14'de gösterilen EG&G Par 273 cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 6.14: PAR273A Potantiostat cihazı ve Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi

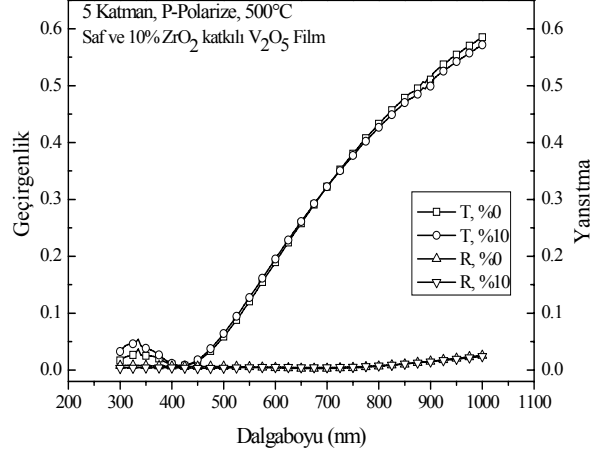
Elektrolit olarak 1 Molar LiClO_4 /PC, referans elektrot olarak doymuş calomel elektrot (SCE) ve karşıt (counter) elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır.

6.4.2.1 Optik özellikler

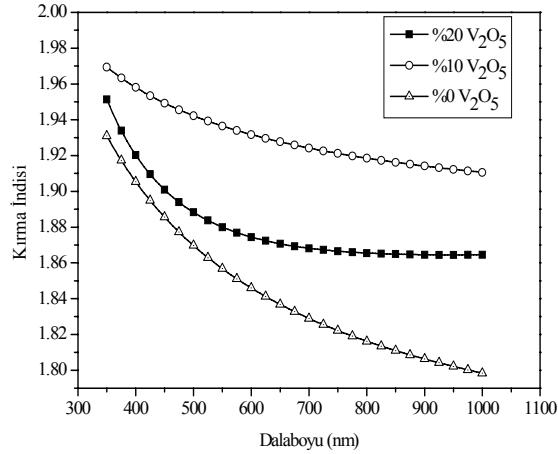
Titanyum katkılı vanadyum oksit filmlerin kırma indisleri uygulanan ısıl işlem sıcaklığı ile artmaktadır. %10 V_2O_5 katkılı filmlerin kırma indisi saf TiO_2 ve %20 V_2O_5 katkılı filmlerin kırma indislerine göre daha yüksek olarak hesaplanmıştır.

%10 V_2O_5 katkı filmin kalınlığı yaklaşık 120 nm, Saf TiO_2 filmin kalınlığı yaklaşık 160 nm olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu kalınlıklar AFM ölçümleri ile tutarlıdır.

Şekil 6.15'te saf ve zirkonyum katkı vanadyum ince filmlerin geçirgenlik ve yansıtma grafikleri verilmiştir. Saf ve titanyum katkı vanadyum oksit ince filmlerinin kırma indisleri grafiği Şekil 6.16'da ve bu filmlerin 550 nm hesaplanan kırma indisleri Tablo 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.15: ZrO_2 katkı filmlerinin $T(\lambda)$ ve $R(\lambda)$ grafikleri



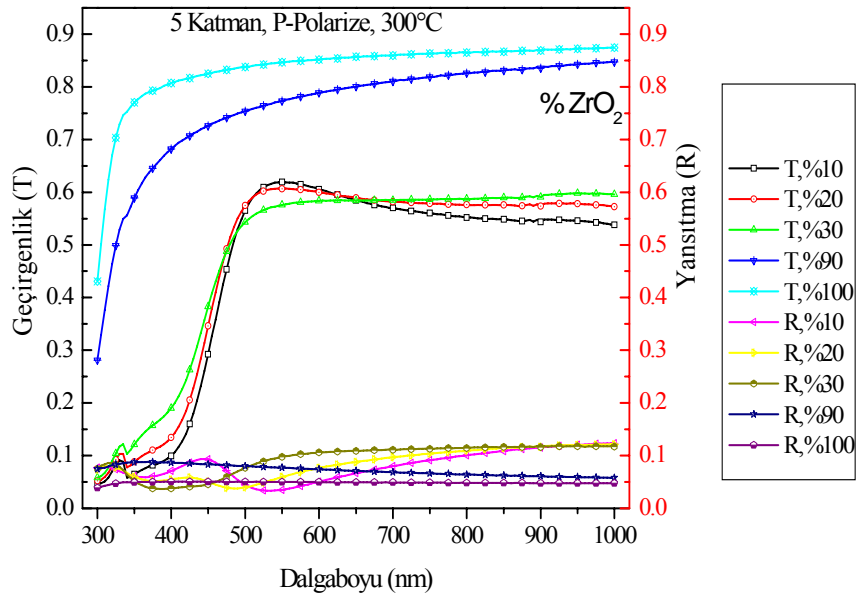
Şekil 6.16: TiO_2 katkı filmlerinin $n(\lambda)$ grafikleri

Şekil 6.17'de V_2O_5 katkı ZrO_2 filmlerinin $T(\lambda)$ ve $R(\lambda)$ grafikleri verilmiştir. 500 °C de 1 saat ısıl işlem görmüş saf ve %10 ZrO_2 katkı filmlerin artan dalgaboyu ile kademeli artan bir geçirgenlik spektrumu ve yansıtmanın da çok düşük olduğu ve neredeyse tüm spektrum boyunca sabit kaldığı bir grafik elde edilmiştir. Bu, düşük

dalgaboyundaki yüksek absorpsiyonun sonucudur. Absorpsiyonun sonucu AFM görüntülerinde büyük tanecikli yapı ile ilişkilendirilebilir.

Tablo 6.5: Saf ve vanadyum katkılı TiO₂ ince filmlerinin 550nm için kırma indisleri

V ₂ O ₅ Yüzdesi	Isıl işlem görmemiş filmler	Isıl işlem görmüş filmler
%20	n=1,88	n=1,99
%10	n=1,93	n=2,12
%0	n=1,85	n=2,06



Şekil 6.17: V₂O₅ katkılı ZrO₂ filmlerinin T(λ) ve R(λ) grafikleri

Artan ZrO₂ yüzdesi yüksek dalgaboyları için yaklaşık sabit geçirgenlik değeri vermektedir.

Artan ZrO₂ yüzdesi yansıtma spektrumunun tepe noktasını düşük dalgaboylarına kaydırmıştır. Yansıtma spektrumunun tepe noktası %10 ZrO₂ katkısında 541 nm , %30 ZrO₂ katkısında 400nm olmaktadır. Buradaki kayma yaklaşık 141 nm kadar olmaktadır. Yansıtmanın minimum değerleri 0,04'ün altındadır.

6.4.2.2 Elektrokimyasal özellikler

Elektrokromik cihazlar optiksel özelliklerini uygulanan bir elektrik potansiyeli ile değiştiren cihazlardır. İyon ve elektronlar elektrokromik ve karşıt tabaka arasında uygulanan potansiyel farkı sebebiyle meydana gelen elektrik alanın şiddeti ve yönüne göre hareket ederler. Değişim tersinir olmaktadır. Burada tersinir dediğimizde, uygulanan potansiyeli evirdiğimizde cihazın tekrar önceki optiksel özelliklerine kavuşması anlaşılmalıdır. Elektrokromik cihazlarda renklenme çözültiden elektrokromik (EC) katmana ya da EC katmandan çözültiye geçen M^+ iyonları ile olmaktadır.

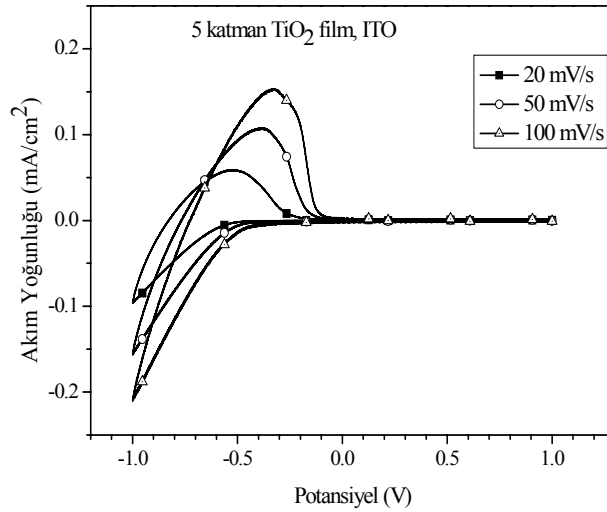
M^+ ; H^+ , Li^+ , ... (Grup 1 elementleri)

Tablo 6.6'da TiO_2 ve V_2O_5 elektrokromik kapamalarının renklenme mekanizması ve aldığı renkler gösterilmiştir.

Tablo 6.6: V_2O_5 ve TiO_2 EC filmlerinin renklenme mekanizması ve aldığı renkler

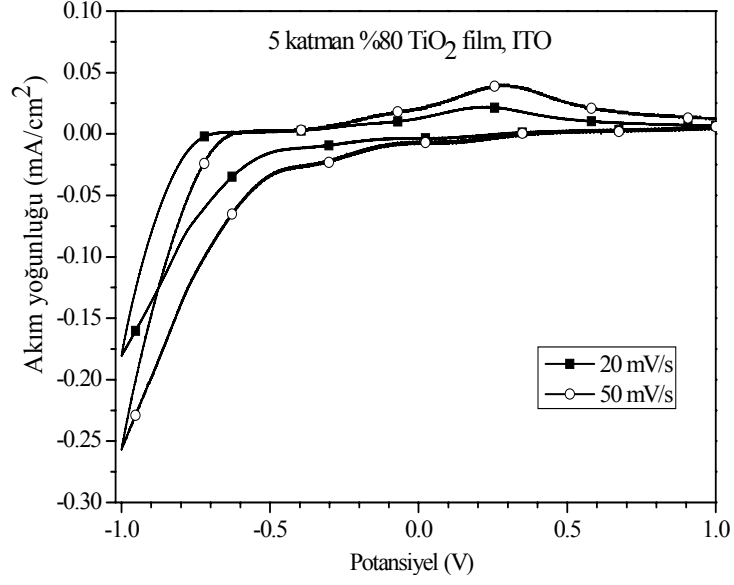
Malzeme	Renk Durumu	Renk Durumu
TiO_2 (Katodik)	Renksiz	Gri veya mavi
V_2O_5 (Anodik/Katodik)	Açık sarı	Kahverengi, yeşil

Elektrokromik ölçümlerde 1 Molar $LiClO_4$ / PC çözültisi kullanılmıştır.

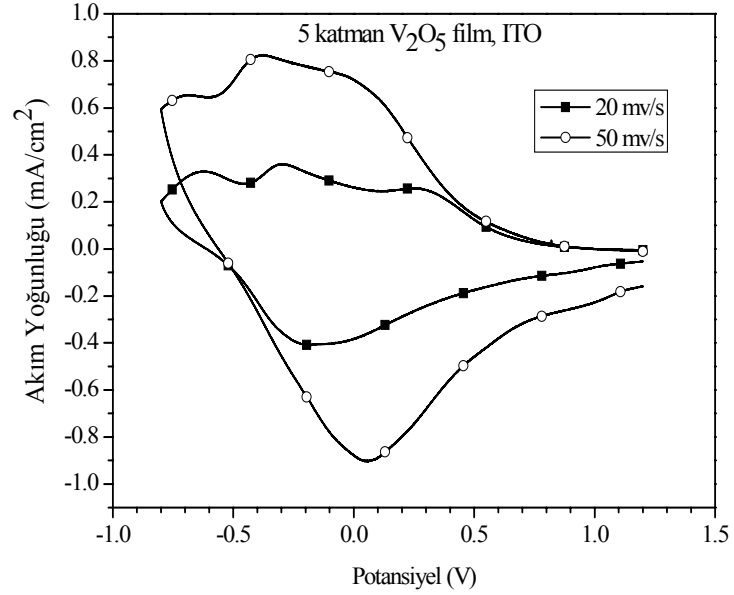


Şekil 6.18: Döndürerek kaplanmış TiO_2 ince filminin 20mV/s 50mV/s ve 100 mV/s tarama potansiyeli için CV eğrileri

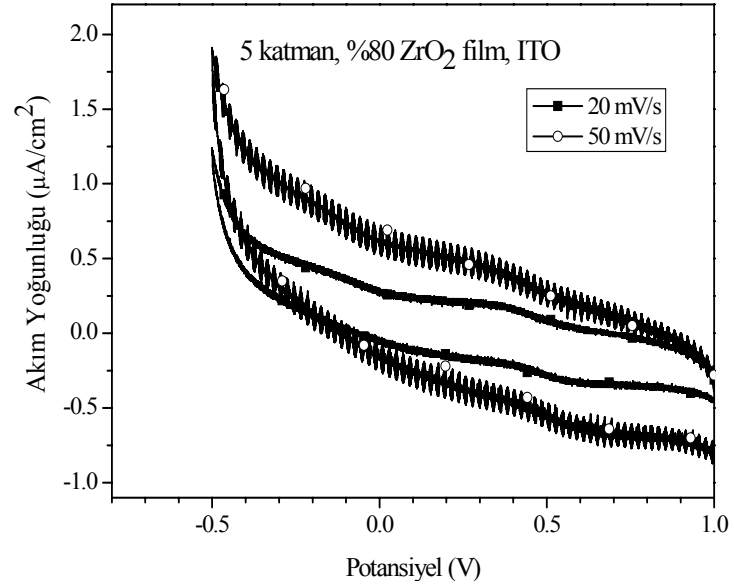
Saf titanyum oksit, vanadyum katkılı titanyum oksit ve saf vanadyum oksit ince filmler için CV eğrileri sırası ile Şekil 6.18, Şekil 6.19 ve Şekil 6.20’ de verilmiştir. Vanadyum katkısı filmlerin iyon kapasitelerini arttırmıştır.



Şekil 6.19: Döndürerek kaplanmış V₂O₅ katkılı TiO₂ ince filminin 20mV/s ve 50 mV/s tarama potansiyeli için CV eğrileri.



Şekil 6.20: Döndürerek kaplanmış saf V₂O₅ ince filminin 20 mV/s ve 50 mV/s tarama potansiyeli için CV eğrileri

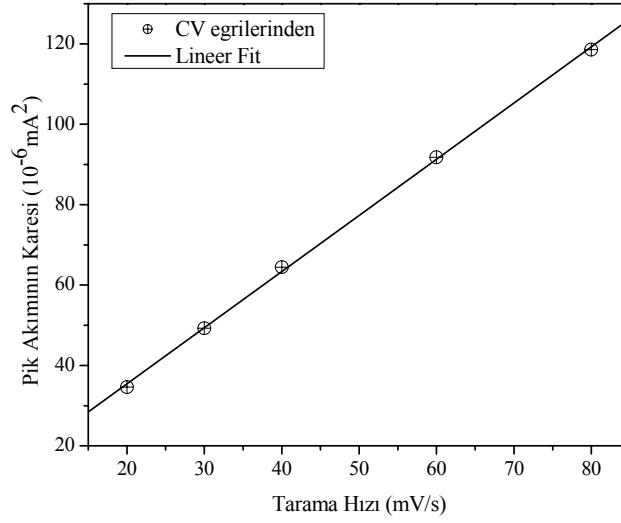


Şekil 6.21: Döndürerek kaplanmış V_2O_5 katkılı ZrO_2 ince filminin 20 mV/s ve 50 mV/s tarama potansiyeli için CV eğrileri

Şekil 6.18’ de verilen grafikteki ölçümlerden elde edilen pik değerleri Tablo 6.7’de gösterilmiştir. Şekil 6.22’de tarama hızı – pik akımı grafiği verilmiştir.

Tablo 6.7: TiO_2 ince filminin tarama hızına karşı gelen pik akımı değerleri

Tarama Hızı (mV/s)	Pik potansiyeli (mV)	Pik akımı (mA)	Pik Akımı Karesi (mA) ²
20	0,5278	5,88	34,5744
30	0,4757	7,02	49,2804
40	0,4464	8,03	64,4809
60	0,3826	9,58	91,7764
80	0,3455	10,89	118,592



Şekil 6.22: Döndürerek kaplanmış TiO₂ ince filminin tablodaki veriler ile çizilen tarama hızı-pik akımı grafiği

Farklı tarama hızlarında alınan CV eğrilerinden difüzyon sabiti

$$i_p = 0,4463nFCA\sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad (6.1)$$

ifadesinden $1,01 \times 10^{-10}$ cm²/s olarak hesaplanmıştır.

F; faraday sabiti (96485C/mol), C; konsantrasyon (mol/cm³), n; yük değeri, v; tarama hızı (V/s), A; elektrot yüzey alanı (m²), R; gaz sabiti (8,14 J/(mol K)), D; difüzyon sabiti,

Optik özelliklerindeki iyileşmeden dolayı %10 ve %20 ZrO₂ katkılı V₂O₅ filmlerin elektrokromik cihazlarda kullanılabileceğini göstermiştik.

Düşük V₂O₅ katkılı ZrO₂ ince filmleri zayıf elektrokromik özellik gösterirler, üzerlerinden geçen akım μ A mertebesinde. Bu tip kaplamalar optik uygulamalarda kullanılırlar, ancak elektrokromik uygulamalar açısından pek elverişli değildir.

6.4.2.3 Yapısal özellikler

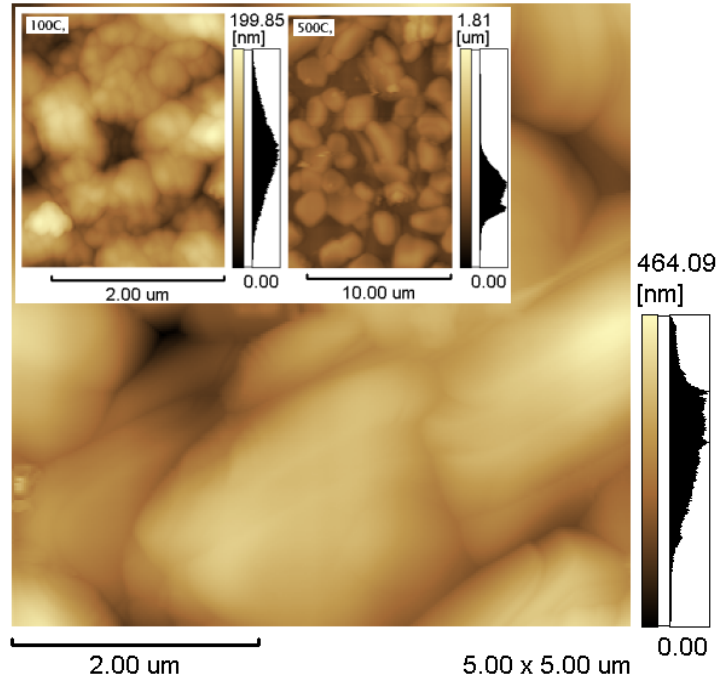
Döndürerek kaplama ile hazırlanmış ve 200 °C ve 300 °C'de ısıtılmış TiO₂ ince filmler aynı, pürüzsüz yüzey yapısına sahiptirler.

TiO₂ solüne %10 V₂O₅ solünün katılması ile hazırlanan ince filmler TiO₂ filmlerin pürüzsüz yüzey yapısının pek fazla değiştirmezken %20 V₂O₅ katkılı TiO₂ ince filmlerinde pürüzlü yüzey belirmeye başlamıştır.

Tanecikli yapıya sahip olan vanadyum oksit ince filmlerinin tanecik boyutu artan ısııl işlem sıcaklığıyla büyümektedir. ZrO₂ katkısı vanadyum oksit ince filmlerinin ortalama tanecik boyutlarını her ısııl işlem sıcaklığı için küçültmektedir.

Sonucu özetlersek, ortalama tanecik boyutu, ısııl işlem sıcaklığı ile büyürken, ZrO₂ katkısı ile küçülmektedir.

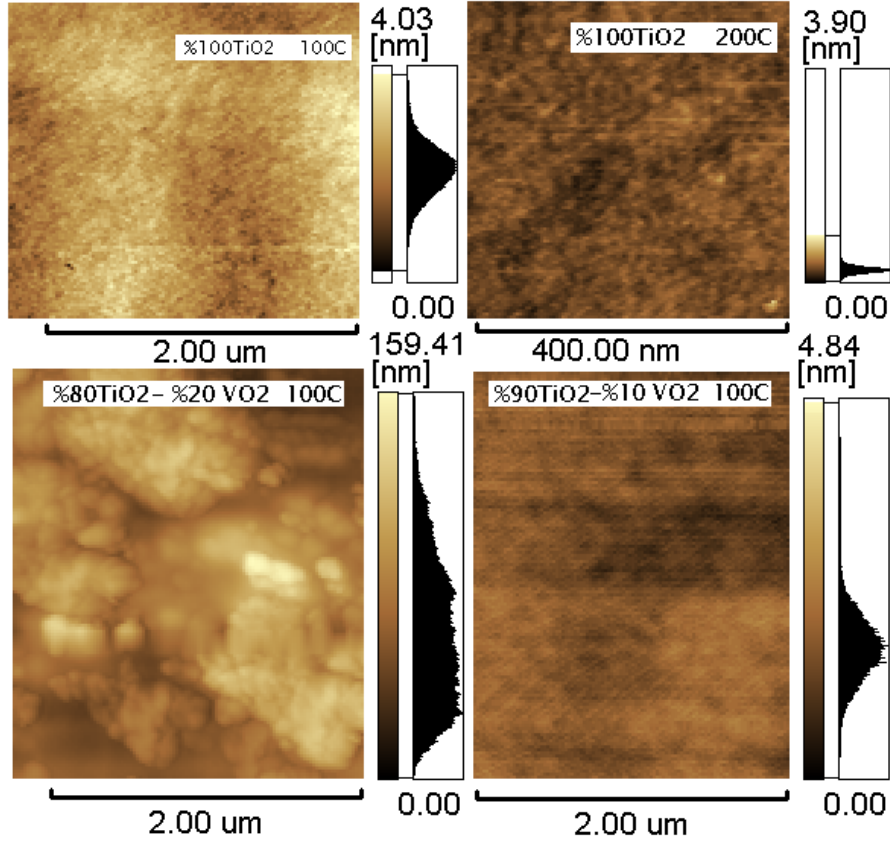
şekil 6.23'te saf vanadyum filmlerinin AFM görüntüleri verilmiştir.



şekil 6.23: Döndürerek kaplanmış, 500°C de 1 saat ısııl işlem görmüş saf V₂O₅ ince filminin AFM görüntüsü

şekil 6.24'de döndürerek kaplanmış, 100 °C ve 200 °C de 1 saat ısııl işlem görmüş saf ve V₂O₅ katkılı TiO₂ ince filminin AFM resimleri görülmektedir.

Oldukça pürüzsüz yüzey yapısına sahip olan titanyum oksit filmler yüzey yapısı, %10 vanadyum oksit katkısı ile pek bir değişikliğe uğramaz iken, %20 vanadyum katkısı ile tanecikli ve gözenekli yapı oluşmaya başlamıştır.

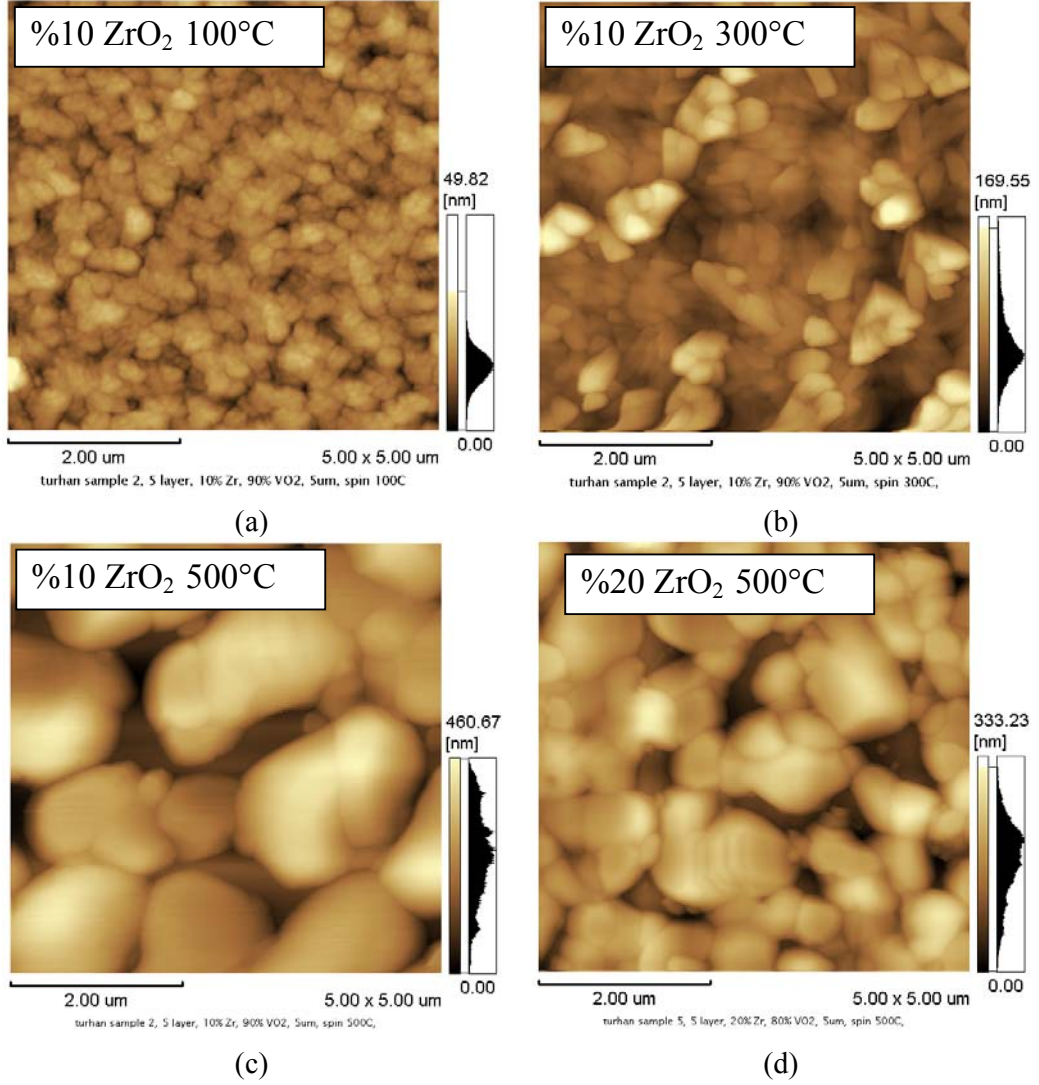


Şekil 6.24: Döndürerek kaplanmış, 100 °C ve 200 °C de 1 saat ısıt işlem görmüş saf ve V₂O₅ katkılı TiO₂ ince filminin AFM görüntüsü

Şekil 6.25'te (a)'da 100 °C (b)'de 300 °C (c)'de 500 °C de ısıt işlem görmüş %10 ZrO₂ katkılı V₂O₅ filmlerinin ve (d)'de 500 °C de ısıt işlem görmüş %20 ZrO₂ katkılı V₂O₅ filmlerinin AFM görüntüleri gösterilmiştir.

Zirkonyum katkısı tanecikli vanadyum yapısındaki tane boyutlarını küçültmektedir. Artan zirkonyum oranı ile parçacık boyutu küçülmektedir. Yüzey yapısına ısıt işlem sıcaklığının etkisi de yine AFM resimlerinde görülmektedir.

Parçacık boyutu zirkonyum katkısının oranı ile ters, ısıt işlem sıcaklığı ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

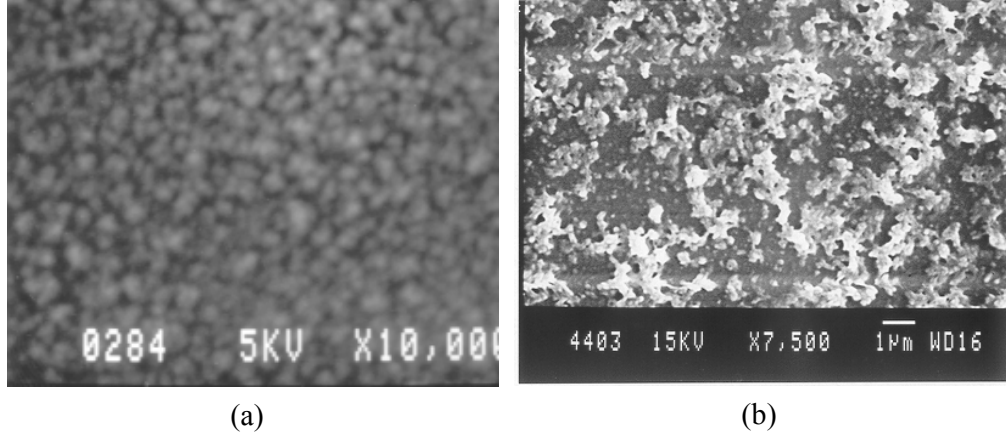


Şekil 6.25: (a) 100 °C (b) 300 °C (c) 500 °C de ısıt işlem görmüş %10 ZrO₂ katkılı V₂O₅ filmlerinin ve (d) 500 °C de ısıt işlem görmüş %20 ZrO₂ katkılı V₂O₅ filmlerinin AFM görüntüleri

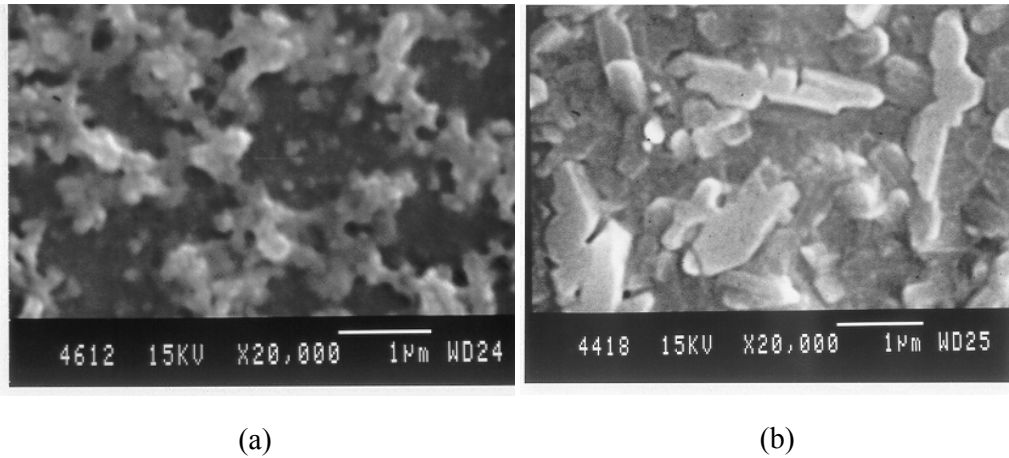
Şekil 6.26'da 3000 devir/dakika döndürme hızında kaplanmış, 100 °C ısıt işlem görmüş vanadyum oksit ve saf zirkonyum oksit ince filmlerin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 6.27'de 3000 devir/dakika döndürme hızında kaplanmış, 100 °C ve 400 °C de ısıt işlem görmüş vanadyum oksit ince filmlerin SEM görüntüleri görülmektedir. Bu SEM görüntüleri filmlerin tanecik boyutunun ısıt işlem sıcaklığı ile arttığını ve boşluklu yapının daha da sıkılaştığını öngörmektedir.

Şekil 6.28'de isopropil alkol katkılı sol ile hazırlanmış TiO₂ katkılı Vanadyum ince filmlerinin AFM görüntüleri verilmiştir. 5 μm ve 1 μm'lik görüntüler, tüm yüzey

hakkında fikir yürütülmesi açısından birlikte verilmiştir. Pürüzlü ve büyük ölçekte düzensiz yüzey yapısı az miktarda titanyum katkısı ile daha düzenli hale gelmiştir. Katkı ile tanecikli yapı oluşmuştur. Bu taneciklerin sayısı titanyum katkısı ile artmıştır. Tanecik boyutu incelenen aralık içerisinde en büyük olarak %5 titanyum katkısında ortalama 180nm olarak ölçülmüştür.

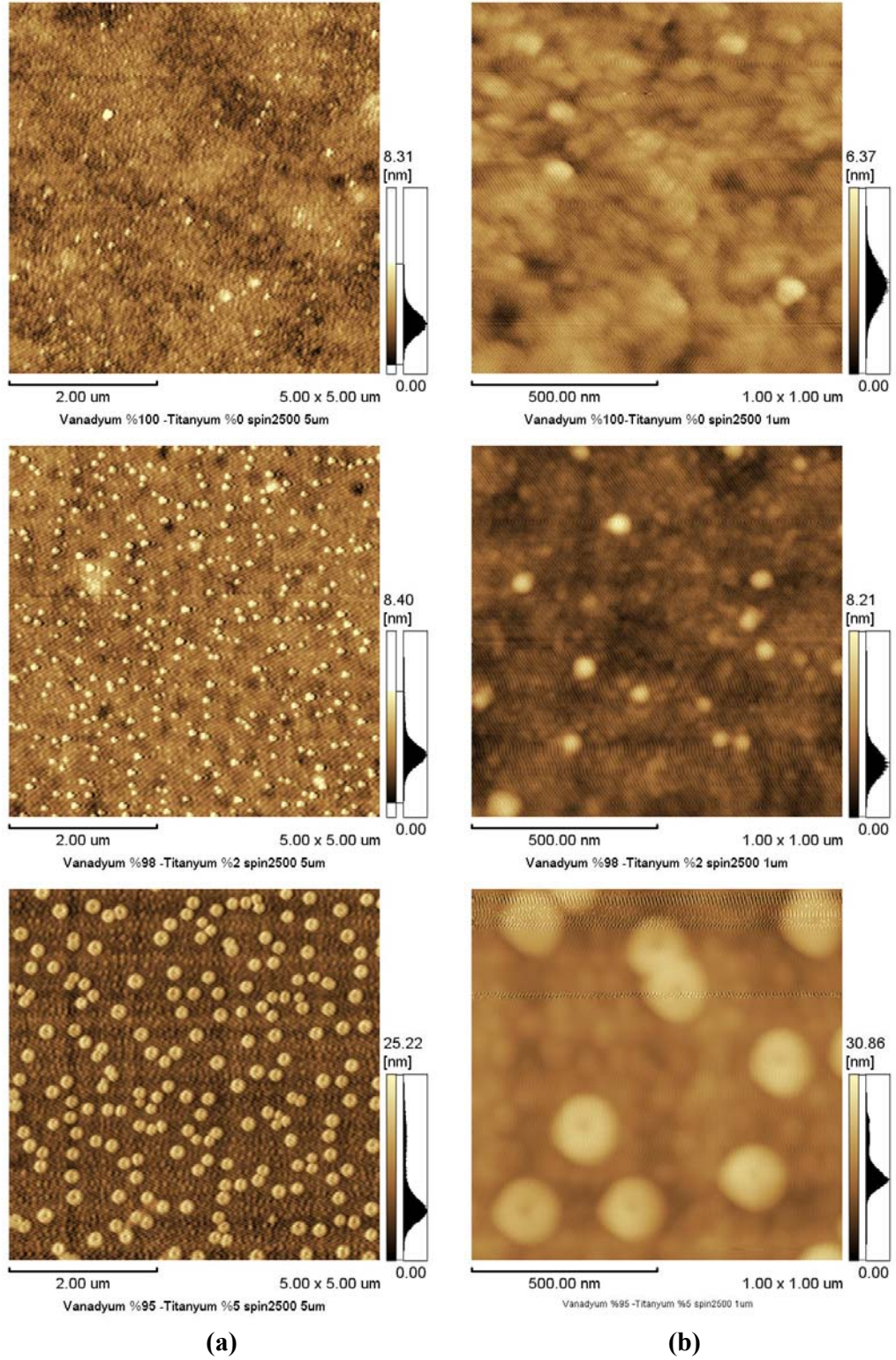


Şekil 6.26: 100 °C de ısıtılmış (a) saf zirkonyum oksit ve (b) saf vanadyum oksit filmlerinin SEM görüntüleri

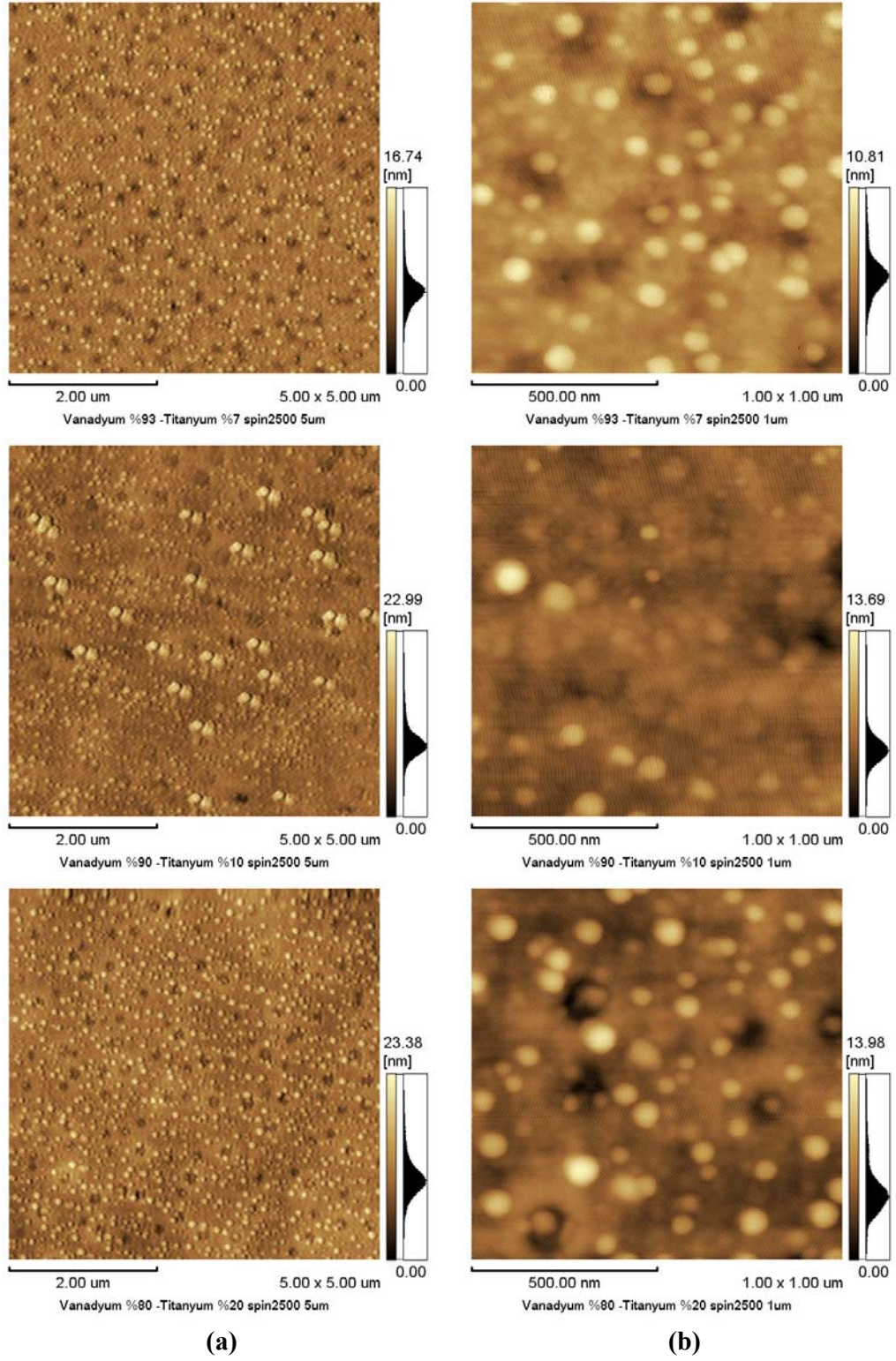


Şekil 6.27: (a) 100 °C ve (b) 400 °C de ısıtılmış vanadyum oksit ince filmlerinin SEM görüntüleri

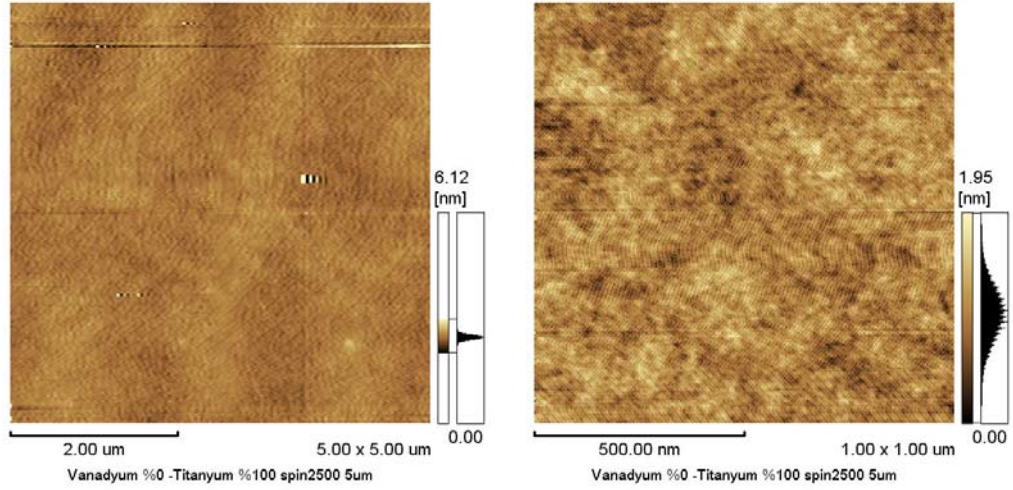
Şekil 6.29' da isopropil alkol katkılı sol ile hazırlanmış katkısız TiO_2 ince filmlerinin AFM görüntüleri verilmiştir. 5µm ve 1 µm lik görüntüler, tüm yüzey hakkında fikir yürütülmesi açısından birlikte verilmiştir. Bu filmler oldukça düzgün bir yüzey yapısına sahiptir ve optik olarak yüksek geçirgenliğe sahiptirler.



Şekil 6.28: Sırası ile %0, %2, %5, %7, %10 ve %20 TiO_2 katkıli V_2O_5 filmlerinin AFM görüntüleri. a) $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, b) $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ boyutundaki görüntüleri



Şekil 6.28: Devamı



Şekil 6.29: TiO₂ filmlerinin AFM görüntüleri (a) 5µm x 5µm, ve (b) 1µm x 1µm boyutundaki görüntüleri

Şekil 6.29'daki AFM resimlerinde saf titanyum ince filmlerinin yüzey yapısı görülmektedir. Bu filmler oldukça pürüzsüz yüzey yapısına sahiptirler. İki farklı büyütme için verilen AFM resimlerinde yakın ölçekte bile sol-jel ile kaplanan titanyum oksit ince filmlerin kusursuz yüzey yapısına sahip olduğu görülmektedir.

6.4.3 Sonuçlar

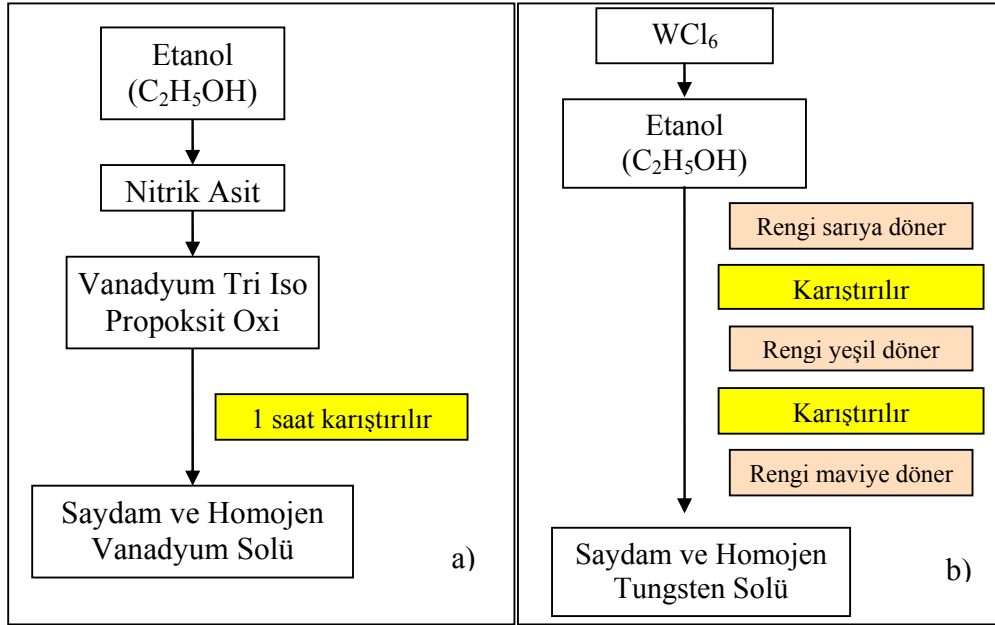
- Titanyum katkısı ile tanecikli yapının tanecik yoğunluğu artmıştır. Tanecik boyutu incelenen aralık içerisinde en büyük olarak %5 titanyum katkısında ortalama 180nm olarak ölçülmüştür.
- %10 V₂O₅ katkılı TiO₂ filmler, saf ve %20 V₂O₅ katkılı TiO₂ filmlere göre daha yüksek kırma indisine sahiptir. Kırma indisleri tüm bu filmler için ısıtım işlem sıcaklığıyla artmaktadır.
- %20 V₂O₅ katkısı ile TiO₂ filmlerde daha pürüzlü yüzey elde edilebilir.
- V₂O₅ filmlerdeki ZrO₂ katkısı yansıtma spektrumu piklerini daha düşük dalgalı boylarına kaydırır.
- 500°C de 1 saat ısıtım işlem gören V₂O₅ ve 10% ZrO₂ katkılı V₂O₅ filmleri, artan dalgalı boyu ile kademeli olarak artan bir geçirgenlik spektrumu gösterirler.
- V₂O₅ filmlerdeki ZrO₂ katkı miktarını ve ısıtım işlem sıcaklığını ayarlayarak istenilen yüzey yapısına ve özelliklere sahip ince filmler elde edilebilir.

6.5 Vanadyum Oksit katkılı Tungsten Oksit İnce Filmlerinin Özellikleri

Vanadyum oksit ve tungsten oksit opto-elektronikte kullanılan çok önemli iki malzemedir. Güneş pillerinde ve elektrokromizmde, renkli hafıza elemanlarında ve elektronik bilgi ekranlarında kullanılmaktadır. Vanadyum oksit optik anahtarlama devrelerinde, gaz ve nem sensörlerinde, elektrot olarak Lityum pillerinde kullanılmaktadır. Tungsten oksit benzer şekilde gösterge panolarında anahtarlanabilir aynalarda, enerji tasarrufu sağlayan akıllı camlarda, otomobil aynalarında, güneş gözlüklerinde, düşük gerilim varistörlerinde, gaz ve nem sensörlerinde ve benzeri birçok uygulamada kullanılmaktadır. Amorf ve kristal saydam ince filmleri tersinir elektrokromik renklenme özelliği gösteren bu malzemeler üzerine araştırmalar sürmektedir.

6.5.1 Tungsten katkılı filmlerin hazırlanması

Bu bölümde sol jel yöntemi ile hazırlanan vanadyum katkılı tungsten oksit filmler incelenmiştir. Şekil 6.30'da filmlerin hazırlanmasında kullanılan solların reçeteleri görülmektedir.



Şekil 6.30: Solların hazırlanması. a) vanadyum Solunun akış diyagramı, b) Tungsten solunun akış diyagramı

Tungsten oksit solunu hazırlamak için 1 gram WCl₆ (Aldrich) Etanol içerisinde karıştırılarak çözülür. Karıştırmaya devam edilen solun rengi sırasıyla sarıya, yeşile

ve nihayetinde maviye döner. Tungsten Klorür (WCl_6) tungsten oksit'e indirgenmiştir. Asidik mavi sol biraz daha karıştırıldıktan sonra kullanılmaya hazır hale gelir. Sol neme çok duyarlıdır.

Tungsten solüne vanadyum katkılanması, solun dayanıklılığını ve kaplama kalitesini arttırmaktadır. Yüksek vanadyum solu katkılarında solun rengi beklendiği gibi daha sarıya yakın olmaktadır.

Vanadyum katkısı, hazırlanan tungsten ince filmlerin dayanıklılığını, yük dengesini ve saydamlığını arttırmaktadır. İnce filmler, daldırarak kaplama yöntemi ile 107mm/s'de ve döndürerek kaplama yöntemi ile 3000 dev/dk 'da Corning cam ve ITO taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Kaplama kalınlığını arttırmak için birkaç katman kaplanan ince filmler her bir katman kaplamadan sonra 100 °C de 30 dakika kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

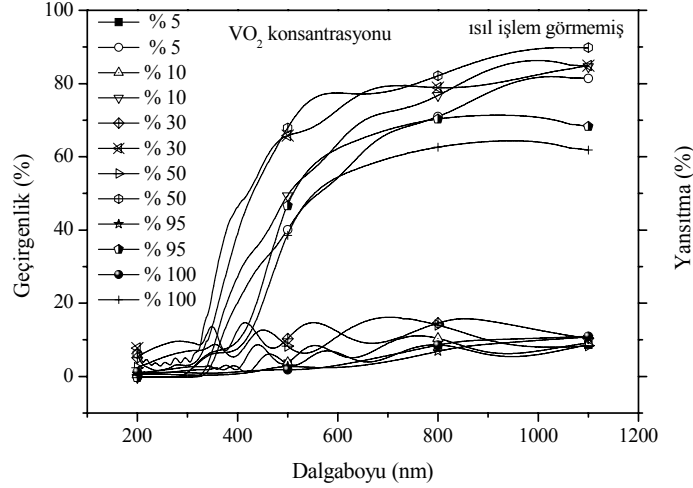
6.5.2 Analizler

Hazırlanan filmlerin yüzey morfolojisini görmek için JOEL JSM-840 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. İletken olmayan filmlerin statik yüklenmesini önlemek için SEM ölçümleri öncesi yüzeyleri çok ince iletken karbon veya altın tabakası ile kaplanmaktadır.

Optik ölçümler Perkin Emler (λ -2) Spektrometresi ile 200-1100 nm dalga boyu arasında ışının dik gelişi altında alınmıştır. Elektrokimyasal ölçümler EG&G Princeton Applied Research, 273 Model bir cihaz ile alınmıştır. Elektrokromik ölçümler propilen karbonat içerisinde çözülmüş 1M $LiClO_4$ içerisinde ve 0,1 M H_2SO_4 içerisinde olmak üzere 10 mV/s ile 100 mV/s tarama hızları arasında iki elektrolit içerisinde de alınmıştır. İnce Filmler çalışan elektrotu (WE), platin tel karşıt elektrotu (CE) ve calomel ise referans elektrotu (RE) oluşturmaktadır. WE olarak kullanılan filmlerimizin elektrot yüzeyi yaklaşık 2.5cm X 2cm 'dir.

6.5.2.1 Optik özellikler

Elektrokromik camlarda kullanılan bu malzemelerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri Şekil 6.31'de gösterilmiştir. Kaplanan çok katmanlı vanadyum katkılı tungsten oksit filmlerde interferans etkisi görülmemektedir.

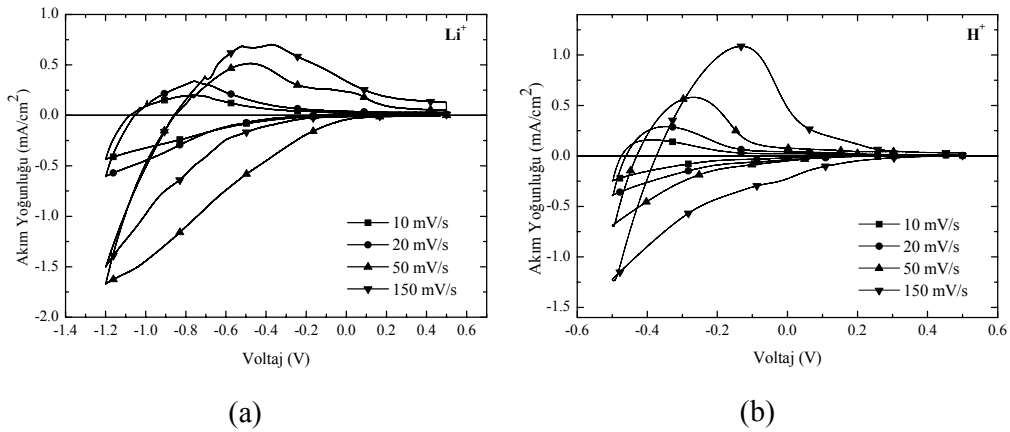


Şekil 6.31: %5 -%100 katkı konsantrasyonlu sollar ile 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanmış filmlerin geçirgenlik ve yansıtma grafikleri

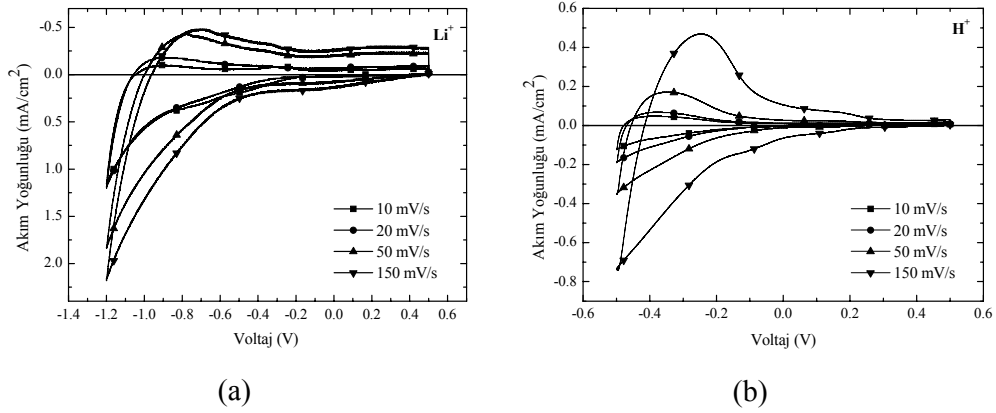
6.5.2.2 Elektrokimyasal özellikler

Şekil 6.32 ve Şekil 6.33'da sırası ile %70 ve %50 tungsten katkılı vanadyum oksit solu ile 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanan ve ısıl işleme tabi tutulmayan ince filmlerin çevrimli voltametre ölçümleri verilmiştir.

Çevrimli voltametre ölçümleri farklı tarama hızları için 1M LiClO₄/PC ve 1M H₂SO₄ elektrolitleri içerisinde alınmıştır. %30 katkılı filmleri için H⁺ iyonları verimli sonuçlar vermiştir. Proton giriş çıkışında filmlerin kinetiği artmaktadır. Li⁺ giriş çıkışı ile renklenen filmlere göre daha iyi sonuç göstermektedirler.



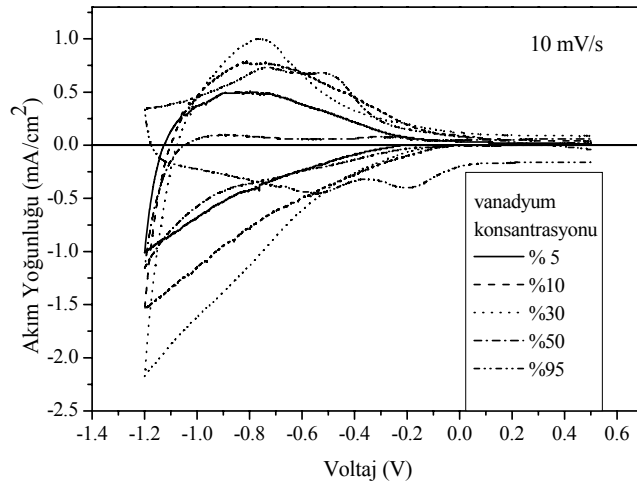
Şekil 6.32: %30 V: %70 W filmlerin a) 1M LiClO₄/PC ve b) 1M H₂SO₄ elektrolitleri içerisinde alınmış farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri



Şekil 6.33: %50 V: %50 W filmlerin a) 1M LiClO₄/PC ve b) 1M H₂SO₄ elektrolitleri içerisinde alınmış farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri

Şekil 6.34'te farklı katkı konsantrasyonları için 10 mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri verilmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme akımları katkı oranlarına oldukça bağlıdır. Akım yoğunluğu %30 katkılara kadar artmakta, daha yüksek katkı oranları için ise bu değer azalmıştır.

EC kaplama çevrim sırasında katodik potansiyelde koyu maviye anodik potansiyelde ise açık sarı renk almaktadır. Çevrimlerde bir maksimum ve bir minimum görülmektedir. Bu bir maksimum ve bir minimum Li⁺ iyonları için tek renklenme sitesi olduğunu göstermektedir. En verimli CV çevrimleri %70 tungsten oksit katkılı vanadyum oksit ince filmler için kaydedilmiştir.



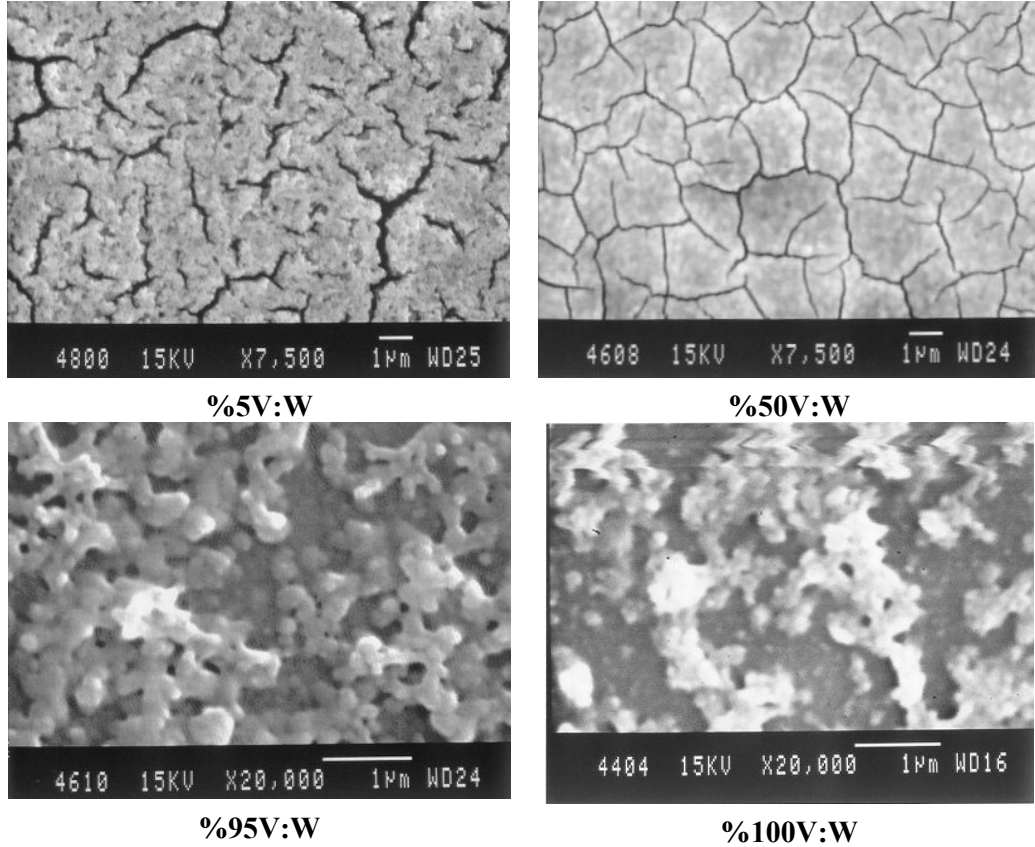
Şekil 6.34: %5 -%100 katkı konsantrasyonlu sollar ile 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanmış filmlerin 1M LiClO₄/PC elektroliti içerisinde 10mV/s tarama hızında alınmış CV eğrileri

6.5.2.3 Yapısal özellikler

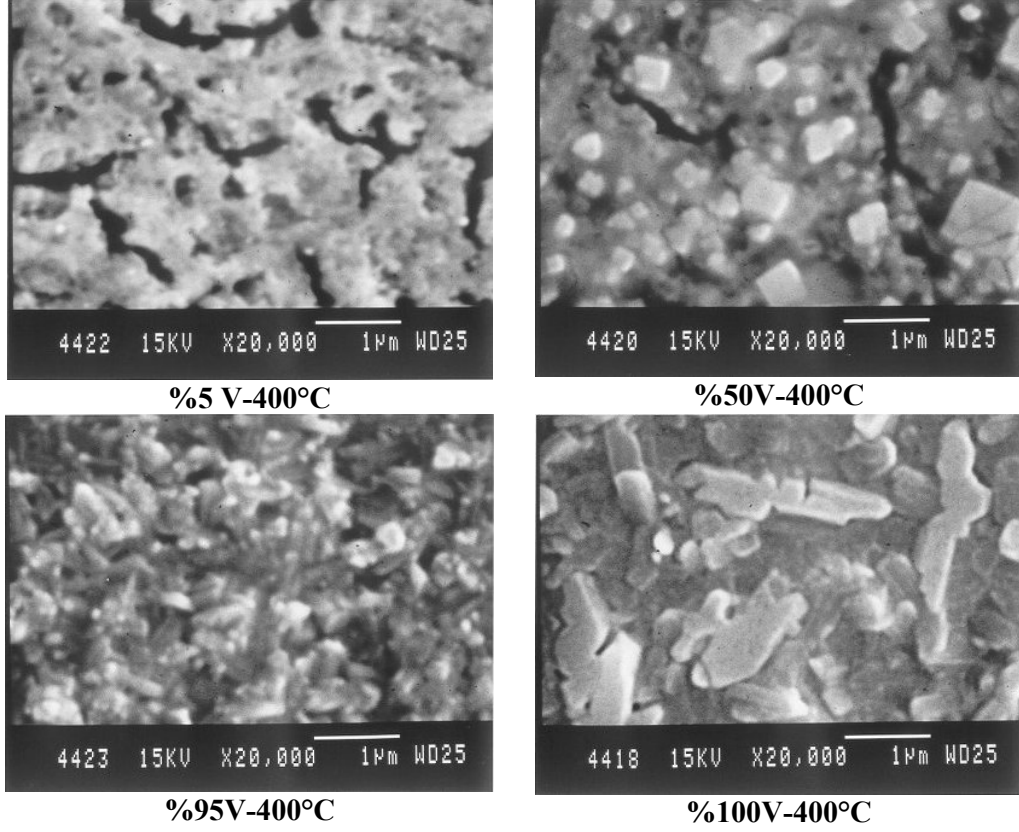
Şekil 6.35'te %5, %50, %95 ve %100 katkı konsantrasyonlu sollarle 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanmış vanadyum katkılı tungsten oksit ince filmlerinin SEM resimleri görünmektedir.

Katkı miktarının %5 den %30 'a artırılması ile çatlakların daralmasını ve filmin daha iyi oluşmasını sağladığı görülmektedir. Katkı miktarı %50 ye yükseltildiğinde ise film yüzeyi bölgeci yapı halini almaktadır. Daha yüksek katkı konsantrasyonlarında ise çatlaklı yapı tamamen kaybolmakta, film yüzeyi daha homojen olmaktadır.

Şekil 6.36'da 400°C de 1 saat ısıl işlem görmüş %5, %50, %95 ve %100 katkı konsantrasyonlu sollarle 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanmış vanadyum katkılı tungsten oksit ince filmlerinin SEM resimleri görünmektedir. Vanadyum katkısı ile tanecikli yapının arttığı görülmekle birlikte %95 vanadyum katkılı filmler nispeten daha düz bir yüzeye sahiptirler



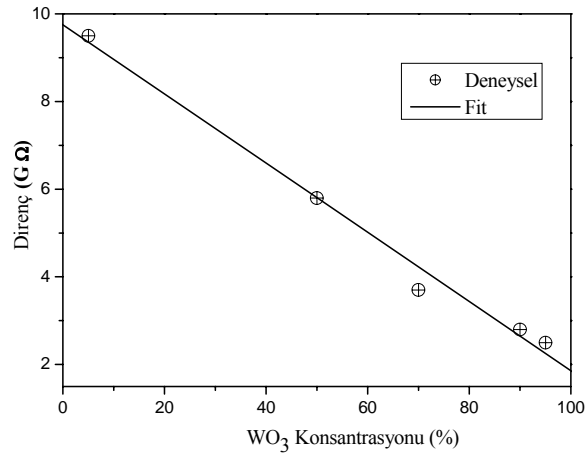
Şekil 6.35: %5, %50, %95 ve %100 katkı konsantrasyonlu sollarle 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanmış vanadyum katkılı tungsten oksit ince filmlerinin SEM görüntüleri



Şekil 6.36: %5, %50, %95 ve %100 katkı konsantrasyonlu sollarle 3000 dev/dak döndürme hızında kaplanmış ve 400°C de 1 saat ısıt işlem görmüş ince filmlerin SEM görüntüleri

6.5.2.4 Filmlerin DC iletkenliği

Hazırlanan katkılı filmlerin DC direnç ölçümleri oda sıcaklığında 4 nokta iletkenlik ölçümü tekniği ile yapılmıştır.



Şekil 6.37: V:W filmlerinin DC dirençlerinin katkı konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 6.37’de tungsten oksit katkıli vanadyum oksit ince filmlerinin katkı konsantrasyonu ile DC iletkenliklerinin değişimi gösterilmiştir. Katkı konsantrasyonunun değiştirilmesi ile filmlerin DC iletkenlikleri yaklaşık 3-4 kata kadar değiştirilebilmektedir.

6.5.3 Sonuçlar

- Hazırlanan katkıli ince filmlerinin optik yapısal ve elektrokromik özellikleri katkı oranları ile kolayca değiştirilebilmektedir.
- %5 ile %100 gibi geniş bir katkı oranı aralığında yapılan bu çalışmada %30 Vanadyum katkıli filmlerin özelliklerinin daha üstün olduğu belirlenmiştir. Bu filmlerin CV ölçümleri yük tutma oranlarını yüksek olduğu göstermiştir.
- Artan vanadyum konsantrasyonunu film yüzeyinin daha düzgün olmasını sağlamıştır
- Artan vanadyum konsantrasyonunu kristalleşme sıcaklığını yükseltmektedir.
- DC yüzey direnci vanadyum katkısı ile artmaktadır

7. GENEL SONUÇLAR

Elektrokromik cihazların temelini oluşturan Elektrokromik tabaka malzemesi olarak kullanılacak vanadyum ve katkılı vanadyum oksit ince filmlerinin karakterizasyonu yapılmıştır.

Sol-jel daldırma ve döndürme yöntemleri ile hazırlanan filmler, kaplama şartları, katkı oranı ve ısı işlem sıcaklığı gibi parametrele bağlı olarak optik yapısal ve elektrokimyasal açıdan incelenmiştir.

Görsel uygulamalarda geçirgenlik ve absorpsiyon daha önemliken renklenme ve batarya elemanı gibi uygulamalarda yük tutma kabiliyeti aranmaktadır.

Ta₂O₅ katkısı

- Ta₂O₅ katkısı ile V₂O₅ filmlerinin yük tutma kapasiteleri artırıldı. En iyi değer %10 Ta₂O₅ katkısı ile sağlandı
- EC cihazların ömrü açısından film içerisinde artık yük kalmaması önemli bir bulgudur.
- Geçirgenlik farkı %5 Ta₂O₅ katkı filmlerde saf V₂O₅ filmlerine göre artmıştır.
- Li⁺ iyonları Ta₂O₅ katkısının artması ile daha hızlı difüze olmuşlardır.
- Bunun sebebi yapının Ta₂O₅ katkısı ile değişmesine bağlanabilir.

ZrO₂ katkısı

- 500 °C de ısı işlem gören ZrO₂ katkılı filmlerde , %20ve %30 ZrO₂ katkısı optik geçirgenliğini önemli ölçüde arttırmıştır.
- ZrO₂ katkısı optik geçirgenliği artırması sebebi ile tercih edilebilir.

WO₃ katkısı

- %50 WO₃ konsantrasyonunda en yüksek optik geçirgenlik elde edilmiştir.
- %70 WO₃ katkısında en büyük yük yoğunluğu elde edilmektedir.

- Li^+ ve H^+ iyon kıyaslandığında H^+ iyonu için yük yoğunluğunun daha iyi olduğu görülmüştür.
- Tungsten katkılı vanadyum oksit filmler, tungsten katkısı ile doğrusal azalma gösteren bir yüzey direncine sahiptir. Elektronik uygulamalar için non lineerlik zorlu çözümler gerektiren problemlere yol açmaktadır. Dolayısıyla bu tür uygulamalarda tercih edilebilirler.

TiO₂ katkısı

- %10 V₂O₅ katkılı TiO₂ filmler hazırlanıp ısıtılarak istenilen yüksek kırma indisine sahip filmler elde edilebilir. V₂O₅ katkılı TiO₂ filmler kırma indisleri ısıtılma sıcaklığı ile artmaktadır
- TiO₂ ile V₂O₅ katkılı EC açıdan önem taşıyan pürüzlü filmler elde edilebilir. Katkı oranı ile bu pürüzlülük kolaylıkla kontrol edilebilir

KAYNAKLAR

- [1] **Chopra K. L.**, 1969, Thin Film Phenomenon, Robert E. Krieger Pub. Company, Malabar, Florida
- [2] **Vicente G. San, Morales A., Guterrez M. T.**, 2001, Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coatings for silicon. *Thin Solid Films*, **391**, 133
- [3] **Vicente G. San, Morales A., Guterrez M. T.**, 2002, Sol-gel TiO₂ antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells. *Thin Solid Films*, **403-404**, 335-338
- [4] **Granqvist C.G.**, 1994, Electrochromic oxides: A unified view . *Solid States Ionics*, **70-71**, 678-685
- [5] **Millet M., Farcy J., Peirera-Ramos J. P., Sabbar E. M., De Ray M. B., Besse J. P.**, 1998, A new hydrated sodium vanadium bronze as Li insertion compound. *Solid States Ionics*, **112**, 319-327
- [6] **Gregoire G., Souban P., Farcy J., Peirera-Ramos J. P., Badot J. C., Baffiar N.**, 1999, Electrochemical lithium insertion in the hexagonal cesium vanadium bronze Cs_{0.35}V₂O₅. *J. Power Sources*, **81-82**, 612-615
- [7] **Inubishi A., Masuda S., Okuto M., Matsumoto A., Sadamura H., Suzuki K.**, 1987, High Tech Seramics, Elsevier, Amsterdam
- [8] **Capone S., Rella R., Siciliano P.*, Vasanelli L.**, 1999, A comparison between V₂O₅ and WO₃ thin films as sensitive elements for NO detection. *Thin Solid Films*, **350**, 264-268
- [9] **Tong M., Dai G., Gao D.**, 2001, WO₃ thin film sensor prepared by sol-gel technique and its low-temperature sensing properties to trimethylamine. *Materials Chemistry and Physics*, **69**, 176-179
- [10] **H. J. Byker**, 2006. Effect of tetramethylthiuramdisulfide on the cationic polymerization of cyclohexeneoxide, 7th International Meeting on Electrochromism, Istanbul, TURKEY, September 2-7.

- [11] **Bange, K.**, 1999, Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings. *Solar Energy Material and Solar Cells*, **58**, 1-131.
- [12] **Baucke, F. G. K., Bange, K., Gambke, T.**, 1988, Reflecting electrochromic devices. *Displays*, **10**, 179.
- [13] **Selkowitz, S. E., Lampert, C. M., in: Lampert, C. M., Granqvist, C. G.(Eds.)**, 1990, Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for transmittance Control, **vol. 54**, SPIE Opt. Eng. Press, Washington,
- [14] **Cogan S. F., Nguyen N. M., Perrotti J. S. ve Rauh R. D.**, 1989, *J. Appl. Physics*, **66(3)**, 1333
- [15] **S.K Deb.**, 1973, Optical and photoelectric properties and color centers in thin films of tungsten oxide. *Philos. Magazine*, **27**, 801.
- [16] **Stefanovich G. , Pergament A. ve Stefanovich D.**, 2000, Electrical switching and Mott transition in VO₂. *Journal of Physics: Condens. Matter*, **12**, 8837-8845
- [17] **Golan G., Axelevitch A., Sigalov B., Gorenstein B.**, 2002, Metal–insulator phase transition in vanadium oxides films. *Microelectronics Journal*, **34**, 255-258
- [18] **Chang Y. J., Koo C.H., Yang J.S., Kim Y.S., Kim D.H., Lee J.S., Noh T.W., Kim H, Chae B.G.**, 2002, Phase coexistence in the metal–insulator transition of a VO₂ thin film. *Thin Solid Films*, **486**, 46-49
- [19] **Granqvist, C. G.**, 1995. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, New York.
- [20] **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 Film*, **446**, 287-295
- [21] **Aita R.J., Lui Y.L., Kao M. L., ve Hansen S.D.**, 1986, Optical Behavior of Sputter -Deposited Vanadium Pentoxide. *Journal of Applied Physics*, **60(2)**, 749

- [22] **Park H.K., Smyrl W.H. ve Ward M.D.**, 1995, V₂O₅ Xerogel Films as Intercalation Hosts for Lithium. *Journal of Electrochem. Society*, **142**, 1068
- [23] **West K., Zachau- Christiansen B., Jacobsen T., ve Skaarup S.**, 1995, Lithium insertion into vanadium pentoxide bronzes. *Solid States Ionics*, **76**, 1068
- [24] **Nadkarni G.S. ve Shirodkar V.S.**, Experiment and theory for switching in Al/V₂O₅/Al devices. 1983, *Thin Solid Films*, **105**, 115-129
- [25] **Hirashima H., Michihisa I. and Yoshida T.**, 1986, Memory switching of V₂O₅-TeO₂ glasses. *Journal of Non-Cryst. Solids*, **86**, 327-225
- [26] **Rajendra Kumar R.T., Karunagaran B., Senthil Kumar V., Jeyachandran Y.L., Mangalaraj D., Narayandass Sa. K.**, 2003, Structural properties of V₂O₅ thin films prepared by vacuum evaporation. *Material Science in Semiconductor Processing*, **6**, 543-546
- [27] **Hanlon T.J., Walker R.E., Coath J.A., Richhardson M.A.**, 2002, Comparison between vanadium dioxide coatings on glass produced by sputtering, alkoxide and aqueous sol-gel methods. *Thin Solid Films*, **405**, 234-237
- [28] **Liu P., Lee S.-H., Tracy E., Turner J. A., Pitts J.R., Deb S.K.**, 2003, Electrochromic and chemochromic performance of mesoporous thin-film vanadium oxide. *Solid State Ionics*, **165**, 223-228
- [29] **Lu S., Hou L., Gan F.**, 1999, Surface analysis and phase transition of gel-derived VO₂ thin films. *Thin Solid Films*, **353**, 40-44
- [30] **Dultsev F.N., Vasilieva L.L., MAroshina S.M., Pokrovsky L.D.**, 2006, Structural and optical properties of vanadium pentoxide sol-gel films. *Thin Solid Films*, **510**, 255-259
- [31] **Beyer , L.**, 1993. Grundkurs Anorganische Chemie, Barth Verlag, Leipzig.
- [32] **Cotton, F. A.**, 1988. Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, New York.
- [33] **Yeh , P.**, 1988. Optical Waves in Layered Media, John Wiley & Sons, USA

- [34] **Heavens, O.S.**, 1991. *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, New York
- [35] **Maissel L. I.**, 1983. *An Introduction to Thin Films*, Gordon and Breach Science Publishers, New York
- [36] **Avellaneda C.O.**, 2007, Electrochromic performance of sol–gel deposited $V_2O_5:Ta$ films. *Materials Science and Engineering B*, **138**, 118-122
- [37] **Avellaneda C.O., Bulhoes L.O.S.**, 2006, Optical and electrochemical properties of $V_2O_5:Ta$ Sol–Gel thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 444-451
- [38] **Turhan I.**, 2000, TiO_2 ve Katkılı TiO_2 İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [39] **Zayim E. O.**, 2002, WO_3 ve Katkılı WO_3 İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : İbrahim Türhan

Doğum Yeri ve Tarihi : Bayrampaşa / İstanbul, 1970

Adres : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Lisans Üniversite : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Müh. Bölümü



1970'te Bayrampaşa'da doğdu. İlköğrenimini Almanya'da Hardenberger Hauptschule Velbert Neviges okulunda, orta öğrenimini Eskişehir Tepebaşı Ortaokulu'nda tamamladı. Eskişehir Atatürk Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi Elektrik Bölümünü' de bir yıl okuduktan sonra, Eskişehir Yunus Emre Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi Elektronik Bölümüne geçiş yaptı. 1989 yılında bu okuldan mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 1995 yılında bu bölümden mezun oldu. Fizik Mühendisliği programının yüksek lisans sınavını derece ile kazandı. 1995-1996 yılları arasında İTÜ Yabancı Diller Bölümü'nde bir yıl süre ile İngilizce hazırlık okuduktan sonra başladığı yüksek lisans eğitimini , 2000 yılında tamamlamıştır. Şubat 1997 tarihinden itibaren Fizik Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Yayın Listesi:

- E. Ozkan Zayim, I. Turhan, F. Z. Tepehan, and N. Ozer**, 2008, Sol-gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications. Solar Energy Materials and Solar Cells, **92**, Issue 2, 164-169
- I. Turhan, F. Z. Tepehan, and G. G. Tepehan**, 2005, Effect of V₂O₅ content on the optical, structural and electrochromic properties of TiO₂ and ZrO₂ thin films. Journal of Materials Science, **40**, Number 6, 1359 – 1362
- S. Yildirim, K. Ulutas, D. Deger, E. Ozkan Zayim, and I. Turhan**, 2005, Dielectric properties of sol-gel derived Ta₂O₅ thin films. Vacuum, **77**, 329–33
- I. Turhan, E. Ozkan Zayim, F. Z. Tepehan, and G. G. Tepehan**, 2004, Sol-gel made zirconium mixed vanadium oxide films. EURO CERAMICS VIII, PTS 1-3 Key Engineering Materials, 264-268: 383-386 Part 1-3
- E. Ozkan Zayim, I. Turhan, F. Z. Tepehan, and G. G. Tepehan**, 2004, The structural and optical properties of tungsten oxide films and doped tungsten oxide films with transition metal oxide. EURO CERAMICS VIII, PTS 1-3 Key Engineering Materials, 264-268: 597-600 Part 1-3
- E. Ozkan Zayim, I. Turhan, F. Z. Tepehan**, 2003, Sol-Gel Made Tantalum Oxide Doped Tungsten Oxide Films. Electrochemical Society Proceeding, **17**, 40-48